29. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

29.0. Prerequisiti: Statica dei Fluidi

Si ricorda che durante il primo anno di corso si è trattata la Statica dei Fluidi, è quindi ora necessario recuperare la definizione di pressione e le unità di misura di tale grandezza fisica, così come le leggi di Pascal e Stevin, l'esperimento di Torricelli e la spinta di Archimede.

29.1. Legge di Boyle-Mariotte

Fig. 29.1. Cilindro e pistone usati per studiare la relazione fra volume e pressione di un gas. Il volume si legge sulla scala tarata applicata sulla superficie esterna del tubo di vetro.

La pressione di un gas in un recipiente chiuso può essere modificata in tre diversi modi: variando il volume, variando la massa oppure variando la temperatura. Esaminiamo dapprima la relazione che intercorre tra la pressione e il volume del gas, quando si mantengono costanti la massa e la temperatura.

L'apparecchio usato è illustrato nella Fig. 29.1. Se si aumenta il numero dei mattoni sulla piattaforma fissata sopra il pistone, il gas contenuto nel cilindro viene compresso e il suo volume diminuisce. Se si aggiunge un mattone di 2.00 kg sul pistone, il cilindro si abbassa raggiungendo una nuova posizione di equilibrio. Dato che l'attrito è piccolo e può essere trascurato, il cilindro sarà in quiete se la forza esercitata dal gas è uguale e opposta alla forza che viene esercitata su di esso dall'alto. Questa forza è costituita dal peso del pistone, dal peso della colonna d'aria sopra il pistone e dal peso dei mattoni. La piattaforma del pistone ha un'area di 4.39×10^{-4} m^2 e quindi l'aggiunta di 2.00 kg fa aumentare la pressione del gas di:

$$\Delta p = \frac{2.00\ \text{kg}\times 9.8\ \text{N/kg}}{4.39\times10^{-4}\ \text{m}^2} = 4.47\times10^4\ \text{Pa} \qquad [29.1]$$

È stata eseguita una serie di misurazioni con tre gas diversi aventi, con il pistone privo di carico, lo stesso volume iniziale [(*)]. I dati ottenuti sono elencati nella Tabella 29.1 e sono rappresentati graficamente nella Fig. 29.2. Sull'asse orizzontale è stata rappresentata la pressione esercitata dai mattoni e dalla piattaforma del pistone. I risultati sono piuttosto sorprendenti: i punti relativi a tutti e tre i gas giacciono sulla stessa curva. Questa curva corrisponde a una relazione matematica semplice? Non è facile rispondere con la sola osservazione della curva, ma un grafico dell'inverso del volume, $1/V$, in funzione della pressione esercitata dai mattoni e dalla piattaforma del pistone fornisce la risposta; si ottiene infatti una retta che interseca l'asse verticale in un punto con ordinata positiva e, estrapolando i dati, l'asse orizzontale in un punto con ascissa negativa (Fig. 29.3).

Il fatto che si ottenga una retta indica che tra la pressione e l'inverso del volume esiste una relazione lineare; la retta non passa per l'origine, ma è facile spiegare perché. Anche l'aria che circonda l'apparecchio, e cioè l'atmosfera, esercita una forza sul pistone che si somma alla forza esercitata sul gas contenuto nel cilindro.

Nella figura Fig. 29.3 il prolungamento tratteggiato della linea interseca l'asse orizzontale nel punto in cui l'inverso del volume è uguale a zero in corrispondenza al valore -1.0×10^5 Pa della pressione, che, con il

(*) Il principio di Avogadro afferma che volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole e quindi lo stesso numero di moli. Se prendiamo una mole di sostanza essa occuperà, allo stato gassoso e a pressione e temperatura determinate, un determinato volume uguale per tutti i gas: il volume molare; ad esempio per un gas in condizioni normali di pressione (1 atm $\cong 1.0\times10^5$ Pa) e temperatura (0 °C o 273 K) il volume molare è di 22.414 litri.

segno cambiato, è il valore della pressione atmosferica nel momento in cui è stato eseguito l'esperimento. Se sommiamo 1.0×10^5 Pa a ogni valore della pressione, otteniamo i valori della pressione totale *p* riportati nella tabella dei dati e sul grafico.

Tabella 29.1.

Massa (kg)	Pressione (10^5 Pa)	Volume (10^{-5} m^3)	1/Volume (10^3 m^{-3})
Aria			
2.20	0.49	28.5	3.51
4.22	0.94	21.5	4.64
6.26	1.40	17.4	5.75
8.36	1.86	14.8	6.76
10.40	2.32	12.8	7.81
12.47	2.78	11.1	9.01
Propano			
2.86	0.64	25.5	3.92
4.88	1.07	19.7	5.08
6.82	1.52	16.4	6.10
9.02	2.01	14.0	7.14
11.06	2.47	12.1	8.26
13.13	2.93	10.8	9.26
Biossido di carbonio			
3.52	0.78	23.5	4.26
5.54	1.24	18.5	5.41
7.58	1.69	15.5	6.45
9.68	2.16	13.3	7.52
11.72	2.61	11.7	8.55
13.79	3.08	10.3	9.71

Le masse elencate nella prima colonna comprendono la massa della piattaforma oltre che la massa dei mattoni. Nel caso dell'aria, siamo partiti con un mattone (2.00 kg) e una piattaforma e un cilindro di massa 0.20 kg, per un totale di 2.20 kg. Nel caso del propano, siamo partiti con un mattone, il pistone e la piattaforma, e una massa aggiuntiva di 0.66 kg; poi abbiamo aggiunto mattoni uno alla volta. Abbiamo fatto lo stesso nel caso dell'anidride carbonica, tranne che siamo partiti con un mattone, il cilindro e la piattaforma, e una massa aggiuntiva di 1.32 kg. Questo procedimento è stato adottato per separare i punti sul diagramma per gas diversi.

Per ottenere il grafico di $1/V$ in funzione di questi valori della pressione, è sufficiente traslare l'asse verticale del grafico della Fig. 29.3 di due unità verso sinistra e stabilire in questo punto il valore zero della pressione. Questo nuovo grafico rivela una proporzionalità diretta fra l'inverso del volume e la pressione totale *p*, e quindi una proporzionalità inversa tra volume e pressione totale. Dunque:

[29.2] $$\frac{1}{V} \propto p\,.$$

Generalmente, questa relazione viene scritta nella forma:

[29.3] $$pV = c$$

dove *c* è una costante.

I dati contenuti nella Tabella 29.1 sono stati ottenuti a temperatura ambiente. I risultati saranno diversi se gli esperimenti vengono eseguiti a una temperatura diversa? Per rispondere a questa domanda, si sono ripetute le misurazioni usando come gas l'aria, con l'apparecchio della Fig. 29.1 prima immerso in una

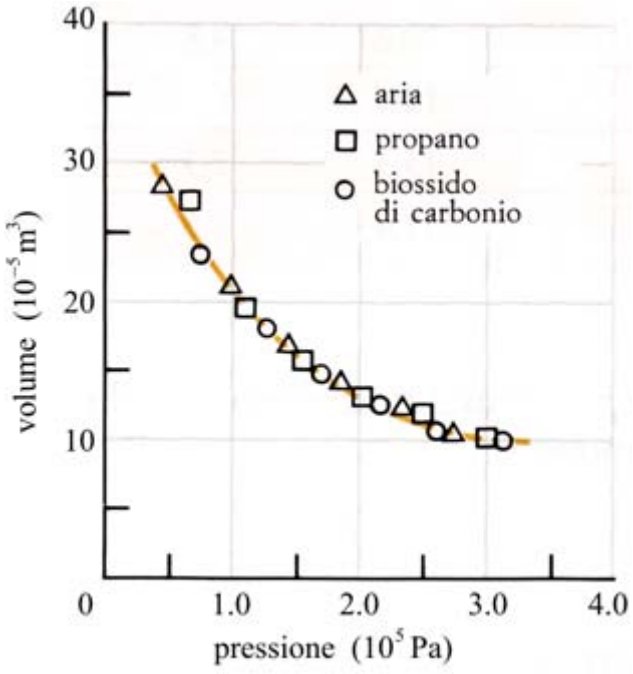


Fig. 29.2. Diagramma dei dati della Tabella 29.1 che rappresenta la relazione tra volume e pressione per tre diversi gas.

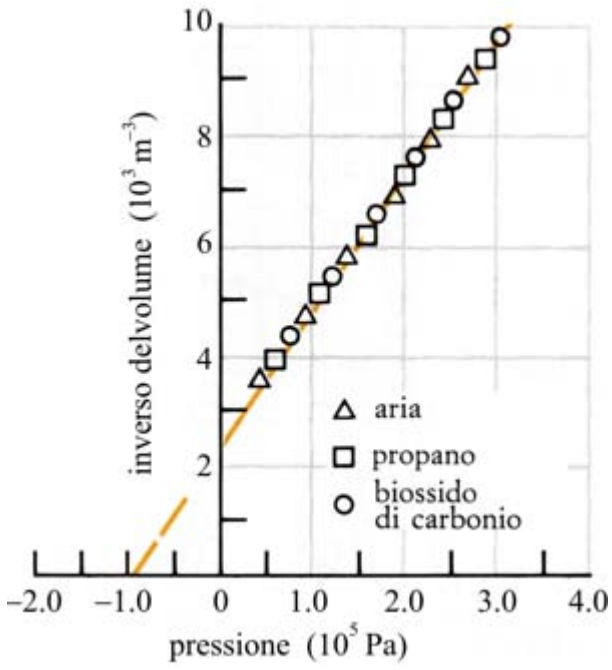


Fig. 29.3. Grafico di 1/*V*, l'inverso del volume, in funzione della pressione.

miscela di ghiaccio e acqua e poi in un becher di acqua in ebollizione. Poiché l'anidride carbonica e il propano si comportano come l'aria a temperatura ambiente, ci attendiamo che lo facciano anche alle altre due temperature. I dati raccolti sono riportati nella Tabella 29.2.

Tabella 29.2.

Pressione	Temperatura = 5°C		Temperatura = 98°C	
(10^5 Pa)	V (cm^3)	1/V (10^4 m^{-3})	V (cm^3)	1/V (10^4 m^{-3})
0.03	20.6	4.9	27.5	3.6
0.41	15.0	6.7	20.8	4.8
0.79	11.8	8.5	15.9	6.3
1.16	9.8	10.2	13.3	7.5
1.54	8.4	11.9	11.4	8.8

La Fig. 29.4 mostra i grafici tratti da questi dati, rappresentati sugli stessi assi. Come potete notare, entrambe le rette intersecano l'asse delle pressioni in corrispondenza di un valore della pressione di circa -1.0×10^5 Pa. Possiamo quindi scrivere una relazione analoga alla [29.3] per ciascuno dei due valori della temperatura:

[29.4] $$pV = c_1 \quad \text{e} \quad pV = c_2$$

dove p è la pressione totale. Le costanti c_1 e c_2 non sono uguali ma i loro valori dipendono dalla temperatura a cui sono stati ottenuti i dati.

La legge

[29.5] $$pV = cost$$

valida se la temperatura del gas è costante, è stata enunciata dal fisico chimico irlandese Robert Boyle (1627-1691) nel 1661 e, indipendentemente, nel 1676 dal fisico francese Edme Mariotte (1620 circa-1684) e pertanto è detta legge di Boyle-Mariotte.

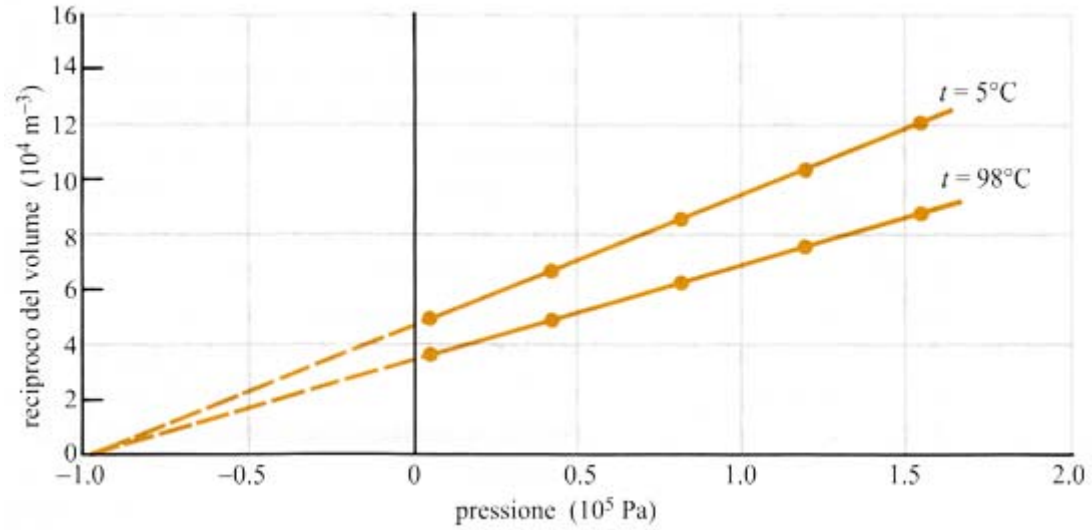


Fig. 29.4. Grafico dei dati della Tabella 29.2 che rappresenta $1/V$ in funzione di p a due differenti temperature.

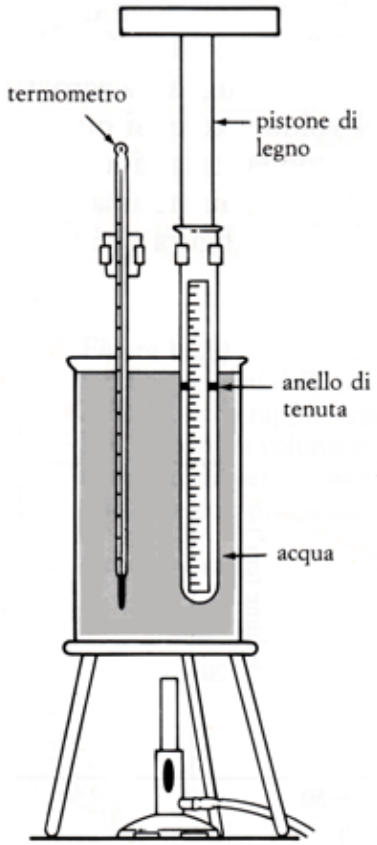
Quesiti

29.1. Nella Fig. 29.2 è rappresentato il grafico di V in funzione di p secondo i dati della Tabella 29.1. Disegnate questo grafico su un foglio; tracciate poi un altro grafico che rappresenti dati analoghi nell'ipotesi che la temperatura sia inferiore alla temperatura ambiente. Giustificate il vostro grafico.

29.2. Per uno dei gas della Tabella 29.1, scegliete due diversi valori del volume. Dimostrate che il rapporto di questi due valori è il reciproco del rapporto tra le pressioni totali corrispondenti. Suggerimento: la pressione atmosferica nel momento in cui è stata eseguita l'esperienza era 1.01×10^5 Pa.

29.3. Un cilindro pieno di gas ha un volume di 100 cm^3 quando la pressione esercitata dal pistone è 1.1×10^5 Pa. Quale sarà il volume del gas racchiuso nel cilindro quando la pressione esercitata dal pistone è aumentata a 2.2×10^5 Pa?

29.4. Con riferimento alla Tabella 29.1, riportare su un unico foglio di carta doppio logaritmica i valori del volume in funzione della pressione per i tre gas.



29.2. Volume e temperatura di un gas

Per studiare la relazione fra la temperatura e il volume di un gas a pressione costante, useremo l'apparecchio illustrato nella Fig. 29.5. Come si può vedere, una provetta è immersa nell'acqua che può essere riscaldata a qualsiasi temperatura compresa fra la temperatura ambiente e la temperatura di ebollizione (100 °C a livello del mare).

La provetta contiene un pistone a tenuta perfetta e con attrito trascurabile, quindi al crescere della temperatura il gas racchiuso nella provetta si espande senza che vari la sua pressione.

Il volume del gas a differenti temperature si può leggere sulla scala applicata sulla provetta. Nella Tabella 29.3 sono riportati i dati relativi a tre diversi gas e il grafico corrispondente è rappresentato nella Fig. 29.6. Come potete vedere, i punti che rappresentano i dati giacciono sulla stessa retta per tutti e tre i gas. Infatti tutti i gas che non sono a una pressione troppo alta si comportano nello stesso modo.

Fig. 29.5. L'apparecchio usato per studiare la relazione fra volume e temperatura di un gas.

Tabella 29.3. Temperature e volumi per tre diversi gas.

Aria		Propano		Biossido di carbonio	
Temperatura (°C)	Volume (cm^3)	Temperatura (°C)	Volume (cm^3)	Temperatura (°C)	Volume (cm^3)
25.1	64.2	25.1	64.2	25.1	64.2
27.4	65.0	30.1	64.6	30.3	65.4
32.7	65.4	35.3	65.8	35.0	66.2
37.9	66.6	40.2	67.0	40.1	67.0
42.9	67.4	45.1	68.2	45.0	68.2
48.1	69.0	50.0	69.0	50.1	69.4
52.3	69.8	54.9	70.2	54.8	70.2
57.6	70.7	60.2	71.4	59.9	71.4
62.3	71.4	65.0	72.6	64.5	72.4
67.1	73.0	70.0	73.4	–	–
72.5	74.2	–	–	–	–

Per trovare la relazione fra temperatura e volume, osserviamo anzitutto che a 0 °C il volume non è zero. In altre parole il volume non è direttamente proporzionale alla temperatura espressa in gradi Celsius, ma, dato che il grafico è una retta, esiste una relazione lineare fra il volume e la temperatura. Se definiamo una nuova scala della temperatura, tra il volume e la temperatura viene a determinarsi una relazione di proporzionalità diretta. Nella Fig. 29.7 abbiamo ridisegnato il grafico della Fig. 29.6 in modo da includere il valore del volume uguale a zero. Come potete vedere, estrapolando la retta fino al volume zero, si ottiene una temperatura molto vicina a –273 °C (–273.15 °C per la precisione). Sostituendo la scala di temperatura Celsius con una scala il cui zero sia a –273.15 °C, otteniamo una relazione di proporzionalità diretta tra volume e temperatura (Fig. 29.8).

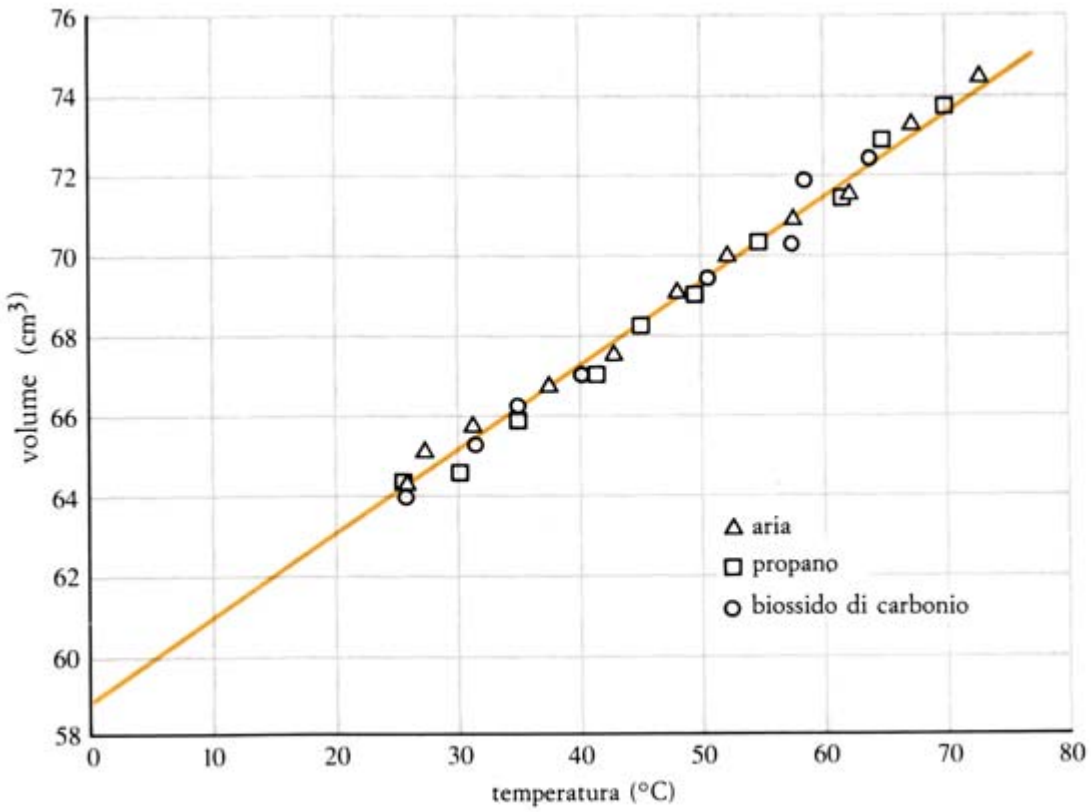


Fig. 29.6. Grafico dei dati della Tabella 29.3 che rappresenta la relazione tra volume e temperatura per tre gas alla stessa pressione.

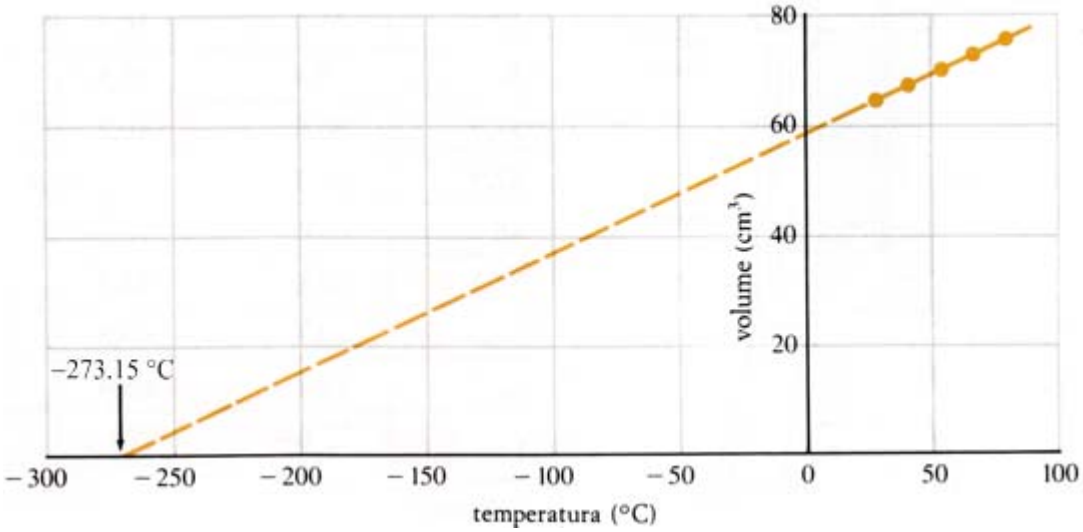


Fig. 29.7. Il segmento rettilineo della Fig. 29.6 estrapolato fino al volume zero.

Nella Fig. 29.8 abbiamo prolungato il segmento rettilineo fino al volume zero per trovare una scala della temperatura che ci dia una proporzionalità diretta tra volume e temperatura. Però, anche se sappiamo che questa proporzionalità diretta è valida nell'intervallo di temperature che abbiamo usato nell'eseguire l'esperimento, non possiamo attenderci che sia valida in prossimità del volume zero. Ecco perché, nella maggior parte dei casi, la temperatura vicina al volume zero sarà molto minore della temperatura a cui il gas condensa trasformandosi in un liquido. Allo stato liquido, il suo volume varia soltanto lievemente, anche con grandi variazioni della temperatura.

Tra le temperature di questa nuova scala termometrica, detta scala Kelvin, e le temperature della scala Celsius esiste una semplice relazione,

[29.6] $$T\ (\text{in K}) = t\ (\text{in °C}) + 273.15\,.$$

È importante notare che le temperature della scala Celsius sono misurate in gradi Celsius (simbolo: °C), mentre le temperature della scala Kelvin sono misurate in kelvin (simbolo: K). Inoltre, una variazione di temperatura di 1 K sulla scala Kelvin è uguale a una variazione di temperatura di 1 °C sulla scala Celsius [(*)].

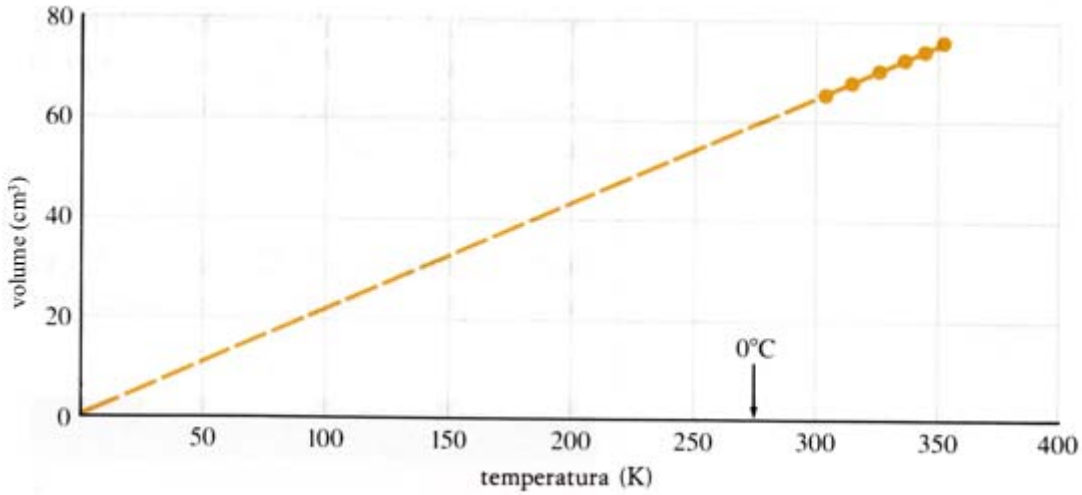


Fig. 29.8. Grafico dei dati della Tabella 29.3 rappresentati nella scala Kelvin.

[(*)] La dizione «grado Kelvin» è stata abolita da tempo (1967 – XIII CGPM) e quindi il simbolo del kelvin non è «°K», bensì «K» senza il simbolo di grado in alto a sinistra. Inoltre la scala Kelvin e la scala Celsius, dividendo in 100 parti uguali l'intervallo tra la temperatura del ghiaccio fondente e la temperatura di ebollizione dell'acqua distillata a pressione atmosferica, assunte come punti fissi della scala termometrica, sono entrambe scale centigrade; è quindi errato ritenere che il termine scala centigrada si riferisca soltanto alla scala Celsius.

A pressione costante, la proporzionalità diretta tra volume e temperatura sulla scala Kelvin si può esprimere nella forma:

[29.7] $V = c'T$

I dati elencati nella Tabella 29.3 e rappresentati graficamente nelle Figg. 29.6, 29.7 e 29.8 sono stati ottenuti tutti con gas a pressione atmosferica. Troveremmo qualche differenza ripetendo i precedenti esperimenti con una pressione notevolmente diversa esercitata sui gas?

Tabella 29.4.

Pressione (Pa)	Temperatura (°C)	Volume (cm^3)
1.03×10^5	5	19.0
	98	25.8
1.43×10^5	5	14.3
	98	19.1

Per rispondere a questa domanda è sufficiente studiare un singolo gas, come l'aria, a una pressione diversa. L'apparecchio usato è simile a quello illustrato nella Fig. 29.5. Il campione di aria racchiuso nel cilindro è immerso completamente nell'acqua. Le misurazioni del volume sono state eseguite a due temperature, 98 °C e 5 °C, e a due pressioni, 1.03×10^5 Pa e 1.43×10^5 Pa. La temperatura più bassa è stata raggiunta immergendo la provetta in una miscela di ghiaccio e acqua. La pressione maggiore è stata ottenuta poggiando un peso sopra il pistone. I dati sono presentati nella Tabella 29.4.

La Fig. 29.9 presenta i grafici di questi dati, rappresentati sugli stessi assi. Entrambi i grafici intersecano l'asse delle temperature in un valore di circa –270 °C, ma i due grafici hanno coefficienti angolari differenti. I grafici rappresentano ancora relazioni di proporzionalità diretta, e quindi si ha:

[29.8] $V = c_1'T$ e $V = c_2'T$

dove T è misurata in kelvin. I valori delle costanti c_1' e c_2' dipendono dalla pressione a cui i dati sono stati raccolti.

Quesiti

29.5. Un gas ha un volume di 1.0 L a 20 °C. A quale temperatura il suo volume sarà 0.5 L, se la pressione rimane invariata?

29.6. 35 cm^3 di un gas sono racchiusi nell'apparecchio della Fig. 29.5 alla pressione atmosferica e a una temperatura di 20 °C. A quale temperatura si deve scaldare il gas per raddoppiarne il volume?

29.7. La risposta al quesito 29.6 sarebbe diversa se il gas fosse racchiuso nell'apparecchio a una pressione più alta di quella atmosferica?

29.8. L'aria contenuta in un pallone ad aria calda viene riscaldata. Il volume del pallone cresce al crescere della temperatura? Che cosa potete dire riguardo alla densità dell'aria nel pallone rispetto alla densità dell'aria circostante?

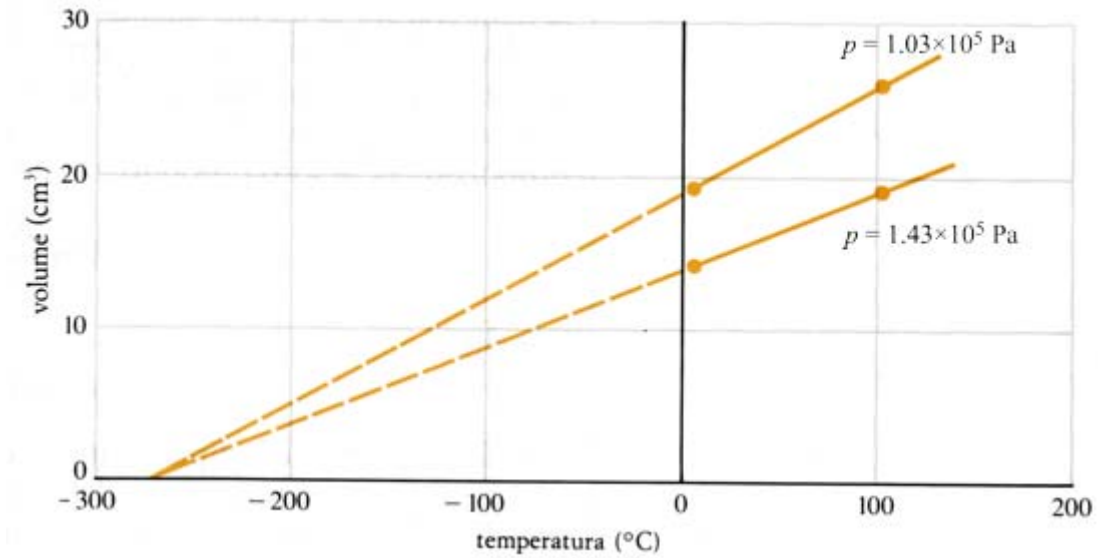


Fig. 29.9. Grafico dei dati della Tabella 29.4 che rappresenta la relazione tra volume e temperatura per un gas a due differenti pressioni.

29.3. L'equazione caratteristica dei gas perfetti e la costante di Boltzmann

Come hai potuto vedere, vi sono due relazioni che descrivono il comportamento dei gas, una è:

[29.9] $$V = \frac{c}{p}$$

che si ottiene dividendo per p entrambi i membri della relazione [29.3] che esprime la legge di Boyle-Mariotte, e l'altra è la [29.7].
La [29.9] mette in relazione il volume e la pressione di un gas quando la temperatura è mantenuta costante La [29.7] mette in relazione il volume e la temperatura di un gas quando invece è mantenuta costante la pressione. Dalle due relazioni si può pertanto dedurre che il volume è direttamente proporzionale sia a T che a $1/p$. Dato che quando una variabile è direttamente proporzionale ad altre due variabili, essa è direttamente proporzionale al loro prodotto, si può scrivere nel nostro caso:

[29.10] $$V = \frac{K}{p}T$$

e anche

[29.11] $$pV = KT$$

dove la costante K è indipendente sia dalla pressione che dal volume.

La [29.11] è una combinazione delle relazioni [29.7] e [29.9], infatti, quando la pressione è mantenuta costante, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura in kelvin, se invece è mantenuta costante la temperatura, il volume è inversamente proporzionale alla pressione.

È importante sapere da cosa dipende il valore della costante K. Per scoprirlo consideriamo due campioni di un gas aventi lo stesso volume e la stessa temperatura, ma supponendo che il secondo campione contenga un numero di molecole pari al doppio di quelle contenute nel primo. È evidente che quando lo stesso volume contiene un numero doppio di molecole, la massa complessiva delle molecole è doppia e quindi, come ci si attende, la pressione nel secondo recipiente sarà il doppio di quella nel primo recipiente. Dunque K deve essere direttamente proporzionale al numero di molecole N presenti nel campione, cioè:

[29.12] $$K = kN\ .$$

Ora possiamo scrivere la relazione generale fra V, p e T:

[29.13] $$pV = kNT\ .$$

La relazione [29.13] è nota come *equazione caratteristica* (o *equazione di stato*) *dei gas perfetti*. Questa relazione generale è valida per tutti i gas purché la temperatura non sia troppo bassa e la pressione non troppo alta. Un gas in tali condizioni è detto *gas perfetto* (o ideale), da cui il nome con cui è nota l'equazione [29.13], nel paragrafo 29.5 vedremo meglio cosa si intende per gas perfetto.

Si noti che nella [29.13] troviamo due *grandezze intensive*, una a sinistra (p) e una a destra (T) dell'uguale, e due *grandezze estensive*, sempre una a sinistra (V) e una a destra (N) dell'uguale.

Scriviamo l'equazione caratteristica dei gas perfetti in un'altra forma dividendo entrambi i membri dell'equazione [29.13] per V, otteniamo:

[29.14] $$p = kT\left(\frac{N}{V}\right).$$

La relazione [29.14], particolarmente utile, esprime il fatto che la pressione di un campione di gas è direttamente proporzionale alla temperatura, in kelvin, e al numero di molecole riferito all'unità di volume.

Conoscendo la densità di un gas e la massa delle sue molecole, possiamo pertanto con questa relazione calcolare facilmente il numero di molecole contenute in una unità di volume. I risultati di tali calcoli per alcuni gas a 0 °C e a pressione atmosferica sono presentati nella Tabella 29.5.

Come potete notare, il numero di molecole riferito all'unità di volume è lo stesso per tutti i gas e questo è un fatto molto importante. Poiché il numero di molecole riferito all'unità di volume è lo stesso per tutti i gas alla stessa pressione e alla stessa temperatura, il valore di k deve essere lo stesso per tutti i gas e k è quindi una costante universale. Essa è chiamata costante di Boltzmann.

Tabella 29.5.

	Densità ρ (kg/L)	**Massa molecolare (kg)**	**Numero di molecole in un litro (ρ/m) (L^{-1})**
Elio (He)	1.785×10^{-4}	6.65×10^{-27}	2.68×10^{22}
Idrogeno (H_2)	8.990×10^{-5}	3.35×10^{-27}	2.68×10^{22}
Azoto (N_2)	1.251×10^{-3}	4.46×10^{-26}	2.69×10^{22}
Ossigeno (O_2)	1.429×10^{-3}	5.32×10^{-26}	2.69×10^{22}
Biossido di carbonio (CO_2)	1.977×10^{-3}	7.32×10^{-26}	2.70×10^{22}

L'ipotesi che volumi uguali di gas diversi alla stessa pressione e alla stessa temperatura contengano numeri uguali di molecole fu formulata per la prima volta da Avogadro nel 1811. La sua ipotesi si basava sull'osservazione di reazioni chimiche fra i gas e fu avanzata molto tempo prima che fosse possibile determinare il numero di molecole in un campione di gas.

Siamo ora in grado di determinare il valore numerico della costante di Boltzmann. In base alla Tabella 29.5 ci sono $(2.68\times10^{22})\times(1.00\times10^{3}) = 2.68\times10^{25}$ molecole in 1 m^3 di gas alla temperatura di 0 °C (273 K) e alla pressione atmosferica. Perciò,

[29.15] $$k = \frac{p}{T\left(\frac{N}{V}\right)} = \frac{1.01\times10^{5}\ \mathrm{Pa}}{273\ \mathrm{K}\times2.68\times10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}} = 1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\,.$$

Quesiti

29.9. Se la pressione in una bombola di gas è 3×10^5 Pa a 20 °C, di quanto aumenta la pressione se la bombola viene collocata in un recipiente contenente acqua bollente a 100 °C?

29.10. In un esperimento per determinare la densità di un campione di anidride carbonica, è stato preso un campione di volume 411 cm^3 e massa 0.78 g.

(*a*) Qual è il valore della densità che è stato calcolato per questo gas?

(*b*) L'esperimento è stato eseguito con una pressione dell'aria di 1 atm e a una temperatura ambiente di 20 °C. Quale sarebbe il valore della densità del gas in condizioni normali (1 atm e 0 °C)?

29.11. Un serbatoio «vuoto» ha un volume interno di 2.0 m^3 ed è in comunicazione con l'atmosfera. Inizialmente la pressione e la temperatura dell'aria sono rispettivamente 1.0 atm e 20 °C. Se la temperatura aumenta a 30 °C e la pressione dell'aria scende a 0.9 atm, quale parte del volume iniziale dell'aria fuoriesce dal serbatoio?

29.12. Determinare la massa di una molecola di propano sapendo che la densità del propano a 0 °C e a pressione atmosferica è 2.02×10^{-3} kg/L.

29.4. Misura della temperatura: il termometro a gas

Vi sono molte proprietà fisiche misurabili che variano quando varia la nostra percezione fisiologica di temperatura. Fra queste, il volume di un liquido, la lunghezza di una sbarra, la resistenza elettrica di un filo, la pressione di un gas mantenuto a volume costante, il colore del filamento di una lampada. Una qualunque di queste proprietà può servire per costruire un termometro, cioè per costituire una particolare scala «personale» di temperature. Una tale scala dipende dalla scelta della particolare sostanza termometrica e della particolare proprietà termometrica di tale sostanza.

Si definisce allora la scala di temperature in base ad una relazione, che si suppone continua e monotona, fra la proprietà termometrica scelta della sostanza in questione e la temperatura misurata nella suddetta scala (personale). Per esempio, la sostanza termometrica può essere un liquido in un capillare di

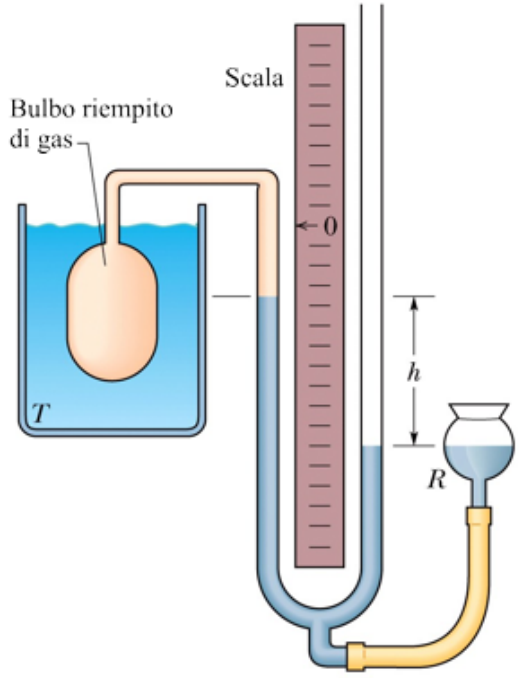


Fig. 29.10. Termometro a gas a volume costante. Il volume del gas racchiuso rimane costante se il livello del mercurio nel ramo sinistro del manometro rimane allo stesso punto della scala graduata (zero). Si può sempre far corrispondere la posizione del menisco con lo zero della scala alzando o abbassando il serbatoio *R*.

vetro e la proprietà termometrica la lunghezza della colonna liquida; oppure la sostanza può essere un gas in un recipiente di volume costante e la proprietà termometrica può essere la pressione del gas, e così via. Bisogna rendersi conto che ogni scelta della sostanza e della proprietà termometrica, assieme alla relazione assunta fra proprietà e temperatura, porta a una scala specifica di temperature, le cui misure non devono andare necessariamente d'accordo con le misure eseguite in base a una qualunque altra scala di temperature definita indipendentemente, salvo che non sia stata fatta una taratura reciproca.

Questa apparente confusione nella definizione di temperatura è eliminata dall'accordo universale, nell'ambito della comunità scientifica, sull'uso di una particolare sostanza termometrica, di una particolare proprietà termometrica, e di una particolare relazione funzionale fra le misure di quella proprietà e una scala di temperature universalmente accettata. Quindi una scala di temperature «personale», definita in qualunque altro modo, può sempre venire tarata sulla scala universale. Nel paragrafo 29.2 è stata descritta una tale scala universale (la scala Kelvin).

Il *termometro a gas a volume costante* è un ottimo esempio di come si può definire un'arbitraria scala della temperatura. Se il volume di un gas viene mantenuto costante, la sua pressione dipende dalla temperatura e cresce costantemente con questa. Il termometro a gas a volume costante sfrutta come proprietà termometrica la pressione a volume costante.

Un tale termometro è schematizzato in Fig. 29.10. Esso consiste essenzialmente in un bulbo di vetro o di porcellana, quarzo fuso, platino, o platino-iridio (la scelta dipende dalla zona di temperatura in cui deve essere usato), connesso mediante un capillare a un manometro a mercurio. Il bulbo, contenente una certa quantità di gas, viene immerso nell'ambiente di cui deve essere misurata la temperatura. L'altezza del contenitore di mercurio viene regolata in modo tale che la colonna di Hg nel ramo sinistro del tubo a U raggiunga un'altezza fissata di riferimento, cosicché il gas nel bulbo rimane a volume costante. Si legge allora l'altezza della colonna di mercurio del ramo destro. La pressione del gas nel bulbo è allora misurata dalla pressione atmosferica (che si legge su un barometro) più ρg volte la differenza di altezza delle due colonne di Hg nei rami del tubo a U. In pratica l'apparecchiatura è molto complessa e si devono apportare molte correzioni, per esempio, (1) per tener conto delle piccole variazioni di volume dovute alla lieve contrazione o espansione del bulbo e (2) per tener conto del fatto che non tutto il gas (per esempio quello nel capillare) è immerso nel bagno. Supponiamo che tutte queste correzioni siano state fatte e che sia p la pressione del gas nel bulbo. Il modo più semplice di definire la temperature assumere che vi sia proporzionalità fra temperatura e pressione. Algebricamente scriviamo

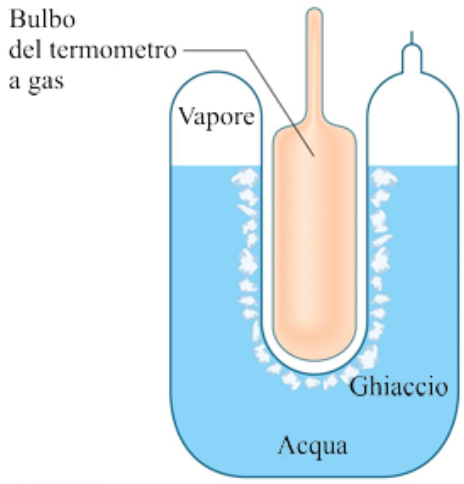


Fig. 29.11. Una cella a punto triplo, in cui il ghiaccio solido, l'acqua liquida e il vapore acqueo coesistono all'equilibrio termico. Secondo un accordo internazionale(XIII CGPM del 1967), la temperatura di questo insieme è stata fissata convenzionalmente a 273.15 K. All'interno della cella è mostrato il bulbo di un termometro a gas a volume costante.

[29.16] $$T = ap$$

dove a è una costante arbitraria.

È ora necessario fissare un *punto fisso standard* nel quale tutti i termometri diano il medesimo valore per la temperatura. A tale scopo è stato scelto il *punto triplo dell'acqua* (Fig. 29.11), cioè quella situazione fisica nella

quale coesistono in equilibrio ghiaccio, acqua e vapore acqueo. Questo stato può essere ottenuto solo a una pressione di vapore acqueo di 611.7 Pa ed è unico. Alla temperatura di questo stato fisso standard è stato dato il valore di 273.15 K.

Il nostro termometro a gas a volume costante può ora essere tarato (cioè si può determinare il valore della costante a) collocandolo in acqua nello stato di punto triplo e misurando la pressione p_{tr}. Inserendo nella [29.16] il valore di T_{tr} fissato e il valore di p_{tr}, misurato si ottiene

[29.17] $$T_{tr} = ap_{tr}$$

e da questa

[29.18] $$a = T_{tr} / p_{tr} \ .$$

Questo valore di a viene poi introdotto nella [29.16]. La temperatura dell'ambiente, per il quale si misura una pressione p del gas è allora data in via provvisoria dalla relazione

[29.19] $$T = \frac{p}{p_{tr}} \cdot T_{tr} = \frac{p}{p_{tr}} \cdot (273.15\ \mathrm{K}) \qquad \text{(a volume costante).}$$

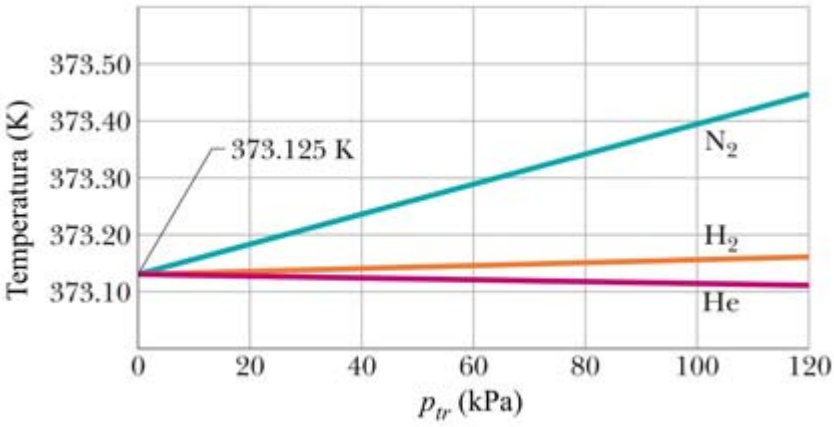


Fig. 29.12. Temperature calcolate con l'equazione 29.19 per un termometro a gas a volume costante il cui bulbo è immerso in acqua bollente. Gas diversi sono stati utilizzati nel bulbo, ciascuno a densità diverse (che hanno dato valori diversi di p_{tr}). Si osservi che tutte le registrazioni convergono, quando la densità tende a zero, a una temperatura di 373.125 K.

Il termometro a volume costante, usato come abbiamo descritto, è quello che serve per stabilire la scala di temperatura universalmente usata nella ricerca scientifica.

L'equazione [29.19] non è però ancora la nostra definizione finale di temperatura misurata con un termometro a gas. Infatti non si è detto niente a proposito del tipo di gas (o della quantità di gas) utilizzato nel termometro. Se il termometro fosse stato utilizzato per misurare delle temperature, come ad esempio il punto di ebollizione dell'acqua, avremmo scoperto che differenti scelte di gas avrebbero condotto a misure di temperature leggermente diverse. Tuttavia, utilizzando quantità di gas sempre più piccole per riempire il bulbo, le letture convergono effettivamente a una singola temperatura, indifferentemente dal tipo di gas impiegato. La Fig. 29.12 documenta questa confortante convergenza dimostrando che la temperatura ottenuta col termometro a gas a volume costante dipende tanto più dal gas impiegato nel termometro quanto più la pressione di riferimento è diversa da zero, mentre, per valori di tale pressione prossimi allo zero, tale temperatura diventa pressoché indipendente dal gas usato. Perciò il valore estrapolato della temperatura dipende solo dalle proprietà generali dei gas e non dal particolare gas usato.

Definiremo quindi la scala di temperatura di un *termometro a gas perfetto* mediante la relazione

[29.20] $$T = (273.15\ \mathrm{K}) \cdot \lim_{p_{tr} \to 0} \left(\frac{p}{p_{tr}} \right) \qquad (V \text{ costante}).$$

Il termometro campione è perciò un termometro a gas a volume costante che impiega una scala di temperature definita dalla [29.20].

Nonostante tale scala di temperature sia indipendente dalle proprietà particolari di un certo gas, essa nondimeno dipende dalle proprietà dei gas in generale (cioè, dalle proprietà del cosiddetto gas perfetto). Ora, per misurare una certa temperatura, occorre impiegare un gas a quella stessa temperatura. La temperatura più bassa che può essere misurata con un tale termometro è circa 1 K. A una temperatura così bassa occorre usare elio a bassa pressione, in quanto l'elio diventa liquido a temperatura più bassa di ogni altro gas. Quindi

non possiamo dare alcun significato sperimentale a temperature inferiori a circa 1 K, per mezzo di un termometro a gas.

È utile definire una scala di temperature che risulti indipendente dalle proprietà di ogni particolare sostanza. Una scala di questo tipo è la scala termodinamica assoluta delle temperature, detta scala Kelvin. La scala del gas perfetto e la scala Kelvin sono identiche nell'intervallo di temperature in cui possono venire usati i termometri a gas. Si può quindi scrivere K dopo una temperatura misurata con un termometro a gas perfetto, come già è stato fatto.

La scala Kelvin, inoltre, ha uno zero assoluto 0 K, e non esistono temperature al di sotto di tale valore. Ogni tentativo di raggiungere sperimentalmente lo zero assoluto della temperatura è stato inutile, nonostante sia possibile giungervi arbitrariamente vicino. L'esistenza dello zero assoluto è dedotta per estrapolazione. Non si deve pensare allo zero assoluto come a uno stato a energia nulla e senza alcun moto. L'idea che allo zero assoluto cessi ogni azione molecolare è errata; essa presume che il concetto puramente macroscopico di temperatura sia strettamente legato al concetto microscopico di moto molecolare. Quando si tenta di stabilire una relazione di questo genere si trova infatti che avvicinandosi allo zero assoluto l'energia cinetica delle molecole tende a un valore finito, la cosiddetta energia di punto zero. Allo zero assoluto l'energia molecolare è minima, ma non nulla. Nella Tabella 29.6 sono elencate le temperature, nella scala Kelvin, di vari corpi e di vari processi.

Tabella 29.6. Alcune temperature (K)

Temperatura del plasma (laboratorio)	5×10^7
Interno del Sole	10^7
Corona solare	10^6
Onda d'urto in aria a 20 Mach	2.5×10^4
Nebulose luminose	10^4
Superficie solare	6×10^3
Tungsteno al punto di fusione	3.6×10^3
Piombo al punto di fusione	6.0×10^2
Ghiaccio al punto di fusione	2.7×10^2
Ossigeno in ebollizione (1 atm)	9.0×10^1
Idrogeno in ebollizione (1 atm)	2.0×10^1
Elio (He^4) in ebollizione a 1 atm	4.2
He^3 in ebollizione alla pressione più bassa possibile	3.0×10^{-1}
Smagnetizzazione adiabatica di sali paramagnetici	10^{-3}
Smagnetizzazione adiabatica di nuclei	10^{-6}

Quesiti

29.13. Supponiamo di voler misurare la temperatura di un liquido contenuto in una bombola alla pressione di 3.00 atm. Dentro il liquido viene posto il bulbo di un termometro a gas e vi si misura una pressione pari a 175 mm Hg. Il bulbo del termometro è poi messo in acqua nello stato di punto triplo. La pressione misurata è di 225 mm Hg. Qual è la temperatura del liquido ad alta pressione?
(*Suggerimento*: Nel calcolo si deve tener conto solo delle pressioni entro il bulbo del termometro, non della pressione del liquido del quale si vuole misurare la temperatura.)

29.14. Si riempia il bulbo di un termometro a gas con azoto alla pressione di 120 kPa. Quale valore provvisorio indicherà il termometro per il punto di ebollizione dell'acqua e quale sarà il suo errore? (vedi la Fig. 29.12)

29.5. Gas perfetto - Descrizione microscopica

Da un punto di vista microscopico, definiamo un gas perfetto facendo le ipotesi che seguono; mostreremo poi, applicando le leggi della meccanica classica statisticamente alle molecole del gas, che questa definizione microscopica è in accordo con la definizione macroscopica data nel paragrafo 29.3.

1. *Un gas consiste di particelle chiamate molecole*. A seconda del particolare gas considerato, ciascuna molecola consisterà di un atomo o di un gruppo di atomi. Se il gas è un elemento puro o un composto in uno stato stabile, tutte le molecole sono considerate identiche.

2. *Le molecole sono in moto casuale ed obbediscono alle leggi del moto di Newton*. Le molecole si muovono in tutte le direzioni e con differenti velocità. Nel trattare le proprietà del moto, supponiamo che la meccanica newtoniana sia valida a livello microscopico. Anche questa ipotesi si dimostrerà valida o no a seconda della validità dei fatti sperimentali che predice.

3. *Il numero totale di molecole è grande*. La direzione e la velocità del moto di una qualsiasi molecola può cambiare bruscamente per l'urto con la parete o con un'altra molecola. Una qualsiasi molecola seguirà un percorso a zig-zag dovuto a queste collisioni. Tuttavia, poiché vi sono tantissime molecole, supponiamo che il gran numero di urti risultante mantenga inalterata la distribuzione delle velocità molecolari e la casualità del moto.

4. *Il volume proprio delle molecole è una frazione trascurabile del volume occupato dal gas*. Anche se abbiamo molte molecole, esse sono estremamente piccole. Sappiamo che il volume occupato da un gas può essere variato senza alcuna difficoltà in un grande intervallo di valori, e che quando un gas condensa, il volume occupato dal risultante liquido è molte migliaia di volte più piccolo di quello del gas. Quindi la nostra ipotesi è plausibile.

5. *Sulle molecole non agisce alcuna forza apprezzabile, se non durante una collisione*. Quindi, nell'intervallo tra due urti, una molecola si muove con velocità uniforme in linea retta. Poiché si è supposto che le molecole siano piccolissime, la distanza media tra le molecole è grande in confronto alla dimensione di una molecola. Quindi supponiamo che il campo d'azione delle forze molecolari sia confrontabile con le dimensioni molecolari.

6. *Gli urti sono perfettamente elastici e di durata trascurabile*. Gli urti tra molecole e con le pareti del recipiente conservano l'energia cinetica e la quantità di moto. Poiché la durata dell'urto è trascurabile in confronto al tempo trascorso dalla molecola tra due collisioni successive, l'energia cinetica convertita in energia di deformazione durante l'urto è di nuovo disponibile come energia cinetica dopo un tempo cosi breve che possiamo ignorare completamente questo doppio scambio.

29.6. Dinamica dei gas

Abbiamo iniziato lo studio della dinamica osservando corpi con massa dell'ordine di 1 kg che percorrevano distanze dell'ordine di un metro in intervalli di tempo dell'ordine di un secondo. In seguito siamo riusciti ad applicare la legge del moto di Newton ai pianeti e questo ha portato a un'estrapolazione verso l'alto di un fattore 10^{24} per le masse, di un fattore 10^{11} per le distanze e di un fattore 10^{8} per il tempo.

Ora ci proponiamo di applicare la meccanica newtoniana al moto delle singole molecole di un gas. Questo implica una notevole estrapolazione verso il basso nella scala delle masse, delle distanze e dei tempi. La meccanica newtoniana è valida nel caso di masse e distanze atomiche e di tempi molto brevi? La sua applicazione su scala atomica non è esente da rischi; comunque la tenteremo e verificheremo la sua validità confrontando le conclusioni tratte dalla teoria e i dati sperimentali.

Consideriamo un gas in un recipiente di forma cubica, le cui pareti siano perfettamente elastiche. Ciascuno spigolo abbia lunghezza L. Chiamiamo A_1 e A_2 le facce normali all'asse x (Fig. 29.13), ciascuna di area L^2: Consideriamo una particolare molecola avente velocità $\mathbf{v}$. Possiamo scomporre $\mathbf{v}$ nelle componenti v_x, v_y e v_z prese nelle direzioni dei tre lati ortogonali del recipiente. Se questa particella urta la faccia A_1, rimbalza e la componente della sua velocità lungo l'asse x cambia di segno essendo l'urto elastico. Non vi è alcun effetto su v_y o v_z, cosicché la variazione $\Delta\mathbf{p}$ della quantità di moto della particella è

[29.21] $$\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i = -mv_x\mathbf{i} - \left(+mv_x\mathbf{i}\right) = -2mv_x\mathbf{i}$$

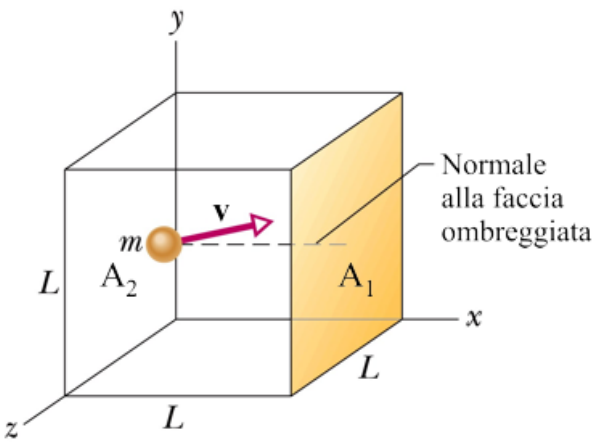


Fig. 29.13. Una scatola cubica di lato L contenente un gas ideale. È mostrata una molecola che si dirige verso A_1.

normale ad A_1. Quindi la quantità di moto comunicata ad A_1 è $+2mv_x\mathbf{i}$, poiché la quantità di moto totale si conserva. Supponiamo ora che questa stessa particella raggiunga A_2 senza urtare nessuna altra particella lungo il cammino. Il tempo richiesto per attraversare il cubo è L/v_x. In A_2 di nuovo la sua componente di velocità lungo l'asse x cambia di segno e la particella ritorna in A_1. Supponendo che non vi sia alcuna collisione durante il percorso da A_2 ad A_1, l'intero percorso richiede un tempo $2L/v_x$. Quindi il numero di collisioni per unità di tempo che questa particella fa con A_1 è $v_x/2L$, cosicché la quantità di moto che si trasmette ad A_1 per unità di tempo è

[29.22] $$2mv_x \cdot \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}.$$

Per ottenere la forza totale su A_1 cioè la quantità di moto comunicata ad A_1 per unità di tempo da tutte le molecole del gas, dobbiamo sommare mv_x^2/L per tutte le molecole. Poi, per trovare la pressione, dividiamo questa forza per l'area di A_1 cioè L^2. Se m è la massa di ciascuna molecola, si ha

[29.23] $$p = \frac{m}{L^3}\left(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \cdots\right),$$

dove v_{x1} è la componente lungo x della velocità della particella 1, v_{x2} è quella della particella 2, ecc. Se N è il numero totale di particelle nel recipiente, questa equazione si può scrivere come

[29.24] $$p = \frac{N \cdot m}{V}\left(\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \cdots}{N}\right).$$

Ma $N{\cdot}m$ è semplicemente la massa totale del gas e $N{\cdot}m/V$ è la massa per unità di volume, cioè la densità ρ. L'espressione $\left(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \cdots\right)/N$ rappresenta il valor medio di v_x^2 per tutte le particelle del recipiente. Indichiamo questo valore medio con il simbolo $\overline{v_x^2}$. Allora

[29.25] $$p = \rho \cdot \overline{v_x^2}.$$

Per ogni particella $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Poiché si ha un grandissimo numero di particelle e poiché esse si muovono completamente a caso, i valori medi di v_x^2, v_y^2 e v_z^2 sono tutti uguali. Il valore di ciascuno di questi valori medi è perciò esattamente un terzo del valor medio di v^2. Non c'è alcuna preferenza tra le molecole per un moto lungo uno qualunque dei tre assi. Quindi

[29.26] $$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

e la [29.25] diventa

[29.27] $$p = \frac{1}{3}\rho \cdot \overline{v^2}.$$

Anche se siamo arrivati a questo risultato trascurando gli urti tra particelle, la discussione precedente spiega perché il risultato rimane vero anche quando si tenga conto degli urti. A causa dello scambio di velocità tra particelle identiche in un urto elastico, ci sarà sempre, in corrispondenza di una molecola che si allontana da A_1 con una certa quantità di moto mv_x, un'altra molecola che urterà A_2 con la stessa quantità di moto. Inoltre il tempo speso durante gli urti tra le molecole è trascurabile in confronto al tempo speso tra un urto sulle pareti e il successivo. Quindi trascurare gli urti intermolecolari è soltanto un espediente conveniente per il calcolo. Similmente avremmo potuto scegliere un recipiente di qualsiasi forma, il cubo

semplifica solamente il calcolo. Anche se abbiamo calcolato la pressione esercitata soltanto sulla faccia A_1, segue dal principio di Pascal che la pressione è la stesa su tutte le facce e in qualsiasi punto all'interno. La radice quadrata di $\overline{v^2}$ è detta *velocità quadratica media* delle molecole. Usando la [29.27] possiamo calcolare la velocità quadratica media servendoci dei valori misurati della pressione e della densità del gas. Così

[29.28] $$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}\,.$$

Nella. [29.27] viene messa in relazione una quantità macroscopica (la pressione p) con un valor medio di una quantità microscopica (cioè $\overline{v^2}$ o v_{qm}^2)Ma le medie si possono calcolare su piccole regioni di spazio o su grandi regioni di spazio e per intervalli di tempo lunghi o corti. Le medie calcolate in una regione piccola e per un breve intervallo tempo potrebbero dipendere dalla scelta della regione e del tempo, cosicché i valori ottenuti in questo modo possono fluttuare. Per esempio, questo potrebbe accadere in un gas di densità molto bassa. Se però il numero di particelle in un sistema è abbastanza elevato, le fluttuazioni possono venire trascurate.

Quesiti

29.15. Se una molecola di massa m e velocità **v** urta frontalmente una parete e rimbalza con velocità –**v**, qual è il valore dell'impulso applicato alla parete?

29.16. Come varia la pressione esercitata sulle pareti di un recipiente chiuso se:
(*a*) la velocità quadratica media delle molecole raddoppia?
(*b*) il numero delle molecole di gas raddoppia?

29.17. Un campione di gas racchiuso in un recipiente viene raffreddato finché la sua pressione non è diminuita al 64% del suo valore iniziale. Qual è l'effetto di questa variazione sulla velocità quadratica media delle molecole del gas?

29.18. Calcolare la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno a 0.00 °C ed alla pressione di 1 atm, supponendo sia un gas perfetto. (In queste condizioni l'idrogeno ha una densità di 8.99×10^{-2} kg/m^3.)

29.7. Interpretazione cinetica della temperatura

Ricordando che $\rho = Nm/V$, la [29.27] si può riscrivere nel seguente modo

[29.29] $$p = \frac{1}{3}\frac{Nm}{V}\overline{v^2}\,.$$

Se poi si moltiplicano i due membri della [29.29] per il volume V si ottiene

[29.30] $$pV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$$

che si può riscrivere come

[29.31] $$pV = \frac{2}{3}N\overline{E}_c$$

dove $\overline{E}_c = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ è l'energia cinetica media di traslazione delle molecole del gas mentre $N\overline{E}_c$ è l'energia totale del gas. Confrontando la [29.31] con la[29.13], si ottiene

[29.32] $$\overline{E}_c = \frac{3}{2}kT\,.$$

Questo è un risultato molto importante; permette infatti di affermare che la temperatura di un gas (espressa in kelvin) è direttamente proporzionale all'energia cinetica media delle molecole. La costante di proporzionalità

(3/2)k è una costante universale, indipendente dalla massa delle molecole. Perciò, alla stessa temperatura, le molecole di gas diversi hanno la stessa energia cinetica media.

Possiamo usare questa relazione per trovare la velocità quadratica media delle molecole di un gas; dalla [29.32] si ricava infatti, che:

[29.33] $$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} .$$

L'aria è costituita per circa il 78% da azoto. Introducendo nella [29.33] i valori 4.65×10^{-26} kg per la massa molecolare dell'azoto e 23 °C (296 K) per la temperatura, troviamo v = 5.12×10^2 m/s per la velocità quadratica media delle molecole di azoto.

In realtà, la velocità media delle molecole di aria sarà lievemente minore a causa delle molecole di massa maggiore che costituiscono il restante 22% dell'aria. Questi valori delle velocità delle molecole non differiscono molto dalla velocità del suono nell'aria, pari a 345 m/s. È una coincidenza? La risposta è negativa, infatti questo fatto è valido anche per altri gas. È evidente dunque che il suono viene trasmesso nei gas dal moto delle molecole.

La [29.32] è anche importante perché rappresenta il *teorema di equipartizione dell'energia* (che fu dedotto da Maxwell e che qui non dimostriamo). Tale teorema afferma che si può attribuire (1/2)kT di energia ad ogni *grado di libertà* di una molecola. Nel paragrafo 29.6 abbiamo ragionato con una particella in una scatola, considerando tale particella dotata di tre gradi di libertà di traslazione si ottiene appunto il risultato fornito dalla [29.32]. Un gas monoatomico può essere pensato come costituito da punti materiali in grado solo di traslare.

Quesiti

29.19. Supponete di avere una bombola di elio compresso e che in essa vi sia un forellino attraverso il quale il gas sfugge. Ritenete che la pressione nella bombola diminuirebbe più rapidamente, più lentamente, o con la stessa rapidità se il recipiente contenesse ossigeno anziché elio? (Supponete che la temperatura e la pressione iniziali siano le stesse.)

29.20. Un recipiente chiuso contiene 1 g di aria a 300 K. Qual è il valore della quantità di moto totale delle molecole del gas?

29.21. Il rapporto tra la massa della molecola di ossigeno e la massa della molecola di idrogeno è 16. Qual è il rapporto tra la velocità quadratica media delle molecole di ossigeno e la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno se entrambi i gas sono alla stessa temperatura?

29.22. Di quanto varia l'energia cinetica media delle molecole di un gas se il gas viene riscaldato da 25 °C a 100 °C?

29.23. (*a*) Calcolare la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno a 0 °C.
(*b*) Fornire una stima della velocità del suono nell'idrogeno a 0 °C.

29.7. Distribuzione delle velocità molecolari di Maxwell

La velocità quadratica media v_{qm} ci dà un'idea generale della velocità molecolare di un gas a una data temperatura. Spesso vogliamo saperne di più. Per esempio, quale frazione di molecole ha velocità maggiori del valore quadratico medio? O il doppio della velocità quadratica media? Per rispondere a queste domande, abbiamo bisogno di conoscere come sono distribuiti tra le molecole i possibili valori di velocità. La Fig. 29.14 mostra questa distribuzione per le molecole di ossigeno a temperatura ambiente (300 K); la Fig. 29.15 la confronta con la distribuzione a T = 80 K.

Nel 1852, il fisico scozzese James Clerk Maxwell risolse per primo il problema di trovare la distribuzione della velocità delle molecole di un gas. Nel caso di un gas costituito da un numero N di molecole (o atomi), la legge di *distribuzione delle velocità molecolari di Maxwell* è:

[29.34] $$n(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

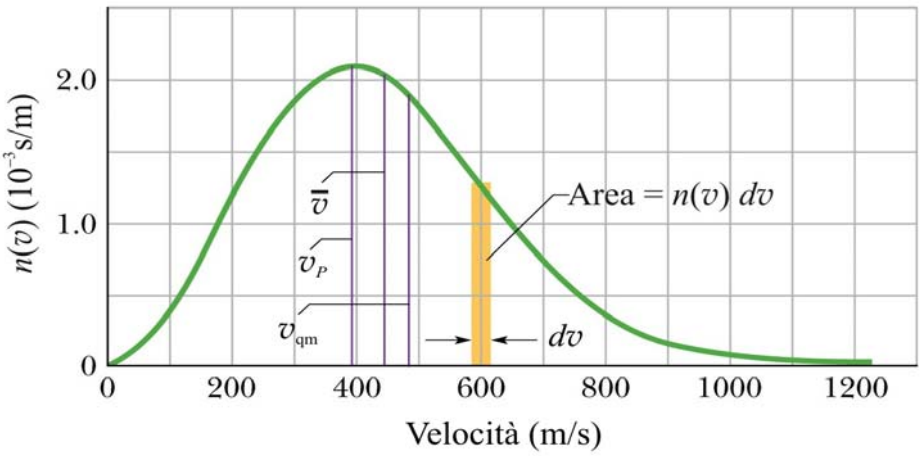


Fig. 29.14. Distribuzione di velocità di Maxwell per le molecole di ossigeno a T = 300 K. Sono indicate le tre velocità caratteristiche.

dove v è la velocità molecolare, T è la temperatura assoluta del gas, m è la massa di ciascuna molecola (o atomo), e k è la costante di Boltzmann.

L'equazione [29.34] è rappresentata nella Fig. 29.14 e la quantità $n(v)$ è una *funzione di distribuzione*, definita come segue. Il prodotto $n(v)dv$ (che è una quantità adimensionale) è il numero di molecole (o atomi) le cui velocità sono comprese tra v e $v+dv$. Come mostra la Fig. 29.14, questo numero è uguale all'area di una striscia la cui altezza è $n(v)$ e la cui larghezza è dv.

Notiamo che, per un dato gas, la distribuzione delle velocità dipende solamente dalla temperatura (Fig. 29.15). Il numero totale N di molecole (o atomi) contenute nel gas si ricava sommando (cioè integrando) i numeri di molecole (o atomi) che hanno velocità comprese nei singoli intervalli infinitesimi da zero all'infinito, cioè:

[29.35] $$N = \int_0^\infty n(v)dv\,.$$

Quindi l'area totale sotto la curva di distribuzione corrisponde al numero totale N di molecole (o atomi) del gas considerato.

Nella Fig. 29.15 è tracciata la distribuzione maxwelliana delle velocità per molecole di ossigeno a due diverse temperature. Come si vede dall'equazione. [29.35], l'area sottostante la curva di distribuzione delle velocità, che è l'integrale di tale equazione, è uguale al numero totale di molecole contenute nel gas. A qualsiasi temperatura (Figg. 29.14 e 29.15) il numero di molecole va aumentando all'aumentare della velocità fino a un massimo (la velocità più probabile v_P) e poi diminuisce asintoticamente verso zero. La curva di distribuzione non è simmetrica rispetto alla velocità più probabile, perché la velocità più bassa deve essere zero mentre non vi è necessariamente un limite classico per la velocità più alta che una molecola può raggiungere. Pertanto la velocità media $\bar{v}$ è un po' più grande del valore più probabile. La velocità quadratica media v_{qm}, è ancora più grande, essendo la radice quadrata della somma dei quadrati delle velocità.

Nella Fig. 29.14 vengono indicate la velocità quadratica media v_{qm} (= 483 m/s) e due altre misure della distribuzione di velocità dell'ossigeno alla temperatura T = 300 K: la *velocità più probabile* v_P (= 395 m/s) ovvero la velocità alla quale $n(v)$ è massima e la *velocità media* $\bar{v}$ (= 445 m/s) che, come suggerisce il nome, è una semplice media aritmetica delle velocità molecolari.

All'aumentare della temperatura la velocità quadratica media v_{qm} (e così pure $\bar{v}$ e v_P) aumenta in accordo con la nostra interpretazione microscopica di temperatura. Anche l'intervallo fra queste velocità tipiche diviene più esteso, cosicché la distribuzione si allarga. poiché l'area sottostante alla curva di distribuzione (che rappresenta il numero totale di molecole del gas), resta costante, anche la distribuzione deve appiattirsi all'aumentare della temperatura. Quindi il numero di molecole aventi velocità maggiori di un determinato valore aumenta all'aumentare della temperatura (Fig. 29.15). Ciò spiega molti fenomeni, come l'aumento delle velocità delle reazioni chimiche all'aumentare della temperatura.

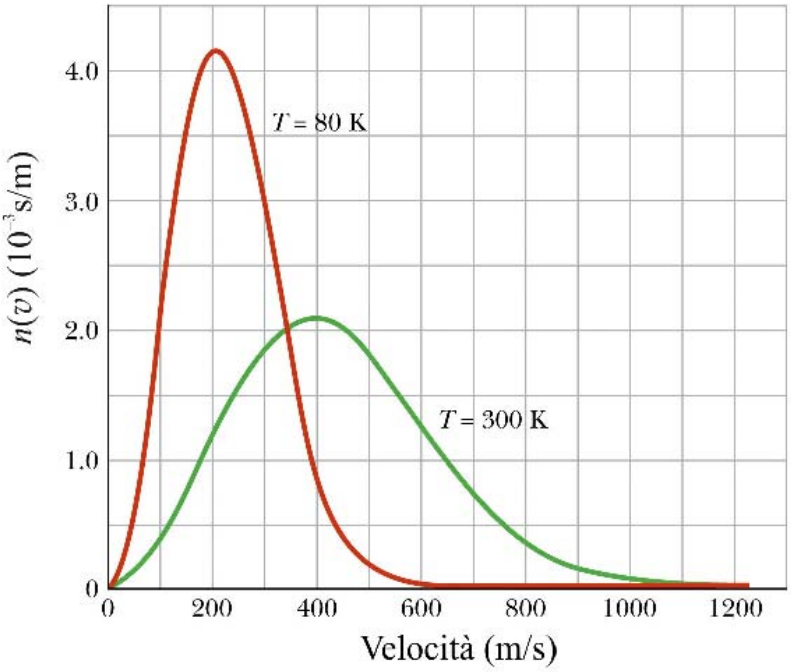


Fig. 29.15. Le curve di distribuzione delle velocità per T = 300 K e T =80 K. Si noti che le molecole si muovono più lentamente alla temperatura più bassa. L'area completa sotto ciascuna curva è il numero totale N di molecole. Se, come in questo caso, le curve si riferiscono tutte ad un determinato numero di molecole, allora quest'area deve essere uguale per ogni temperatura.

La distribuzione delle velocità delle molecole in un liquido assomiglia ai grafici delle Figg. 29.14 e 29.15. Questo spiega perché, a temperature molto al di sotto del normale punto di ebollizione, alcune molecole in un liquido possano sfuggire attraverso superficie (evaporare). Soltanto le molecole più veloci possono vincere l'attrazione delle molecole alla superficie e sfuggire per evaporazione. L'energia cinetica media delle rimanenti molecole di conseguenza si abbassa, lasciando il liquido a una temperatura più bassa. Questo è il motivo per cui l'evaporazione provoca un processo raffreddamento.

Dall'equazione. [29.34] vediamo che la distribuzione delle velocità molecolari dipende sia dalla massa della molecola sia dalla temperatura. A una data temperatura, più piccola è la massa, maggiore è la percentuale di molecole ad alta velocità. Quindi a grandi altitudini è più probabile che sfugga dall'atmosfera terrestre l'idrogeno che non l'ossigeno o l'azoto.

Un piccolo numero di molecole, che si trovano nella parte destra della curva di distribuzione, possono avere velocità molto superiori alla velocità media. Questo semplice fatto rende possibile sia la *pioggia* sia lo *splendere del Sole*.

Pioggia. La distribuzione della velocità delle molecole di acqua in, diciamo, uno stagno a temperature estive può essere rappresentata da una curva simile a quella della Fig. 29.14. La maggior parte delle molecole non hanno abbastanza energia cinetica per sfuggire dall'acqua attraverso la sua superficie. Tuttavia, un piccolo numero di molecole molto veloci con velocità nell'estremità destra della curva possono sfuggire. Sono queste molecole d'acqua che evaporano, rendendo possibili le nuvole e la pioggia. Non appena le molecole d'acqua veloci lasciano la superficie, portando con sé energia, la temperatura della restante acqua è mantenuta costante grazie al calore ceduto dall'ambiente circostante. Altre molecole veloci, prodotte in collisioni particolarmente favorevoli, prendono rapidamente il posto di quelle che sono fuggite, e la distribuzione di velocità viene mantenuta.

Sole. Consideriamo ora la curva di distribuzione della Fig. 29.14 riferita ai protoni nel nucleo del Sole. L'energia del Sole è fornita da un processo di fusione nucleare che inizia con l'unione di due protoni. Tuttavia, i protoni si respingono l'un l'altro a causa delle loro cariche elettriche, per cui i protoni di velocità media non hanno abbastanza energia cinetica per innescare questa reazione. Però, i protoni molto veloci con velocità nella parte destra della curva di distribuzione possono farlo, ed è così che il Sole può splendere.

29.8. L'energia interna dei gas monoatomici

Al crescere della temperatura di un gas, cresce l'energia cinetica delle sue molecole, ma poiché il gas rimane fermo (purché rimanga fermo il recipiente che lo contiene), questa variazione di energia si manifesta con cambiamenti all'interno del gas. Ci riferiremo a tali cambiamenti come a variazioni dell'*energia interna*.

Le molecole che costituiscono i gas monoatomici come l'elio, il neon e in generale tutti i gas nobili, possono essere considerate punti materiali e l'*energia interna* di tali gas è esattamente l'energia cinetica degli atomi. Invece le molecole costituite da più atomi non possono essere considerate punti materiali e quindi la loro energia interna comprende anche l'energia cinetica associata alla rotazione attorno al loro asse. Qui ci limiteremo tuttavia a considerare i gas monoatomici.

Per innalzare di ΔT la temperatura di un gas monoatomico, contenente N molecole in un dato volume, si deve aumentare l'energia interna del gas di:

[29.36] $$\Delta E_{\text{int}} = N\Delta\overline{E}_c = \frac{3}{2}kN\Delta T \ .$$

Dividendo tutti i membri della relazione [29.36] per ΔT, otteniamo:

[29.37] $$\frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{N\Delta\overline{E}_c}{\Delta T} = \frac{3}{2}kN \ .$$

Il primo membro della relazione [29.37] rappresenta la variazione dell'energia interna di una certa quantità di gas riferita a 1 K ed è importante notare che questa quantità è indipendente dalla temperatura. Per potere essere confrontata, questa quantità viene di solito riferita a una mole (*) e, cioè a un numero specifico di molecole pari al numero di Avogadro Il numero di Avogadro, $N_0 = 6.02\times10^{23}$ mol^{-1}, permette quindi di riscrivere la variazione dell'energia interna, riferita a 1 K, in una mole di sostanza come

[29.38] $$\frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{3}{2}kN_0 = \frac{3}{2}R \ ,$$

dove $R = kN_0$ è la *costante universale dei gas* che nel S.I. vale 8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}, mentre $\frac{3}{2}kN_0 = \frac{3}{2}R$ è la *capacità termica molare a volume costante per un gas monoatomico* indicata con C_V:

[29.39] $$C_V = \frac{3}{2}kN_0 = \frac{3}{2}R \cong 12.5\,\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \ .$$

Si ricorda che nel paragrafo 29.6 abbiamo ragionato con un gas chiuso in una scatola cubica costituito da molecole assimilabili a punti materiali e, quindi, con un gas monoatomico a volume costante.
È inoltre importante notare che il valore di C_V: non dipende dalla temperatura o dal particolare gas, ma è lo stesso per tutti i gas monoatomici.

Nella Tabella 29.7 sono elencate le capacità termiche molari a volume costante di alcuni gas monoatomici. Confrontando le osservazioni con le previsioni teoriche vediamo che concordano perfettamente con i dati sperimentali in un ampio intervallo di temperature.

Tabella 29.7. C_V in (J·mol^{-1}·K^{-1}) per alcuni gas monoatomici

Gas	T_1 = 100 K	T_2 = 293 K
He	12.6	12.6
Ne	12.7	12.7
Ar	12.5	12.5

Notiamo, infine, che l'equazione di stato dei gas perfetti [29.13] si può riscrivere sostituendo il numero N delle molecole con il numero n delle moli e la costante k di Boltzmann con, la costante R universale dei gas:

[29.40] $$pV = RnT \ .$$

(*) La mole (simbolo mol) è una delle sette unità di misura fondamentali del S.I. ed è stata definita (XIV CGPM del 1971) come la quantità di sostanza contenuta in un sistema costituito da tante entità elementari, tutte uguali tra loro, quanti sono gli atomi contenuti in 0.012 kg di carbonio 12. Quando si usa la mole, si devono specificare le entità elementari siano esse atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle, o specificati gruppi di tali particelle. Nella definizione di mole, è sottinteso che ci si riferisce ad atomi di carbonio 12 non legati, a riposo e nel loro stato fondamentale.

Anche nella [29.40] così come abbiamo visto nella [29.13], troviamo due *grandezze intensive*, una a sinistra (p) e una a destra (T) dell'uguale, e due *grandezze estensive*, sempre una a sinistra (V) e una a destra (n) dell'uguale.

Quesiti

29.24. Lo xeno è un gas monoatomico. La massa della molecola di xeno è 2.19×10^{-25} kg. Che valore prevedete per la capacità termica molare dello xeno?

29.25. Qual è la dipendenza dell'energia cinetica totale delle molecole monoatomiche in un campione di gas dal numero di molecole N, dal volume V e dalla pressione p del gas?

29.9. L'energia interna dei gas biatomici

Nel caso di un gas il recipiente che lo contiene è generalmente in quiete, perciò la velocità del centro di massa, è nulla. L'energia interna di un gas monoatomico sarà dovuta interamente all'energia cinetica totale di tutte le molecole e nel paragrafo 29.8 abbiamo visto che l'energia interna delle molecole di un gas monoatomico è proporzionale alla sua temperatura assoluta. Gas come l'elio e l'argo si prestano facilmente a calcoli teorici, ma la molecola della maggior parte dei gas è costituita da due o più atomi. Chiediamoci dunque come dobbiamo modificare il ragionamento che abbiamo seguito nei paragrafi precedenti per mettere in relazione la temperatura di un gas biatomico o poliatomico con l'energia cinetica media delle sue molecole, osservando per prima cosa che nell'analisi non si richiedeva che i gas fossero monoatomici.

Abbiamo supposto di potere considerare le molecole come punti materiali, e abbiamo applicato la relazione fra impulso e quantità di moto e il principio della conservazione della quantità di moto negli urti. Perciò tutte le conclusioni a cui siamo giunti sono valide sia per le molecole biatomiche (o poliatomiche) che per le molecole monoatomiche. Ciononostante, se aumentiamo l'energia interna di volumi uguali di elio monoatomico e di azoto biatomico alla stessa pressione, i risultati sono diversi: l'aumento della temperatura dell'azoto è soltanto 3/5 di quello dell'elio e la maggior parte dei gas biatomici presenta lo stesso aumento della temperatura dell'azoto.

Ciò significa che per questi gas l'aumento dell'energia cinetica dei centri di massa delle molecole è minore dell'energia fornita.

Per cercare di spiegare questo fenomeno si può supporre che le molecole biatomiche aumentino la propria energia cinetica sia aumentando l'energia cinetica del proprio centro di massa che in altro modo. Una possibilità è accrescere l'energia cinetica dei due atomi rispetto al centro di massa della molecola.

Un gas biatomico, costituito da molecole ruotanti che hanno la stessa energia cinetica media del centro di massa di un gas monoatomico, esercita la stessa pressione, ma ha un'energia interna maggiore per effetto della rotazione delle molecole, una forma di energia che le molecole monoatomiche non possono avere.

Poiché le molecole biatomiche possono ruotare attorno ai loro centri di massa mentre questi si muovono da urto a urto ad alta velocità, dovremmo attenderci che sia necessaria una maggiore quantità di energia meccanica per innalzare di 1 K la temperatura di N molecole di un gas biatomico rispetto allo stesso numero di molecole di un gas monoatomico. Una parte dell'energia fornita a un gas biatomico, come l'azoto, viene spesa infatti nel moto rotatorio e una parte nel moto del centro di massa, nel caso di un gas monoatomico, come l'elio, tutta l'energia fornita viene invece spesa nel moto del centro di massa. Gli esperimenti confermano le nostre previsioni.

Per *un gas biatomico i gradi di libertà di una molecola sono cinque*: *tre di traslazione* del centro di massa della molecola e *due di rotazione* attorno al centro di massa. Quindi per il teorema di equipartizione dell'energia, ricordato in fondo al paragrafo 29.6, si avrà per l'energia cinetica media di una molecola di un gas biatomico

[29.41] $$\overline{E}_c = \frac{5}{2}kT$$

ovvero un valore pari a 5/3 di quello ottenuto per i gas monoatomici e in accordo con i dati sperimentali.

Utilizzando la [29.41] e ripetendo, per i gas biatomici, il ragionamento fatto nel paragrafo 29.8 per i gas monoatomici, possiamo determinare la *capacità termica molare a volume costante per un gas biatomico*:

[29.42] $$C_V = \frac{5}{2}kN_0 = \frac{5}{2}R \cong 20.8\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}$$

in ottimo accordo con i dati sperimentali come mostrato in Tabella 29.8.

Tabella 29.8. C_V in ($\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$) per due gas biatomici

Gas	T_1 = 100 K	T_2 = 293 K
N_2	20.7	20.7
O_2	20.8	20.8

Quesiti

29.26. (*a*) Qual è l'aumento dell'energia cinetica media di una molecola di neon quando la temperatura del gas aumenta di 1 K?
(*b*) La risposta sarebbe diversa per una molecola di ossigeno biatomico la cui temperatura venisse innalzata di 1 K? Perché?

29.27. Dire quanto vale la capacità termica molare di ciascuno dei gas seguenti:
(*a*) ossigeno;
(*b*) argo;
(*c*) idrogeno.

29.28. Prevedete che la capacità termica molare di un gas triatomico (come la CO_2) sia maggiore, uguale o minore della capacità termica molare di un gas biatomico? Su che cosa basate la vostra risposta?

29.10. Capacità termica molare dei solidi

Quando un solido in movimento viene rallentato dall'attrito contro un altro solido, si osserva un aumento della temperatura. Può un modello meccanico di un solido spiegare questo aumento della temperatura?

La differenza principale tra un gas e un solido è il fatto che un gas occupa tutto lo spazio che ha a disposizione, mentre un solido conserva la propria forma e resiste agli stiramenti e alle compressioni. Dobbiamo pertanto concludere che in un gas non ci sono forze che tengono unite le molecole, mentre in un solido ci sono forze che mantengono gli atomi in posizioni quasi fisse.

Si può dire che in un solido se la distanza tra due atomi diventa in qualche modo maggiore della distanza «normale», una forza attrattiva avvicina i due atomi l'uno all'altro. Analogamente, se la distanza fra due atomi diventa minore della distanza «normale», una forza repulsiva li allontana l'uno dall'altro. In prima approssimazione, possiamo ritenere che la forza interatomica agisca come una forza di richiamo sotto la cui azione gli atomi si muovono di moto armonico semplice (vedi paragrafo 16.3 a pag. 189 e seguenti).

Secondo questo modello, perciò, gli atomi di un solido hanno non soltanto un'energia cinetica dovuta alla loro oscillazione, ma anche un'energia potenziale che dipende dalle loro distanze interatomiche (vedi paragrafo 27.5 a pag. 324 e seguenti).

Per sviluppare il modello fino al punto che permetta di formulare previsioni concrete, dobbiamo fare un'ipotesi aggiuntiva. Come nel caso dei gas, supporremo che la relazione tra la temperatura di un solido (in kelvin) e l'energia cinetica media dei suoi atomi sia la stessa che vale per un gas (paragrafo 29.7) e cioè:

[29.43] $$\overline{E}_c = \frac{3}{2}kT\,.$$

D'altra parte, nel caso dei corpi che si muovono di moto armonico semplice non è possibile aumentare l'energia cinetica media senza aumentare l'energia potenziale media. (Si consideri un pendolo: se riceve una spinta più energica, sale a una quota maggiore.)

Si può dimostrare matematicamente che, nel caso del moto armonico semplice, l'energia potenziale media è uguale all'energia cinetica media, cioè:

[29.44] $$\overline{U} = \overline{E}_c\,.$$

Ma, dato che $U + E_c$ è l'energia totale E,

[29.45] $$\overline{U} + \overline{E}_c = \overline{E}$$

dove $\overline{E}$ è l'energia totale media di un atomo nel solido. Sostituendo la [29.44] nella [29.45], si ottiene:

[29.46] $$\overline{E}_c = \frac{1}{2}\overline{E} .$$

Dalle equazioni [29.43] e [29.46] si vede che:

[29.47] $$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}\overline{E}$$

ovvero

[29.48] $$\overline{E} = 3kT .$$

Per ricavare una espressione per la capacità termica molare dei solidi, applicheremo l'operatore variazione ad entrambi i membri della [29.48] ottenendo:

[29.49] $$\Delta\overline{E} = 3k\Delta T .$$

È importante notare che, come nel caso dei gas, in questa relazione non compare la massa dei singoli atomi. Se un solido si comporta come un insieme di atomi che si muovono di moto armonico semplice, la quantità di energia necessaria per innalzare di 1 K la temperatura di un campione contenente N atomi dipende quindi solo da N.

Possiamo pertanto prevedere che la capacità termica molare dei solidi sia:

[29.50] $$C = \frac{N_0\Delta\overline{E}}{\Delta T} = 3kN_0 = 3R \cong 25\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}$$

La capacità termica molare dei solidi è il doppio di quella dei gas monoatomici e, come questa, dovrebbe essere indipendente dalla temperatura.

Nella Tabella 29.9 sono elencate le capacità termiche osservate di alcuni elementi solidi. Dalla tabella vediamo che per molti elementi, il nostro modello semplificato fornisce risultati soddisfacenti a temperatura ambiente: nella maggior parte dei casi, infatti, le capacità termiche sono molto vicine a 25 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, benché le masse degli atomi varino entro un ampio intervallo. Quindi, se si estendono le leggi della meccanica newtoniana agli atomi di un solido o di un gas, è possibile spiegare la perdita di energia meccanica attraverso l'attrito. Dato che la perdita di energia meccanica è accompagnata da un aumento dell'energia interna, il principio della conservazione dell'energia è ancora valido se si introduce una nuova forma di energia, l'energia interna, e la si include nel bilancio energetico.

Siamo giunti a questi risultati applicando le leggi della meccanica newtoniana, ma alla temperatura di 100 K le capacità termiche osservate differiscono ampiamente da quelle previste.

Misure eseguite a temperature ancora più basse indicano che le capacità termiche molari continuano a diminuire e la meccanica newtoniana non è in grado di fornire una valida spiegazione per tale diminuzione.

Già nel 1819 Dulong e Petit avevano messo in evidenza il fatto che, temperatura ambiente, le capacità termiche molari di tutte le sostanze hanno valori vicini a 25 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, con poche eccezioni come ad esempio il carbonio (Tabella 29.9). Appariva quindi evidente che la quantità di calore per molecola necessaria per innalzare la temperatura di un corpo di una determinata quantità è approssimativamente la stessa per quasi tutte le sostanze: questo fatto costituiva un'evidente conferma della teoria molecolare della materia.

In realtà, contrariamente a quanto previsto dalla teoria, le capacità termiche molari dei solidi variano con la temperatura; avvicinandosi a zero quando T tende a 0 K, ed al valore di Dulong–Petit, quando T tende all'infinito. Dato che sembra più importante il numero di molecole, piuttosto che il tipo di molecole, nel determinare la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di un corpo di una determinata quantità, ci aspettiamo logicamente che le capacità termiche molari delle varie sostanze varino, al variare della temperatura, in modo molto simile. In effetti, come si vede dalla Fig.. 29.16. si può fare in modo che le capacità termiche delle varie sostanze cadano sula stessa curva, con una semplice correzione empirica della scala della temperatura. In Fig. 29.16 in ascisse è riportato il rapporto adimensionale T/T_D dove T è la temperatura nella scala Kelvin, e T_D è una temperatura caratteristica, detta *temperatura di Debye*, che assume

Tabella 29.9. Valori osservati della capacità termica molare di elementi solidi.

Solido	Massa di un atomo (10^{-26} kg)	Capacità termica Molare a 293 K ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	Capacità termica Molare a 100 K ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Litio	1.2	24	13
Boro	1.8	12	1
Carbonio (grafite)	2.0	9	2
Magnesio	4.0	24	16
Alluminio	4.6	25	13
Silicone	4.7	20	7
Zolfo	5.3	24	13
Calcio	6.7	26	20
Cromo	8.6	23	10
Ferro	9.3	25	12
Nichel	9.8	26	14
Rame	10.6	24	16
Zinco	10.9	25	19
Germanio	12.1	26	14
Arsenico	12.5	25	17
Argento	17.9	26	20
Stagno	19.7	26	22
Oro	32.7	25	22
Piombo	34.4	27	26

un particolare valore costante per ogni sostanza. Ad esempio per il piombo, T_D ha il valore empirico di 88 K mentre per il carbonio, T_D è pari a 1860 K. In base a questi dati si può dedurre che un valore in questa scala di T/T_D pari a 0.600 corrisponde a T = 53 K per il piombo, e a T = 1120 K per il carbonio. Viceversa, la temperatura ambiente (all'incirca 300 K) corrisponde a T/T_D = 3.4 per il piombo e a T/T_D = 0.16 per il carbonio. Si vede quindi dalla Fig. 29.16 che in un primo tempo, quando si conoscevano solo le capacità termiche molari a temperatura ambiente, si considerava che il piombo seguisse la legge di Dulong–Petit e che il carbonio fosse un'eccezione.

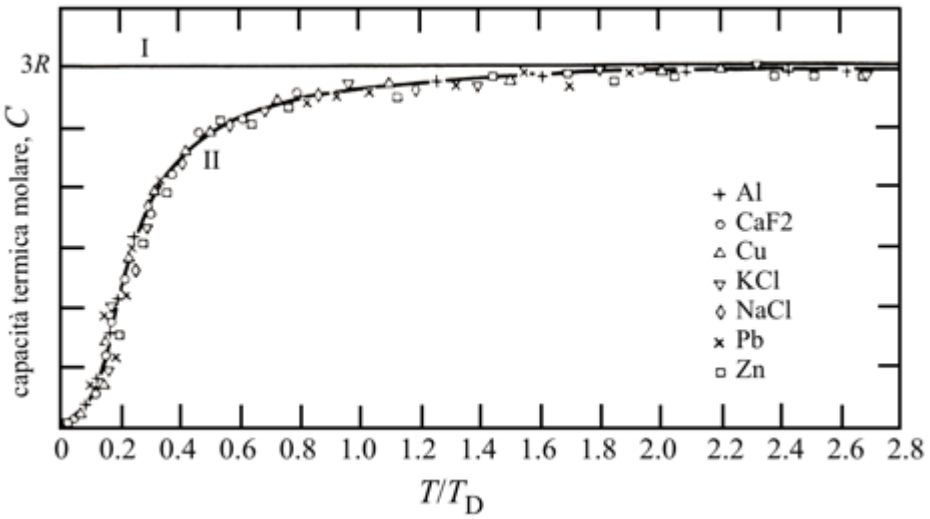


Fig. 29.16. Capacità termiche molari sperimentali per alcuni solidi. La curva I rappresenta la legge di Dulong e Petit, e la curva II rappresenta il risultato della teoria dovuta a Debye.

La linea retta I, in Fig. 29.16, rappresenta il valore trovato da Dulong e Petit nel 1819; essa è in accordo con i risultati sperimentali a temperature elevate, ma se ne discosta a basse temperature; tale curva corrisponde all'ipotesi che in un solido ogni atomo vibri indipendentemente come un oscillatore armonico. La curva II è dedotta dalla teoria di Debye (1912), secondo la quale si può ottenere, indipendentemente da esperienze sulla capacità termica molare, una temperatura caratteristica T_D, che è direttamente legata alla frequenza di vibrazione caratteristica della sostanza; si usano poi i principi della meccanica quantistica per analizzare le vibrazioni accoppiate degli atomi in un solido, e si ottiene una espressione per la capacità termica molare che, espressa in termini del rapporto adimensionale T/T_D, è la stessa per tutte le sostanze. L'ottimo accordo fra questa espressione (curva II) e i risultati sperimentali rappresenta un successo della fisica quantistica.

Quesiti

29.29. Il solfuro di rame è un composto costituito da rame e zolfo. Quale pensate sia la capacità termica molare di un campione di solfuro di rame a temperatura ambiente? Per rispondere al quesito dovete conoscere il rapporto tra gli atomi di rame e gli atomi di zolfo nel solfuro di rame?

29.30. L'ottone è una lega di rame e zinco. In base alla Tabella 29.9, quale pensate sia la capacità termica molare di un campione d'ottone a temperatura ambiente?

29.11. Calore specifico

Nella vita quotidiana si esprime generalmente la quantità di una sostanza riferendosi alla massa anziché al numero di atomi. Perciò è utile conoscere la variazione dell'energia interna riferita all'unità di massa di una sostanza quando la sua temperatura viene innalzata di un grado. Questa grandezza è detta comunemente *calore specifico c* della sostanza.

La massa di una mole di un elemento monoatomico di massa atomica m è $N_0 \cdot m$, dove N_0 è il numero di Avogadro, e il calore specifico è dato quindi dal rapporto tra la capacità termica molare e la massa molare, cioè si ha:

[29.51] $$c = \frac{C}{N_0 \cdot m}.$$

Dai dati della Tabella 29.5 possiamo calcolare il calore specifico dell'alluminio; otteniamo:

[29.52] $$c_{\mathrm{Al}} = \frac{25\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \times 4.6 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}} \cong 900\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}} = 0.9\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg \cdot K}}.$$

Il calore specifico del piombo è invece:

[29.53] $$c_{\mathrm{Pb}} = \frac{27\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \times 34.4 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}} \cong 130\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}} = 0.13\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg \cdot K}}.$$

Mentre la capacità termica molare dell'alluminio e quella del piombo differiscono di poco, il calore specifico dell'alluminio è oltre 6 volte quello del piombo.

Questa differenza è dovuta al fatto che il numero di atomi di piombo in una unità di massa di piombo è minore di un sesto del numero di atomi di alluminio in una unità di massa di alluminio.

Quando una sostanza viene riscaldata, si produce quasi sempre un aumento del volume della sostanza e, poiché i corpi sono normalmente immersi nell'aria, un corpo che si sta dilatando deve spostare l'atmosfera per occupare un volume maggiore. L'atmosfera esercita una pressione di circa 1.0×10^5 Pa al livello del mare e di conseguenza il corpo deve compiere un certo lavoro per riuscire a spostarla; ed è il riscaldamento che fornisce al corpo l'energia necessaria per compiere questo lavoro.

La dilatazione del solidi e dei liquidi quando vengono riscaldati è così piccola che di solito può essere trascurata, ma ciò non è più valido nel caso dei gas.

Ricorderete che quando abbiamo determinato il valore della capacità termica molare di un gas monoatomico nel paragrafo 29.8, abbiamo specificato che il volume rimaneva costante e che al crescere della temperatura di un gas racchiuso in un recipiente, la sua pressione aumenta (paragrafo 29.3).

Come varierà la capacità termica molare di un gas se si mantiene costante la pressione, permettendo al volume di aumentare?

Per osservare sperimentalmente il fenomeno, si può racchiudere il gas in un cilindro provvisto di un pistone mobile (Fig. 29.5). Dato che, mentre il pistone si muove verso l'esterno, viene compiuto un lavoro contro la pressione atmosferica, la quantità di energia fornita al gas per innalzarne di una data quantità la sua temperatura deve essere maggiore di quella necessaria per innalzarne la temperatura quando il volume è mantenuto costante.

Ci attendiamo quindi di trovare che la capacità termica molare di un gas a pressione costante, C_p, sia maggiore della sua capacità termica molare a volume costante, C_V. Poiché $c = C/N_0 \cdot m$, anche il calore specifico di un gas a pressione costante, c_p, dovrebbe essere maggiore del suo calore specifico a volume costante, c_V. Le capacità termiche molari e i calori specifici che sono stati osservati per alcuni gas sono elencati nella Tabella 29.10: potete notare che C_p è realmente maggiore di C_V e che c_p è maggiore di c_V.

Tabella 29.10. Valori osservati delle capacità termiche molari e dei calori specifici di alcuni gas.

Gas	Massa molecolare (kg)	C_p ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	C_V	c_p ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	c_V
He	6.65×10^{-27}	20.8	12.5	5.20	3.15
Ar	6.63×10^{-26}	20.8	12.5	0.521	0.312
H_2	3.35×10^{-27}	28.9	20.5	14.2	10.1
N_2	4.65×10^{-26}	28.9	20.6	1.04	0.740
O_2	5.32×10^{-26}	29.4	21.0	0.912	0.651

Quesiti

29.31. (*a*) Usando le informazioni contenute nella Tabella 29.9, calcolare il calore specifico del ferro a temperatura ambiente.
(*b*) Un pezzo di ferro di 2,00 kg viene riscaldato da 20 °C a 80 °C. Qual è la variazione dell'energia interna del pezzo di ferro?

29.32. Due blocchi di massa uguale, uno di alluminio e l'altro di piombo, hanno una temperatura vicina alla temperatura ambiente. Entrambi subiscono un aumento ΔT della temperatura. Qual è il rapporto tra gli aumenti dell'energia interna?

29.33. Un campione di 25 g di argo è racchiuso in un cilindro provvisto di un pistone mobile. La sua temperatura è 20 °C. Quanta energia si deve fornire al gas per innalzarne di 50 °C la temperatura, se:
(*a*) il pistone viene tenuto fermo?
(*b*) il pistone è libero di muoversi in modo da mantenere costante la pressione?

29.12. Trasmissione del calore

Sappiamo dalla vita quotidiana che un piatto di minestra calda si raffredda finché la sua temperatura non è uguale a quella della stanza in cui si trova. L'energia interna della stanza con l'aria, i mobili e i muri è molto maggiore dell'energia interna del piatto di minestra e ciononostante l'energia interna si trasmette dalla minestra a temperatura più alta all'ambiente a temperatura più bassa. Quando avviene uno scambio di energia interna fra due corpi qualsiasi a temperature diverse senza che venga compiuto lavoro, si dice che avviene una trasmissione di calore; il calore si trasmette da un corpo a temperatura più alta a un corpo a temperatura più bassa e mai nel verso opposto.

Tranne che quando si trova alla temperatura di fusione o di ebollizione, un aumento dell'energia interna di un corpo ne aumenta la temperatura.

La quantità di calore trasmessa sia Q e la variazione di temperatura sia ΔT, le due grandezze sono legate dalla relazione:

[29.54] $$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \,.$$

In questa relazione c è il calore specifico del corpo (vedi paragrafo 29.11) e m è la massa del corpo. Per esempio, una quantità di calore di 3.0×10^4 J che si trasmette a 4.0 kg di acqua [$c = 4.2\times10^3$ J/(kg·K)] produrrà una variazione di temperatura pari a:

[29.55] $$\Delta T = \frac{Q}{c \cdot m} = \frac{3.0\times10^4\ \mathrm{J}}{4.2\times10^3\ \dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K}}\times 4.0\ \mathrm{kg}} = 1.8\ \mathrm{K}\,.$$

Il prodotto della massa di un corpo per il suo calore specifico, $c{\cdot}m$, è detto *capacità termica* del corpo. Maggiore è la capacità termica di un corpo, minore è la variazione di temperatura prodotta dal calore assorbito.

Per assicurare una trasmissione di calore costante si usano liquidi e gas ed è, ad esempio, ciò che viene fatto nei motori delle automobili facendovi circolare acqua, che viene riscaldata dal motore e cede il calore assorbito all'atmosfera attraverso il radiatore. L'energia interna della centrale termica di una casa viene spesso distribuita nello stesso modo mediante acqua calda che fluisce nei radiatori. Tali scambi di calore hanno un'importanza fondamentale nelle macchine termiche, come vedremo nel paragrafo seguente.

La trasmissione del calore, come l'acqua che scorre in un tubo o la carica elettrica che fluisce in un conduttore, è una grandezza dotata di segno. Quando viene versata dell'acqua in un recipiente, la quantità di acqua contenuta nel recipiente aumenta: la corrente è positiva. Lo stesso ragionamento si applica alla trasmissione del calore. Quando il calore viene trasmesso a un corpo, l'energia interna del corpo aumenta e la quantità di calore trasmessa è positiva. Quando un corpo emette calore, la sua energia interna diminuisce: la quantità di calore trasmessa è negativa.

Quesiti

29.34. Due litri d'acqua a una temperatura di 40 °C vengono mescolati in un recipiente isolato con due litri d'acqua a 20 °C. La temperatura finale dell'acqua è 30 °C.
(*a*) Perché l'acqua viene mescolata in un recipiente isolato?
(*b*) Quanto vale la quantità di calore che viene trasmessa all'acqua fredda?
(*c*) Quanto vale la quantità di calore che viene trasmessa all'acqua calda?

29.35. Un sasso di capacità termica 50 J/°C alla temperatura di 60 °C viene collocato in 5.0 kg di acqua a 22°C (temperatura ambiente).
(*a*) Calcolare la quantità di calore ceduta all'acqua, trascurando l'aumento di temperatura dell'acqua.
(*b*) Utilizzando la risposta data al punto (*a*), calcolare l'aumento di temperatura dell'acqua. È giustificabile il fatto di avere trascurato l'aumento della temperatura dell'acqua nel calcolo del calore ceduto?

29.36. Supponete che 10 L (pari a 10 kg) di refrigerante al minuto escano dal motore di un'automobile ed entrino nel radiatore a una temperatura di 100 °C, da cui escono poi alla temperatura di 40 °C. Il calore specifico del refrigerante è 3.2 J/(g·°C). Quanto vale la quantità di calore scambiata con l'aria riferita all'unità di tempo?

29.13. Equivalente meccanico del calore

Se il calore è proprio un modo di scambiare energia, allora una qualsiasi unità di energia potrebbe essere presa come unità di calore. Ad esempio la caloria (simbolo cal) era stata definita prima che fosse universalmente accettato il fatto che calore e lavoro sono i due modi che conosce la natura per far variare l'energia di un sistema fisico. La prima misura dell'equivalente meccanico della caloria, cioè quanti joule corrispondono ad 1 caloria, fu eseguita da James Prescott Joule.

Fig. 29.17. Apparato di Joule per la determinazione dell'equivalente meccanico del calore. I pesi che scendono fanno girare delle palette che agitano l'acqua nel contenitore, aumentando così la sua temperatura.

La relazione fra le «unità di calore» e le «unità meccaniche» può essere ricavata da esperimenti nei quali una nota quantità di energia meccanica, misurata quindi in joule, è ceduta ad un sistema, per esempio dell'acqua; misurando l'aumento di temperatura si può calcolare, usando la definizione di Q data nel paragrafo 29.12, quanto calore, misurato in calorie, produrrebbe lo stesso effetto. Si ottiene così il rapporto fra joule e calorie, il cosiddetto *equivalente meccanico del calore*. Joule usò un apparato nel quale dei pesi abbassandosi facevano ruotare delle palette in un contenitore pieno d'acqua (Fig. 29.17). La perdita d'energia meccanica veniva calcolata conoscendo le masse e l'altezza dalla quale le masse stesse venivano fatte scendere, mentre il calore equivalente veniva calcolato dalla massa dell'acqua e dell'aumento della sua temperatura. Joule voleva dimostrare che la stessa quantità di calore poteva essere ottenuta spendendo un ben definito lavoro, indipendentemente dal metodo usato per produrre il lavoro stesso. Per verificare questo mescolò del mercurio, strofinò fra loro anelli di ferro immersi in mercurio, immerse in acqua una resistenza elettrica e così via. In tutti i casi trovò valori della costante di proporzionalità fra lavoro e calore in accordo fra loro entro il suo errore sperimentale del 5%. Joule non aveva a sua disposizione la possibilità di misurare la temperatura con l'accuratezza odierna, né poteva valutare il calore perso dal sistema come sarebbe possibile oggi. I suoi esperimenti pioneristici sono notevoli non solo per l'abilità e l'ingegnosità ma anche per l'influsso che essi esercitarono nel convincere gli scienziati dell'equivalenza fra calore e lavoro.

I risultati sperimentali danno:

[29.56] $$1\,\text{cal} = 4.186\,\text{J}\,.$$

cioè 4.186 kJ è il lavoro meccanico necessario per portare la temperatura di 1 kg d'acqua da 14.5°C a 15.5°C, ottenendo lo stesso risultato della somministrazione di 1 kcal di calore.

29.13. Lavoro compiuto da un gas

Consideriamo un cilindro, dotato di un pistone inizialmente fermo, contenente gas compresso. Quando il pistone è messo in moto, spinge il gas che acquista energia cinetica e può compiere lavoro su altri corpi con cui può essere in contatto (Fig. 29.18).

Il lavoro compiuto dal pistone può essere calcolato in base all'area della zona sotto la curva del grafico della forza in funzione della posizione. La forza che agisce sul pistone si ottiene moltiplicando la pressione esistente dentro il cilindro, p, per la sezione del pistone, A. Per spostamenti piccoli il lavoro è:

[29.57] $$L = F \cdot \Delta x = p \cdot A \cdot \Delta x\,.$$

Il prodotto $A \cdot \Delta x$ è la variazione ΔV del volume del gas, quindi il lavoro può essere espresso nella forma:

[29.58] $$L = p \cdot \Delta V\,.$$

Poiché la legge dei gas evidenzia che pressione e volume sono legati da una relazione, è conveniente calcolare il lavoro in base all'area della zona sotto la curva del grafico della pressione in funzione del

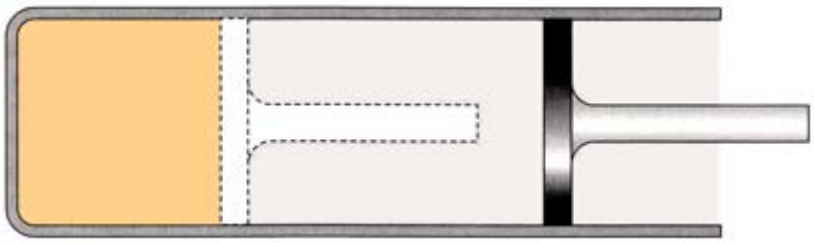


Fig. 29.18. Un gas, contenuto in un cilindro, che raddoppia il suo volume mentre preme contro il pistone. Il contatto termico con l'ambiente può variare e non è indicato nel disegno.

volume, nel caso in cui la pressione non è costante. In questo caso posiamo riscrivere la [29.58] utilizzando il simbolismo integrale:

[29.59] $$L = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot \mathrm{d}V$$

dove L risulta dato dalla somma (dall'integrale) dei lavori infinitesimi $p \cdot \mathrm{d}V$ mentre il volume passa da V_i a V_f. lentissimamente; inoltre, durante ogni variazione infinitesima dV del volume, si può considerare che p rimanga pressoché costante, variando però da dV a dV.

Secondo il principio di conservazione dell'energia, il lavoro compiuto dal pistone corrisponde alla perdita di energia interna del gas. Per comprendere questo processo a livello molecolare, esaminiamo l'urto di una molecola di gas contro il pistone che si muove nella direzione dell'asse x positivo con velocità $w\mathbf{i}$.

Indichiamo con $v\mathbf{i}$ la componente secondo l'asse delle ascisse della velocità di una molecola di gas prossima alla collisione con il pistone. Nel sistema di riferimento del pistone la componente secondo l'asse x della velocità di questa molecola sarà:

[29.60] $$v^* \mathbf{i} = v\mathbf{i} - w\mathbf{i} \,.$$

Dato che la massa del pistone è praticamente infinita confrontata con la massa della molecola, se ipotizziamo che l'urto sia elastico, questa componente della velocità della molecola dopo la collisione avrà segno opposto. Se indichiamo con $v^{*\prime}\mathbf{i}$ la velocità della molecola dopo l'urto nel sistema di riferimento del pistone, si ha:

[29.61] $$v^{*\prime}\mathbf{i} = -v^* \mathbf{i} = -v\mathbf{i} + w\mathbf{i} \,.$$

Ed esprimendola nel sistema di riferimento del laboratorio, otteniamo:

[29.62] $$v'\mathbf{i} = v^{*\prime}\mathbf{i} + w\mathbf{i} = -v\mathbf{i} + 2w\mathbf{i} \,.$$

Un urto elastico contro il pistone in movimento riduce di $2w$ il modulo della componente secondo l'asse x della velocità. Poiché numerose molecole urtano il pistone molte volte al secondo, gli urti con il pistone in movimento hanno un effetto rilevante sull'energia interna del gas.

29.14. Lavoro svolto da un gas ideale a temperatura costante

Supponiamo che un campione di n moli di un gas ideale, racchiuso in un dispositivo con un pistone cilindrico, possa espandersi da un volume iniziale V_i a un volume finale V_f. Supponiamo inoltre che la temperatura T del gas sia mantenuta costante durante tutto il processo. Calcoliamo il lavoro svolto dal gas (ideale) durante questa *espansione isoterma* (il cui opposto è detta *compressione isoterma*).

Il diagramma V-p per un'espansione o compressione *isoterma* è un grafico che descrive l'andamento della pressione in funzione del volume di un gas la cui temperatura è mantenuta costante, cioè il grafico della funzione

[29.63] $$p = nRT \cdot \frac{1}{V} = (\text{costante}) \cdot \frac{1}{V} \,.$$

Pertanto la trasformazione isoterma dovrà giacere su una curva isoterma, come è esemplificato dall'espansione tra gli stati i ed f della Fig. 29.19 e della Fig. 29.20.

Calcoliamo il lavoro svolto da un gas ideale durante l'espansione isoterma. La [29.59] rappresenta l'espressione generale per il lavoro svolto durante una qualsiasi variazione di volume del gas. Poiché il gas è ideale, possiamo sostituire nella [29.59] il valore di p dato dalla [29.63], ottenendo

[29.64] $$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot \mathrm{d}V \,.$$

Dato che stiamo trattando di un'espansione isoterma, la temperatura deve essere costante, quindi

[29.65] $$L = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{\mathrm{d}V}{V} = nRT \left[\ln V\right]_{V_i}^{V_f}$$

ovvero

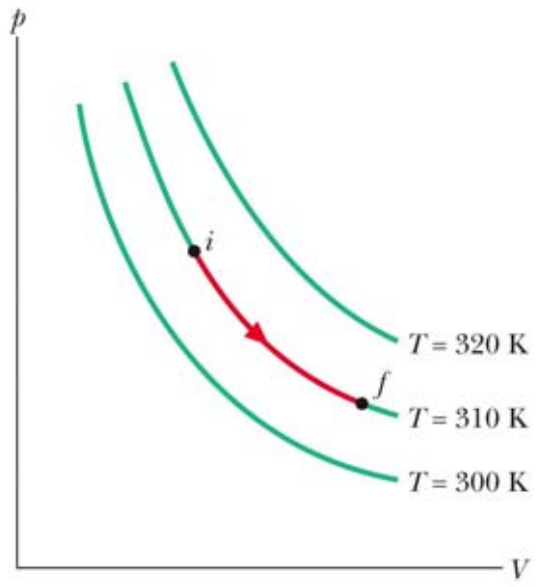


Fig. 29.19. Tre isoterme sul diagramma *V-p*. Il percorso evidenziato sull'isoterma intermedia rappresenta un'*espansione isoterma* di un gas dallo stato iniziale «*i*» allo stato finale «*f*». Il percorso inverso dallo stato «*f*» allo stato «*i*» rappresenterebbe una *compressione isoterma*.

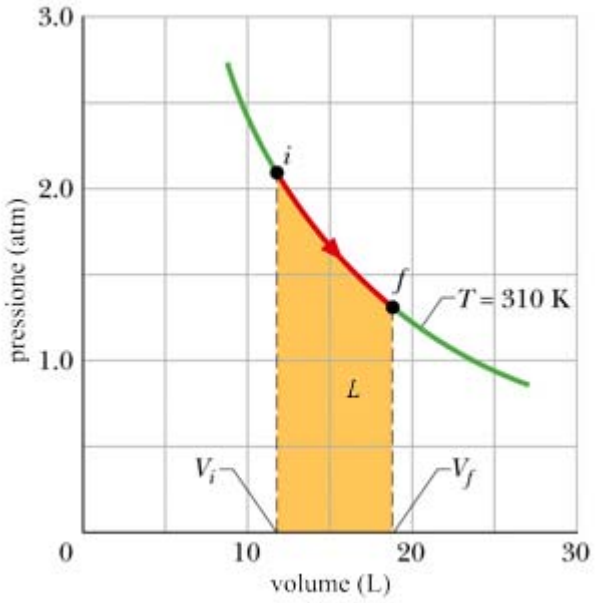


Fig. 29.20. L'area in colore rappresenta il lavoro compiuto dal gas di Fig. 29.19 mentre si espande a temperatura costante.

[29.66] $$L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}.$$ (gas ideale, trasformazione a temperatura costante o *isoterma*)

Ricordiamo che il simbolo «ln» indica un *logaritmo naturale*, cioè, un logaritmo in base e = 2.718 ...

Per un'espansione, $V_f > V_i$ per definizione; quindi il rapporto V_f / V_i, nella [29.66] è maggiore dell'unità. Il logaritmo di una quantità maggiore di 1 è positivo, e così il lavoro *L* svolto da un gas ideale durante un'espansione isoterma è positivo, come ci si aspetta. Per una compressione, abbiamo $V_f < V_i$, per cui il rapporto dei volumi nella [29.66] è inferiore all'unità. In questa equazione il logaritmo, e quindi il lavoro *L*, è negativo, come anche in questo caso ci aspettavamo.

Quesiti

29.37. Una mole di ossigeno (Fig. 29.20) si espande a temperatura costante *T* di 310 K da un volume iniziale V_i di 12 L a un volume finale V_f di 19 L.
(*a*) Quanto lavoro viene svolto dal gas in espansione?
(*b*) Quanto lavoro è svolto dal gas durante una compressione da V_i = 19 L a V_f = 12 L?

29.15. Lavoro svolto da un gas ideale a volume costante e a pressione costante

La [29.66] non fornisce il lavoro *L* svolto da un gas ideale durante qualsiasi processo termodinamico. Essa dà invece il lavoro svolto soltanto quando la temperatura viene mantenuta costante. Se la temperatura varia, allora il simbolo *T* nella [29.64] non può essere portato fuori dal simbolo di integrale come nella [29.65], e perciò non possiamo concludere con la [29.66].

Possiamo però ritornare alla [29.64] per trovare il lavoro *L* svolto da un gas ideale (o un qualsiasi gas) in altre due trasformazioni: a volume costante (*trasformazione isocora*) e a pressione costante (*trasformazione isobara*). Se il volume è mantenuto costante, dalla [29.64] si ha

[29.67] $$L = 0.$$ (trasformazione a volume costante o *isocora*)

Se invece il volume varia mentre resta costante la pressione p l'equazione [29.64] diventa

[29.68] $$L = p \cdot (V_f - V_i) = p \cdot \Delta V \ .$$ (trasformazione a pressione costante o *isobara*)

Quesiti

29.38. Rappresentare in un diagramma V-p, in uno T-V e in uno T-p le seguenti trasformazioni:
(*a*) una isoterma;
(*b*) una isocora;
(*c*) una isobara.

29.16. La prima legge della termodinamica

Abbiamo esaminato due diversi modi per cambiare l'energia interna di un gas: il *calore* e il *lavoro*. Per convenzione, il lavoro compiuto dal gas sull'ambiente esterno è considerato positivo, quindi la variazione dell'energia interna del gas come conseguenza sia del calore che del lavoro è data da:

[29.69] $$\Delta E_{\text{int}} = Q - L \ .$$

Supponiamo che una certa massa di gas subisca una variazione di pressione, volume e temperatura, ed esaminando solo la condizione iniziale e quella finale, chiediamoci quanto lavoro ha compiuto il gas e quanto calore gli è stato fornito.

Rispondiamo alla domanda studiando una situazione specifica. Supponiamo che una certa massa di azoto contenuta in un cilindro dotato di pistone (queste considerazioni sono valide approssimativamente anche per l'aria) abbia inizialmente pressione $p_A = 5.0\times10^5$ Pa, temperatura $T_A = 500$ K e volume $V_A = 2.0\times10^{-3}$ m^3 (punto A nella Fig. 29.21). Le condizioni finali del gas sono individuate dal punto C nella Fig. 29.21. Ovviamente i tre parametri sono cambiati.

La temperatura del gas durante il processo dipende dalla temperatura esterna e dal tipo di contatto termico. La temperatura influenza la pressione e quindi il lavoro compiuto per una determinata variazione del volume.

Ne deriva che né il calore né il lavoro sono determinati dalle condizioni iniziali e finali del gas.

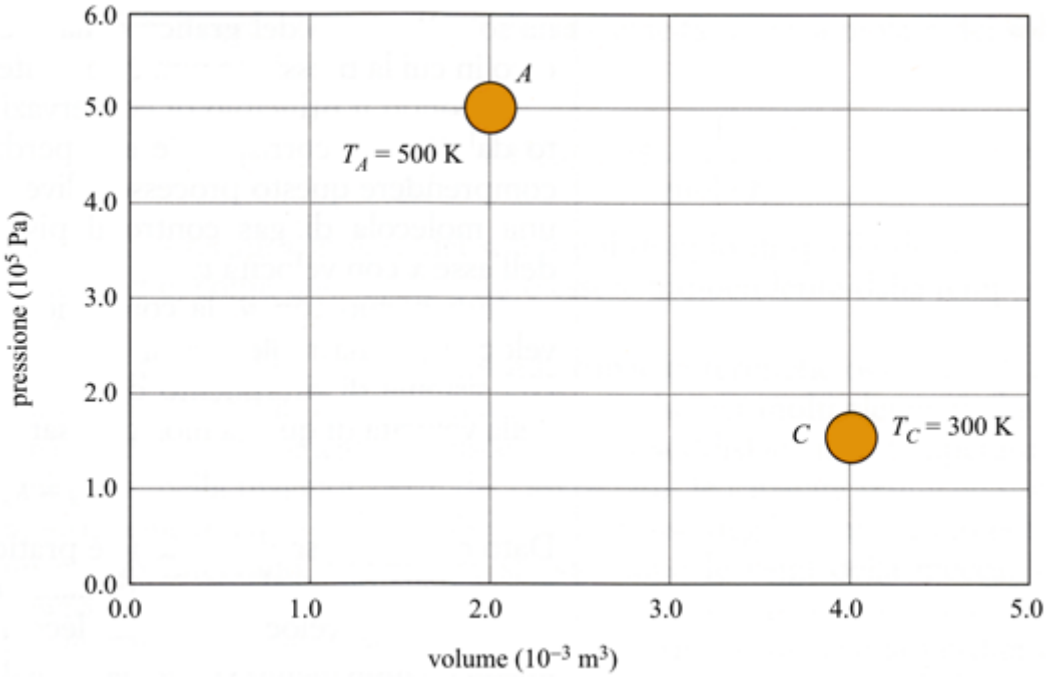


Fig. 29.21. Due stati termodinamici sul diagramma V-p per una certa massa di azoto.

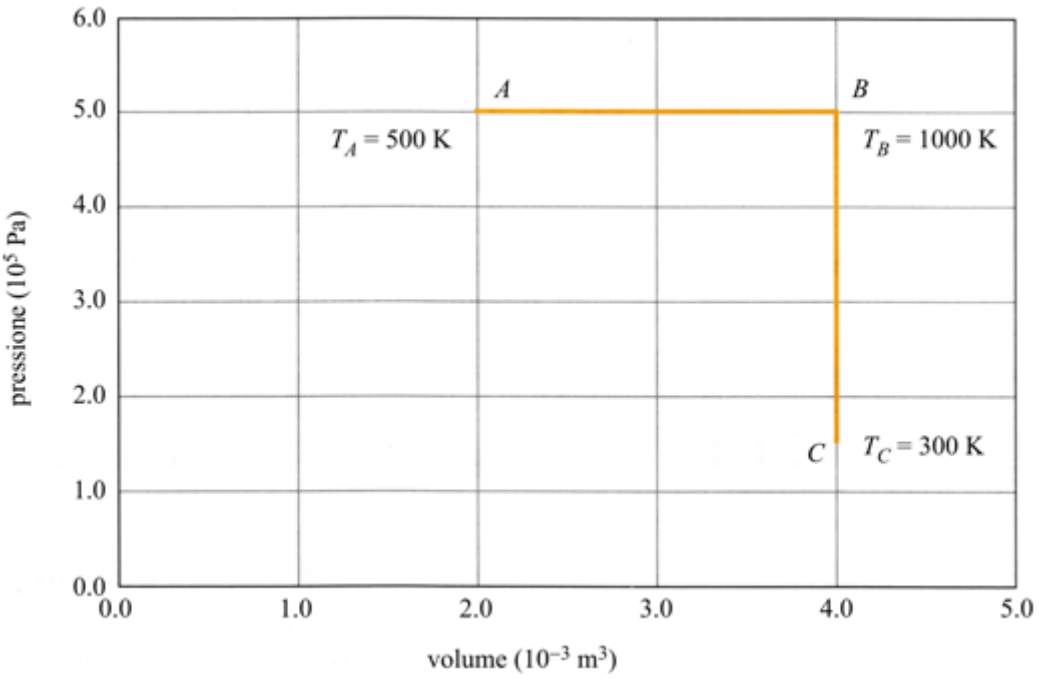


Fig. 29.22. Un percorso da *A* a *C* riferito alla Fig. 29.21, costituito da una trasformazione a pressione costante, seguita da una trasformazione a volume costante.

Per osservare l'effetto delle condizioni intermedie sul calore fornito e sul lavoro compiuto, possiamo confrontare tre diverse trasformazioni dalla condizione (stato termodinamico) *A* alla condizione (stato termodinamico) *C*. La trasformazione più semplice, ma meno pratica è illustrata nella Fig. 29.22. Da *A* a *B* il gas spinge il pistone a pressione costante (trasformazione isobara). Per farlo, il cilindro deve essere posto in contatto termico con un corpo a temperatura molto alta; se il volume raddoppia, raddoppia anche la temperatura in kelvin. Perché la temperatura del gas a pressione costante aumenti, deve essere fornito al gas il calore Q_{AB}:

[29.70] $$Q_{AB} = nC_p \Delta T_{AB}$$

dove *n* è il numero dì moli e C_p è la capacità termica molare dell'azoto a pressione costante. Applicando l'equazione di stato dei gas perfetti che mette in relazione *V*, *p* e *T* (paragrafo 29.3, equazione [29.13]), troviamo per il numero *N* di molecole di gas nel cilindro:

[29.71] $$N = \frac{pV}{kT}.$$

O, in maniera equivalente, utilizzando la [29.40] si può ricavare per il numero *n* di moli di gas nel cilindro:

[29.72] $$n = \frac{pV}{RT}.$$

Sostituendo nelle [29.71] e [29.72] i valori relativi al punto *A* della Fig. 29.21, si ottiene:

[29.73] $$N = \frac{pV}{kT} = \frac{5.0\times10^5\ \text{Pa}\times2.0\times10^{-3}\ \text{m}^3}{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times500\ \text{K}} = 1.45\times10^{23}\ \text{molecole}$$

e

[29.74] $$n = \frac{pV}{RT} = \frac{5.0\times10^5\ \text{Pa}\times2.0\times10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times500\ \text{K}} = 0.24\ \text{mol}.$$

Ricordiamo anche che il numero di moli *n* è dato dal rapporto tra il numero di molecole *N* e il numero di Avogadro N_0:

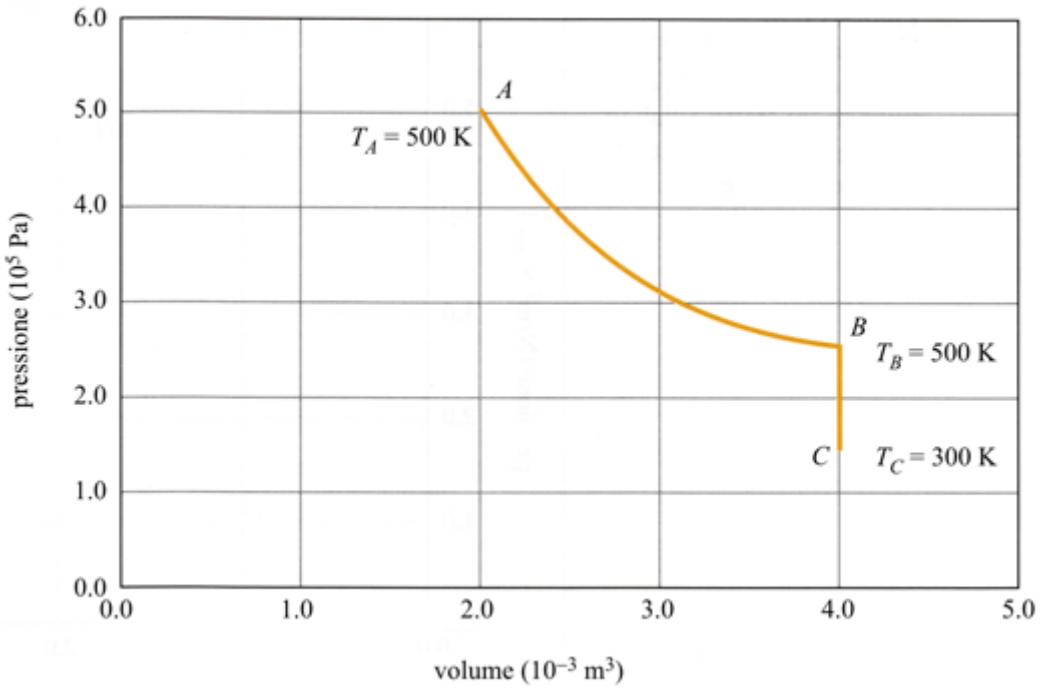


Fig. 29.23. Un percorso da *A* a *C* riferito alla Fig. 29.21, costituito da una trasformazione a temperatura costante, seguita da una trasformazione a volume costante.

[29.75] $$n = \frac{N}{N_0}.$$

Sostituendo il valore di *n* della [29.74] nella [29.70] e, utilizzando il valore di C_p riportato nella Tabella 29.10 per l'azoto, si ha:

[29.76] $$Q_{AB} = nC_p \Delta T_{AB} = 0.24\,\text{mol} \times 28.9\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (1000\,\text{K} - 500\,\text{K}) \cong 3.5\,\text{kJ}.$$

Il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione isobara è:

[29.77] $$L_{AB} = p \cdot \Delta V_{AB} = 5.0 \times 10^5\,\text{Pa} \times (4.0 - 2.0) \times 10^{-3}\,\text{m}^3 \cong 1.0\,\text{kJ}.$$

Infine, dallo stato termodinamico *B* allo stato termodinamico *C*, il gas viene raffreddato a volume costante (trasformazione isocora) passando così da 1000 K a 300 K e il calore estratto è:

[29.78] $$Q_{BC} = nC_V \Delta T_{BC} = 0.24\,\text{mol} \times 20.6\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (300\,\text{K} - 1000\,\text{K}) \cong -3.5\,\text{kJ}.$$

Questi dati sono riportati nella prima riga della Tabella 29.11.

Una seconda coppia di trasformazioni da *A* a *C* è rappresentata nella Fig. 29.23. Tra *A* e *B* il gas è mantenuto a temperatura costante (trasformazione isoterma) e per questo il gas deve essere in contatto termico con un corpo di grande capacità termica alla stessa temperatura. In queste condizioni il calore fluisce nel gas e compensa il suo raffreddamento dato che praticamente non varia la temperatura dei corpi con cui è a contatto.

Nell'espansione a temperatura costante (*espansione isoterma*) il calore fornito al gas uguaglia il lavoro compiuto dal gas perché se non varia la temperatura non varia nemmeno l'energia interna e quindi ponendo $\Delta E_{\text{int}} = 0$ nella [29.69] si ottiene:

[29.79] $$Q_{AB} = L_{AB}$$

Il lavoro L_{AB} può essere calcolato in base all'area della zona sotto la curva di *p* in funzione di *V* di Fig. 29.23, utilizzando il risultato del paragrafo 29.14 e cioè la [29.66]:

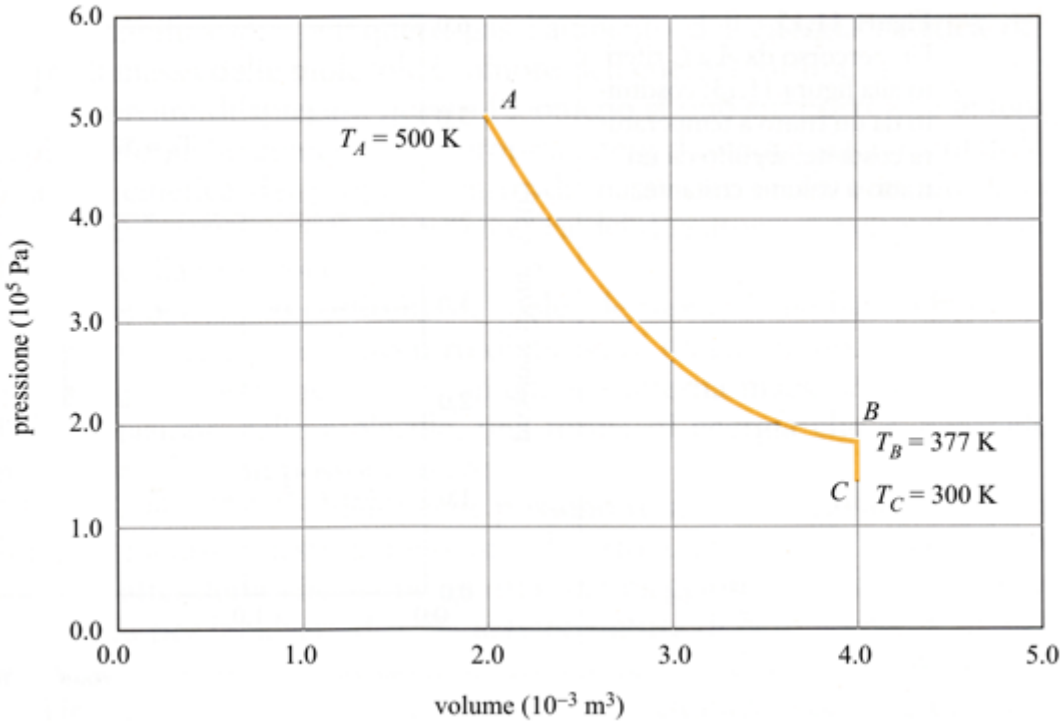


Fig. 29.24. Un percorso da *A* a *C* riferito alla Fig. 29.21, costituito da una trasformazione adiabatica, seguita da una trasformazione a volume costante.

[29.80] $$L_{AB} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 0.24\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500\ \text{K} \times \ln \frac{4.0}{2.0} \cong 0.7\ \text{kJ}\,.$$

Da *B* a *C* il gas viene raffreddato a volume costante (trasformazione isocora) passando così da 500 K a 300 K. I risultati delle due trasformazioni seguite dal gas in Fig. 29.23 sono riportati nella seconda riga della Tabella 29.11.

Infine, il cilindro può essere isolato termicamente dall'esterno durante l'espansione (*espansione adiabatica*). In pratica ciò può essere ottenuto senza fare uso di materiale isolante se l'espansione è sufficientemente veloce in modo da evitare che il calore fluisca dal cilindro al gas, come quando si stappa una bottiglia di spumante. Il percorso seguito in questa trasformazione è illustrato nella Fig. 29.24. Durante l'espansione adiabatica il gas raffredda fino a 377 K. Il calore e il lavoro relativi a questa trasformazione sono riportati nella terza riga della Tabella 29.11.

Benché il calore e il lavoro cambino in modo considerevole da riga a riga della Tabella 29.11, la variazione dell'energia interna è indipendente dal percorso seguito, si dice quindi che l'*energia interna è una variabile di stato*. Questa asserzione ([29.69]) è nota come *primo principio della termodinamica*. Questa legge è in realtà una generalizzazione della legge di conservazione dell'energia, che include l'energia trasferita sotto forma di calore e ci dice che la natura conosce due vie per far variare l'energia interna: il calore e il lavoro. Su scala macroscopica il calore non appartiene al campo della meccanica perché non ha relazione con le forze. A livello molecolare, tuttavia, il calore può essere espresso sotto forma di collisioni che obbediscono alle leggi della meccanica, per lo meno per i gas monoatomici.

Tabella 29.11. Il calore, il lavoro e la variazione di energia interna per differenti trasformazioni.

Trasformazione	Q_{AB} (kJ)	L_{AB} (kJ)	Q_{BC} (kJ)	ΔE_{int} (kJ)
Figura 29.22	3.5	1.0	–3.5	–1.0
Figura 29.23	0.7	0.7	–1.0	–1.0
Figura 29.24	0	0.6	–0.4	–1.0

Quesiti

29.39. Suddividere l'area della zona sotto le curve delle Figg. 29.23 e 29.24 in un adeguato numero di poligoni trapezoidali e determinare la somma delle loro aree in modo da verificare i dati riportati nella terza colonna della tabella 29.11

29.40. Perché nella terza riga della Tabella 29.11 Q_{AB} è uguale a zero?

29.41. Tenendo presente che l'energia interna è una variabile di stato che dipende solo dalla temperatura, calcolare L_{AB} per l'espansione adiabatica di Fig. 29.24 e confrontarlo con il dato della Tabella 29.11.

29.17. Capacità termiche molari per un gas ideale

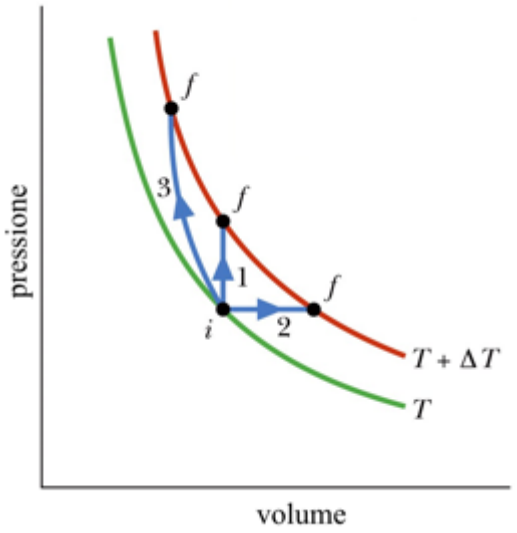


Fig. 29.25. Vengono qui riportati tre percorsi che rappresentano tre differenti trasformazioni che compie un gas ideale da uno stato iniziale a temperatura T a un certo stato finale a temperatura $T+\Delta T$.

In Fig. 29.25 vengono riportati tre percorsi che rappresentano tre differenti trasformazioni che compie un gas ideale da uno stato iniziale a temperatura T a un certo stato finale a temperatura $T+\Delta T$. La variazione ΔE_{int} di energia interna del gas è la stessa per queste tre trasformazioni e per ogni altra che dia luogo alla stessa variazione di temperatura.

La trasformazione (1) è una trasformazione *isocora*, la (2) è una trasformazione *isobara*, mentre la (3) è una *adiabatica*.

Dimostreremo ora il legame tra la capacità termica molare a volume costante e la capacità termica molare a pressione costante utilizzando due trasformazioni una a volume costante (la trasformazione *isocora* (1) di Fig. 29.25) e una a pressione costante (la trasformazione *isobara* (2) di Fig. 29.25). Entrambe le trasformazioni fanno passare il gas dalla *isoterma* a temperatura più bassa T alla *isoterma* a temperatura più alta $T+\Delta T$ con uguale variazione di energia interna del gas e questo perché l'energia interna dipende solo dalla temperatura.

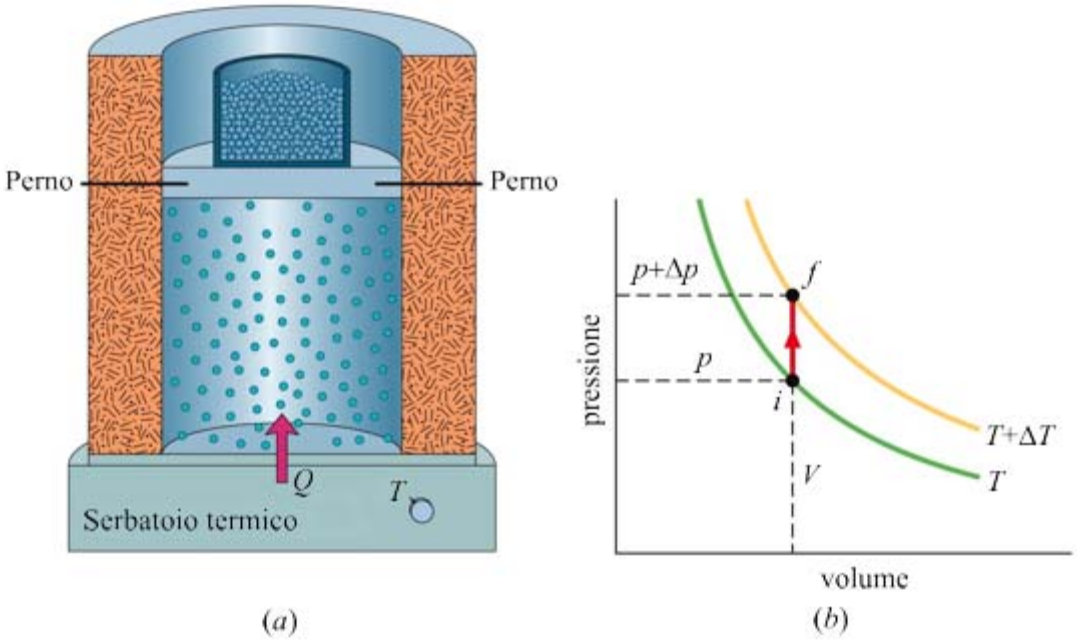


Fig. 29.26. (*a*) La temperatura di un gas ideale viene accresciuta da T a $T+\Delta T$ in una trasformazione a volume costante. Viene fornito calore ma non viene compiuto lavoro. (*b*) La trasformazione su un diagramma *V-p*.

Variazione di energia interna a volume costante

La Fig. 29.26(*a*) mostra *n* moli di un gas ideale a pressione *p* e temperatura *T*, racchiusi in un cilindro di volume fisso *V*. Questo stato iniziale del gas è segnato sulla curva *isoterma V-p* della Fig. 29.26(*b*). Supponiamo ora di fornire una piccola quantità di calore *Q* al gas, aumentando lentamente la temperatura della sorgente sulla quale poggia il cilindro. La temperatura del gas aumenta di una piccola quantità fino a $T+\Delta T$, e la sua pressione a $p+\Delta p$, portando il gas allo stato finale «*f*» su una nuova isoterma. La relazione che lega *Q* e C_V, la capacità termica molare a volume costante, è analoga alla [29.54]:

[29.81] $$Q = nC_V \Delta T \qquad \text{(volume costante).}$$

Inoltre se si mantiene il volume costante, $L = 0$. Quindi dalla prima legge della termodinamica ([29.69]), si ottiene per la variazione dell'energia interna del gas a volume costante

[29.82] $$\Delta E_{\text{int}} = Q - L = nC_V \Delta T - 0 = nC_V \Delta T \qquad \text{(volume costante).}$$

Variazione di energia interna a pressione costante

Supponiamo ora che la temperatura del gas sia aumentata della stessa piccola quantità ΔT come in precedenza, ma che il calore necessario *Q* sia aggiunto quando il gas è sotto pressione costante. Un meccanismo per eseguire questa operazione è illustrato nella Fig. 29.27(*a*); il diagramma *V-p* per il processo è tracciato nella Fig. 29.27(*b*). Questa volta il gas passa dalla prima alla seconda isoterma attraverso una trasformazione isobara. Possiamo subito prevedere che la relazione che lega *Q* e C_p, la capacità termica molare a pressione costante, sia ancora una volta analoga alla [29.54]:

[29.83] $$Q = nC_p \Delta T \qquad \text{(pressione costante).}$$

Ora, però, il calore *Q* sarà maggiore del calore fornito a volume costante, questo perché si dovrà fornire energia non solo per innalzare la temperatura del gas, ma anche per far compiere al gas il lavoro contro l'esterno, cioè per sollevare il pistone zavorrato di Fig. 29.27(*a*). Il lavoro fatto dal gas è pari a:

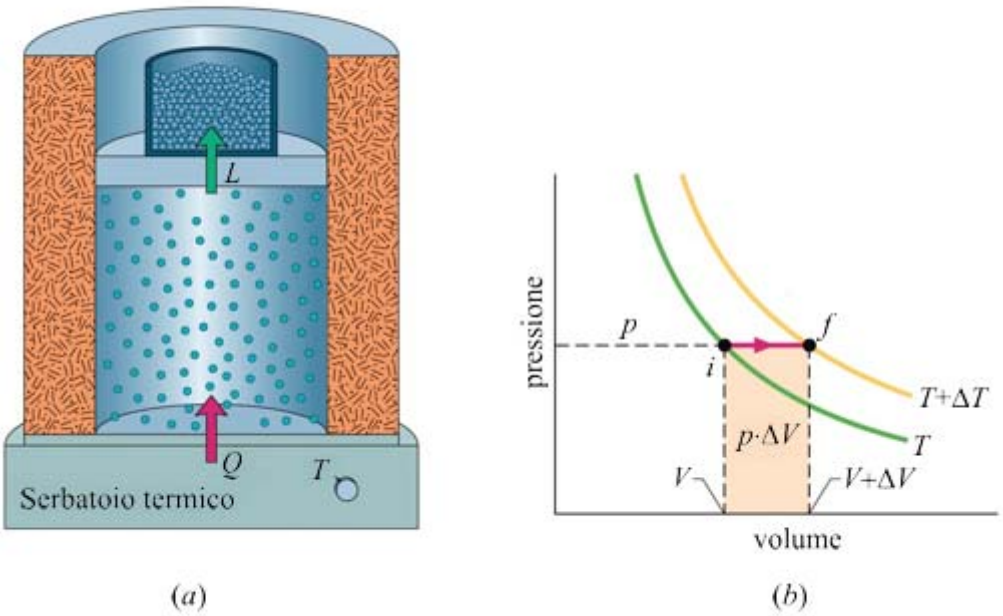


Fig. 29.27. (*a*) La temperatura di un gas ideale viene accresciuta da *T* a $T+\Delta T$ in una trasformazione a pressione costante. Viene fornito calore e viene compiuto lavoro per spostare il pistone zavorrato. (*b*) La trasformazione su un diagramma *V-p*. Il lavoro, $p\cdot\Delta V$, è l'area color sabbia sotto la linea che congiunge lo stato iniziale a quello finale.

[29.84] $L = p \cdot \Delta V$ (pressione costante)

e cioè corrisponde all'area evidenziata in colore nella Fig. 29.27(*b*). Quindi sempre dalla prima legge della termodinamica ([29.69]), si ottiene per la variazione dell'energia interna del gas a pressione costante

[29.85] $\Delta E_{\text{int}} = Q - L = nC_p \Delta T - p \cdot \Delta V$ (pressione costante).

Ora, applicando l'operatore variazione Δ ad entrambi i membri della equazione di stato dei gas perfetti [29.40] e, ricordando che *p*, *n*, *R* sono costanti, si ottiene:

[29.86] $p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$

Che ci permette di riscrivere la [29.85] nel seguente modo:

[29.87] $\Delta E_{\text{int}} = nC_p \Delta T - nR \cdot \Delta T = n(C_p - R)\Delta T$ (pressione costante).

E infine, ricordando ancora una volta che l'energia interna è una variabile di stato dipendente solo dalla temperatura, dalle [29.82] e [29.87] si ottiene la relazione tra le due capacità termiche molari:

[29.88] $C_p - C_V = R$

valida per i gas perfetti. A tal proposito si può notare l'ottimo accordo di questo risultato teorico con i dati forniti dalla Tabella 29.10 e relativi ad alcuni gas a sia monoatomici che biatomici e a diverse temperature.

Quesiti

29.42. La Fig. A mostra cinque trasformazioni di un gas su un diagramma *V*-*p*. Ordina le trasformazioni secondo i valori decrescenti della variazione di energia interna del gas.

29.43. Una bolla di 5.00 mol di elio (monoatomico) è immersa a una certa profondità in acqua; l'acqua (e quindi l'elio) subisce un aumento di temperatura Δ*T* di 20.0 °C a pressione costante. Come conseguenza, la bolla si espande.

(*a*) Quanto calore *Q* viene aggiunto all'elio durante l'espansione e l'aumento di temperatura?

(*b*) Qual è la variazione ΔE_{int} dell'energia interna dell'elio durante l'aumento di temperatura?

(*c*) Quanto lavoro *L* è compiuto dall'elio mentre si espande contro l'acqua che lo circonda durante l'aumento di temperatura?

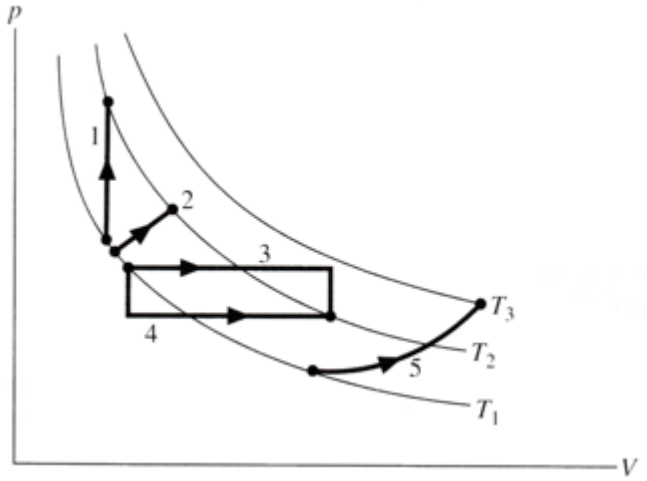


Fig. A

29.18. Espansione adiabatica di un gas perfetto

Le onde sonore si propagano attraverso l'aria e altri gas come una serie di compressioni ed espansioni che si verificano così rapidamente da non lasciare il tempo al calore di trasferirsi da una parte all'altra del mezzo. Nel paragrafo 29.16, abbiamo definito i processi per i quali $Q = 0$ come *trasformazioni adiabatiche*. Possiamo essere sicuri del fatto che $Q = 0$, sia effettuando il processo molto rapidamente (come per le onde sonore) sia eseguendolo lentamente in un ambiente ben isolato. Vediamo ora che cosa può dirci la teoria cinetica sui processi adiabatici.

La Fig. 29.28(*a*) mostra un cilindro isolato contenente un gas ideale e appoggiato su un piedistallo isolante. Togliendo il peso dal pistone, permettiamo al gas di espandersi adiabaticamente. All'aumentare del volume, diminuiscono sia la pressione sia la temperatura. Si può dimostrare (è necessario risolvere una equazione differenziale ai differenziali totali) che durante questa trasformazione adiabatica pressione e volume sono tali che

[29.89] $$pV^{\gamma} = \text{costante} \qquad \text{(trasformazione adiabatica)}$$

dove $\gamma = C_p / C_V$ è il rapporto tra le capacità termiche molari del gas. La [29.89] stabilisce che su un diagramma *V-p*, come quello della Fig. 29.28(*b*), il processo avviene lungo una linea (detta *adiabatica*) data da $p = \text{costante}/V^{\gamma}$. Quando il gas passa da uno stato iniziale a uno stato finale, possiamo riscrivere la [29.89] come

[29.90] $$p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma} \qquad \text{(trasformazione adiabatica).}$$

Possiamo anche scrivere un'equazione per una trasformazione adiabatica in funzione di T e V. A questo scopo usiamo l'equazione di stato dei gas perfetti ($pV = nRT$) per eliminare p dalla [29.89]; si ottiene

[29.91] $$\left(\frac{nRT}{V}\right) \cdot V^{\gamma} = \text{costante} \qquad \text{(trasformazione adiabatica)}$$

Poiché n ed R sono costanti, possiamo riscrivere questa espressione nella forma alternativa

[29.92] $$TV^{\gamma-1} = \text{costante} \qquad \text{(trasformazione adiabatica)}$$

dove ovviamente la costante che qui compare è diversa da quella della [29.89]. Quando un gas va da uno stato iniziale a uno stato finale, possiamo riscrivere la [29.89] come

[29.93] $$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} \qquad \text{(trasformazione adiabatica).}$$

Nella Tabella 29.12 vengono riportati i valori di C_V, C_p e γ per i gas monoatomici e biatomici.

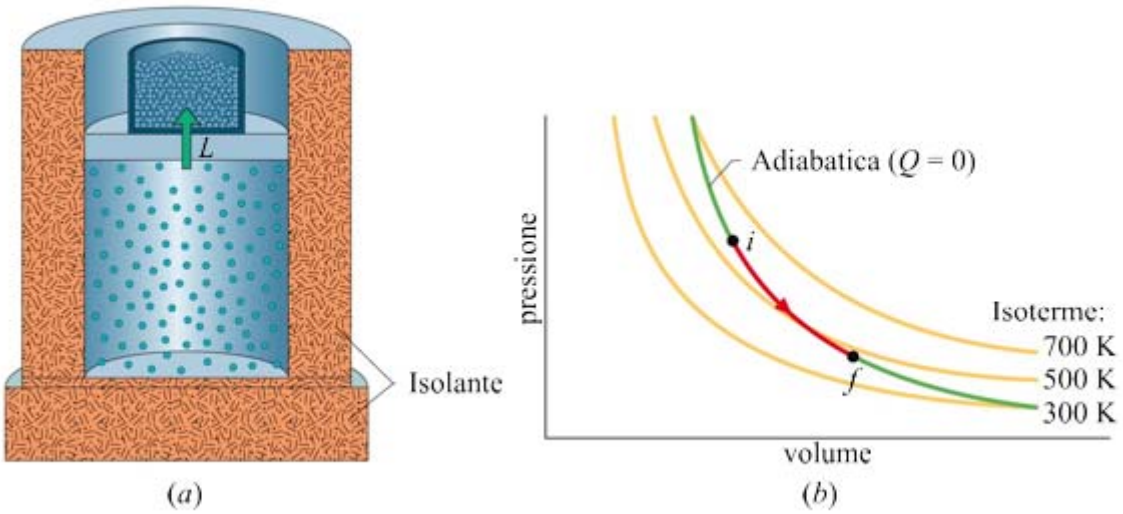


Fig. 29.28. (*a*) Il volume di un gas ideale viene aumentato togliendo il peso dal pistone. La trasformazione è adiabatica ($Q = 0$). (*b*) La trasformazione su un diagramma *V-p*. Si noti che essa si compie lungo un'adiabatica.

Tabella 29.12. C_V, C_p e γ per i gas monoatomici e biatomici.

Gas	gradi di libertà traslazione	gradi di libertà rotazione	C_V	$C_p = C_V + R$	$\gamma = C_p/C_V$
monoatomico	3	–	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
biatomico	3	2	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$

Quesiti

29.44. Una mole di ossigeno, inizialmente ad una temperatura di 310 K, si espande adiabaticamente da un volume iniziale di 12 L a un volume finale di 19 L, determinare:
(*a*) la pressione finale del gas;
(*b*) la temperatura finale del gas.

29.45. Una macchina termica trasforma 1.00 mol di un gas monoatomico ideale lungo il ciclo illustrato nella Fig. B. Le temperature sono: T_1 = 300 K, T_2 = 600 K, T_3 = 455 K. Il processo 1 → 2 si svolge a volume costante, il processo 2 → 3 è adiabatico e il processo 3 → 1 si svolge a pressione costante.
(*a*) Calcolare il calore Q, la variazione di energia interna ΔE_{int}, e il lavoro svolto L, per ciascuno dei tre processi e per il ciclo completo.
(*b*) Se la pressione iniziale nel punto 1 è 1.00 atm, trovare la pressione e il volume nei punti 2 e 3.

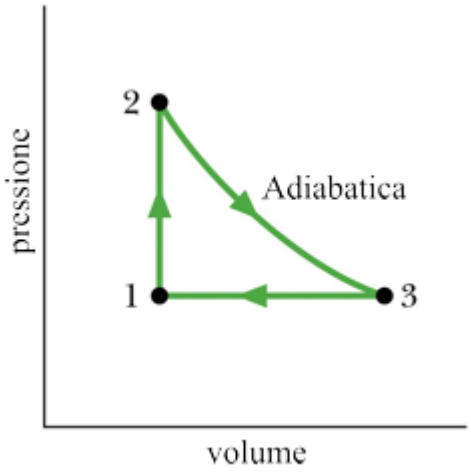


Fig. B

29.19. Espansione libera

L'espansione libera di un gas è una trasformazione adiabatica durante la quale non viene compiuto alcun lavoro sul sistema o da parte di esso. Quindi $Q = L = 0$ e per la prima legge della termodinamica

[29.94] $$\Delta E_{int} = 0 \quad \text{(espansione libera).}$$

C'è quindi una certa differenza con la trasformazione adiabatica descritta nelle equazioni dalla [29.89] alla [29.93], in cui si compie lavoro e varia l'energia interna. Queste equazioni *non* si applicano dunque all'espansione libera, quantunque questa sia adiabatica.

La Fig. 29.29 mostra come una tale espansione può svolgersi. Un gas è imprigionato da un rubinetto chiuso in una metà di una camera doppia isolata, e l'altra metà è vuota. Il processo consiste nell'aprire il rubinetto e aspettare finché si stabilisce l'equilibrio, con il gas che occupa entrambe le parti della doppia

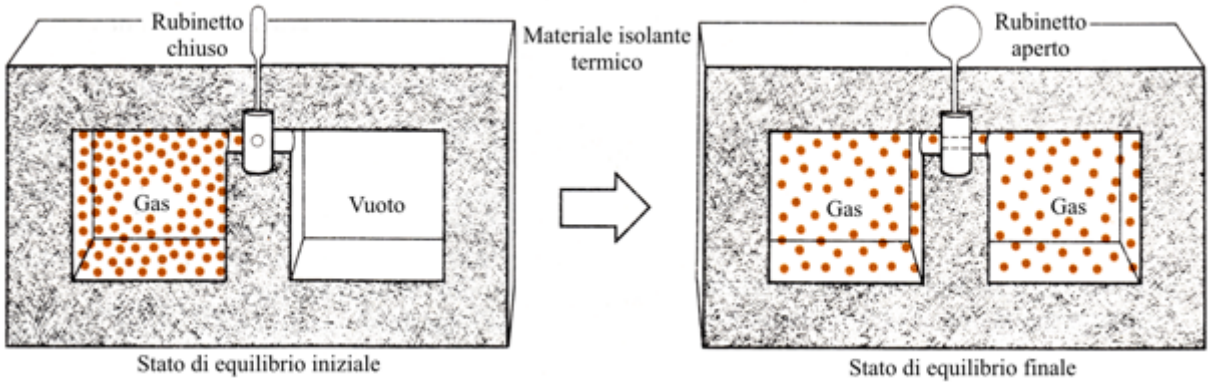


Fig. 29.29. Espansione libera di un gas. Aprendo il rubinetto, il gas dopo un certo tempo raggiunge uno stato di equilibrio finale, riempendo entrambe le camere.

camera. A causa dell'isolamento non viene trasferito alcun calore. Non viene compiuto alcun lavoro perché il gas che si espande fluisce nello spazio vuoto, e il suo moto non è contrastato da alcuna pressione.

Un'espansione libera differisce da tutti gli altri processi che abbiamo considerato perché non si può eseguire lentamente e in modo controllato. Perciò sebbene il sistema sia in equilibrio termico nel suo stato iniziale e in quello finale, esso non è in equilibrio durante il processo. Negli stati intermedi, la temperatura, la pressione, e il volume non assumono un unico valore. Quindi non possiamo tracciare un grafico dell'andamento dell'espansione su un diagramma *V-p*. Tutto quello che si può fare è disegnare un grafico in cui compaiono lo stato iniziale e quello finale.

Inoltre, per il fatto che l'energia interna non cambia, la temperatura finale sarà uguale a quella iniziale, e quindi i due punti sul diagramma si trovano su una stessa isoterma di modo che, in luogo della [29.93], abbiamo:

[29.95] $$T_f = T_i \qquad \text{(espansione libera).}$$

Se poi ci riferiamo a un gas ideale ($pV = NkT$ o $pV = nRT$), significa che anche il prodotto pV resta costante. Quindi, invece della [29.89], avremo:

[29.96] $$p_f V_f = p_i V_i \qquad \text{(espansione libera).}$$

Quesiti

29.46. Una mole di idrogeno, inizialmente ad una temperatura di 300 K, si espande liberamente da una pressione iniziale di 2.0 Pa e un volume iniziale di 10 L a un volume finale di 22 L, determinare:
(*a*) la temperatura finale del gas;
(*b*) la pressione finale del gas.

29.47. Il contenitore *A* nella Fig. C contiene un gas ideale a una pressione di 5.0×10^5 Pa e a una temperatura di 300 K. Esso è collegato da un tubo sottile al contenitore *B*, avente un volume quattro volte maggiore di *A*. Il contenitore *B* contiene lo stesso gas ideale a una pressione di 1.0×10^5 Pa e a una temperatura di 400 K. Si apre la valvola di connessione, e viene raggiunto l'equilibrio a una pressione comune mentre la temperatura di ogni contenitore è mantenuta costante al suo valore iniziale. Qual è la pressione finale del sistema?

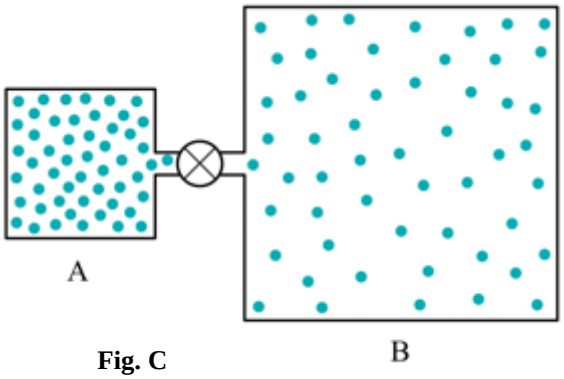


Fig. C

Problemi di fine capitolo

29.48. Una ragazza del peso di 50 kg sta andando in bicicletta. Sapendo che la massa della bicicletta è 15 kg, fornite un'indicazione approssimativa dell'area degli pneumatici a contatto con la strada e calcolate la pressione esercitata dalla strada contro gli pneumatici.

29.49. Inclinarsi all'indietro su una sedia a quattro gambe, in modo che soltanto le gambe posteriori rimangano a contatto con il pavimento nuoce sia alla sedia che al pavimento. Perché? Fornite alcune indicazioni sulle grandezze pertinenti mentre sviluppate la vostra spiegazione.

29.50. Una mitragliatrice spara una raffica di proiettili di 10 g alla cadenza di 400 colpi al minuto. Supponete che i proiettili, che si muovono alla velocità di 800 m/s, colpiscano una parete di roccia e si fermino repentinamente. Calcolate:

(*a*) la forza esercitata sulla parete.

(*b*) l'energia cinetica dei proiettili che arrivano sulla parete in un minuto.

(*c*) l'energia cinetica di tutti i proiettili contenuti in un metro della raffica mentre si avvicinano alla parete. Confrontate il doppio di questo risultato con il risultato trovato nel punto (*a*).

29.51. Le molecole di un gas rimbalzano sempre contro una parete con la stessa energia cinetica che avevano prima dell'urto? (Pensate a ciò che accade quando la temperatura di un gas è più alta oppure più bassa della temperatura della parete.)

29.52. Un pendolo di massa 3.0 kg è sospeso all'interno di un recipiente che contiene la metà di una mole di elio. Viene spostato lateralmente a un'altezza di 0.20 m e abbandonato a se stesso (Fig. D).

(*a*) Se, quando il pendolo si è arrestato, tutta la sua energia potenziale iniziale è spesa per riscaldare l'elio, qual è la variazione di temperatura dell'elio?

(*b*) Se eseguiste realmente questo esperimento, osservereste un aumento della temperatura molto minore di quello calcolato nel punto (*a*). Perché?

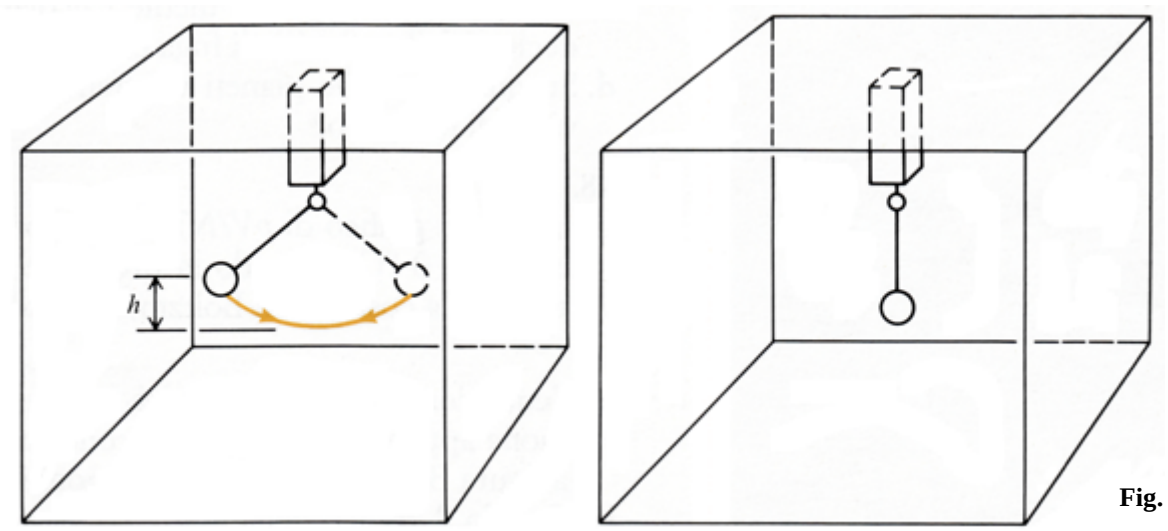


Fig. D

29.53. (*a*) Calcolate la velocità quadratica media delle molecole di ossigeno a temperatura ambiente in base ai dati seguenti: 3.2×10^{-2} kg di ossigeno a temperatura ambiente (20 °C) e alla pressione atmosferica (1.01×10^{5} Pa) occupano 2.4×10^{-2} m^3.

(*b*) Lo stesso volume di idrogeno alla stessa temperatura e alla stessa pressione ha una massa di soltanto 2×10^{-3} kg. Calcolate la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno a temperatura ambiente.

(*c*) In base al risultato trovato al punto (*a*), calcolate la velocità quadratica media delle molecole di azoto a temperatura ambiente, con l'approssimazione del 10%.

(*d*) Qual è la velocità quadratica media delle molecole di ossigeno a temperatura ambiente e a una pressione pari al doppio di quella atmosferica?

29.54. Il volume di un gas racchiuso in un cilindro aumenta di ΔV mentre spinge verso l'esterno un pistone. Il gas esercita una pressione costante p sulla faccia del pistone, la cui area è A. La forza esercitata dal gas sposta il pistone di Δx, trasferendo l'energia $F\Delta x$ a qualche meccanismo esterno. Dimostrate che il lavoro $F\Delta x$ è uguale a $p\Delta V$.

29.55. Affinché un pianeta conservi la propria atmosfera, la velocità quadratica media delle molecole gassose nell'atmosfera deve essere piccola rispetto alla velocità di fuga dal pianeta. In questo contesto per «piccolo» si intende spesso un decimo.

(*a*) Calcolate le velocità di fuga della Terra e di Giove. (Vedi Tabella 21.2 a pag.236 per i dati necessari).

(*b*) Le temperature medie nelle zone dell'atmosfera da cui le molecole possono fuggire è circa 270 K sulla Terra e circa 120 K su Giove. Quali sono le velocità quadratiche medie dell'idrogeno e dell'ossigeno a queste temperature?

(*c*) Confrontate le velocità quadratiche medie calcolate nel punto (*b*) con un decimo delle velocità di fuga calcolate nel punto (*a*).

(*d*) Su quale dei due pianeti vi attendete di trovare quantità rilevanti di idrogeno?

29.56. La Fig. E è un grafico di pV/NkT in funzione della pressione totale *p* per i gas reali a 0 °C. Quando la pressione tende a zero, il valore di pV/NkT tende alla costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K).

(*a*) L'equazione caratteristica dei gas perfetti, $pV = NkT$, è una buona approssimazione per il comportamento dei gas reali della Fig. E nell'intervallo di pressioni indicato? Spiegare.

(*b*) Usando il grafico della Fig. E, trovate il volume di una mole di O_2 a 40 atm e 0 °C. Qual è il rapporto tra questo volume e il volume che ci si attenderebbe in base all'equazione caratteristica dei gas perfetti?

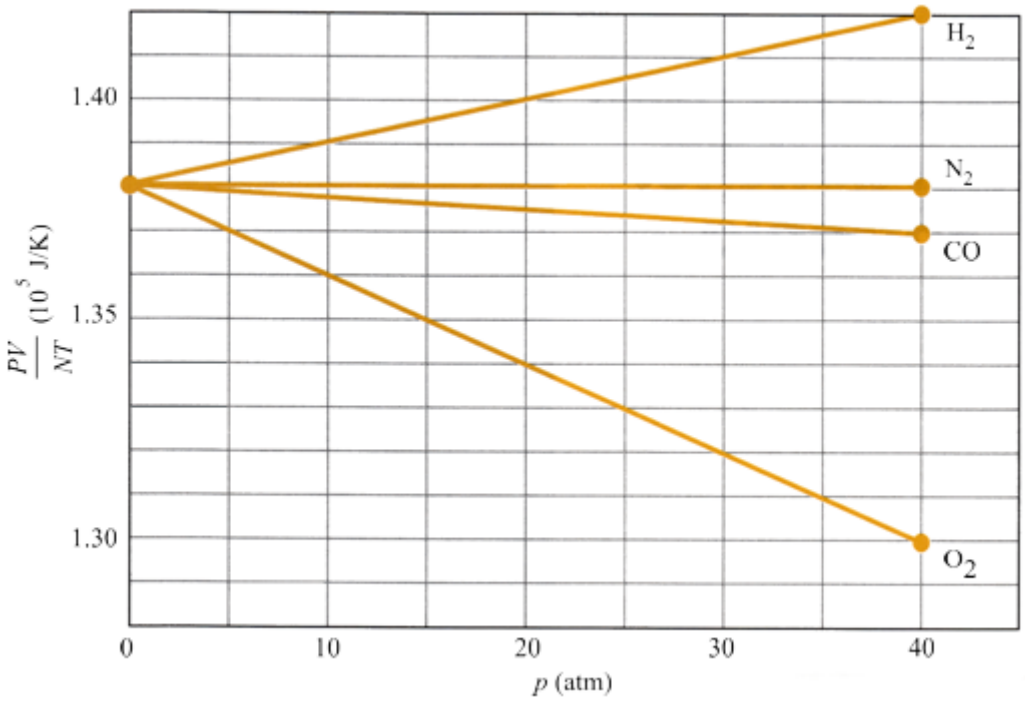


Fig. E

29.57. Supponiamo che il grafico della Fig. F indichi le trasformazioni in un cilindro dotato di pistone. I tratti *AB* e *CD* corrispondono a espansioni e compressioni adiabatiche (in questo modo un ciclo descrive il funzionamento di un motore a gas).

(*a*) Qual è il lavoro compiuto dal gas nell'intero ciclo?

(*b*) Quanto calore viene fornito al gas nel tratto *DA*?

(*c*) La risposta data al quesito del punto (*b*) determina il costo del combustibile necessario per fare funzionare il motore. Tenendo conto di questo, quale sarebbe la relazione più conveniente tra la risposta data al quesito (*a*) e quella al quesito (*b*)?

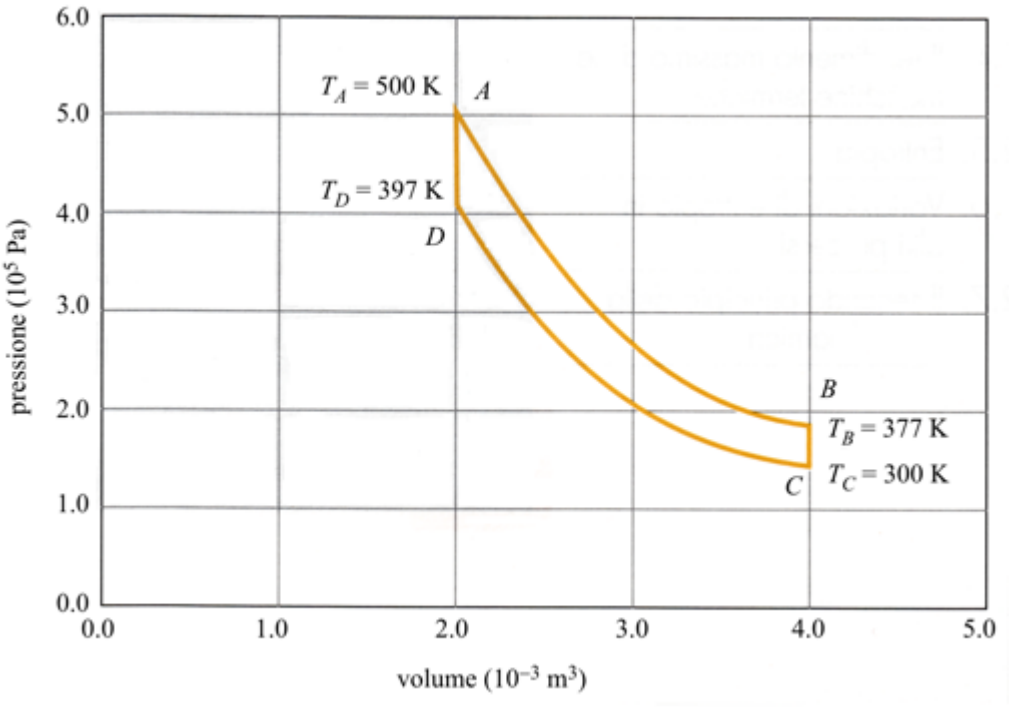

6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
pressione (10^5 Pa)
T_A = 500 K
A
T_D = 397 K
D
B
T_B = 377 K
C
T_C = 300 K
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
volume (10^{-3} m^3)

Fig. F