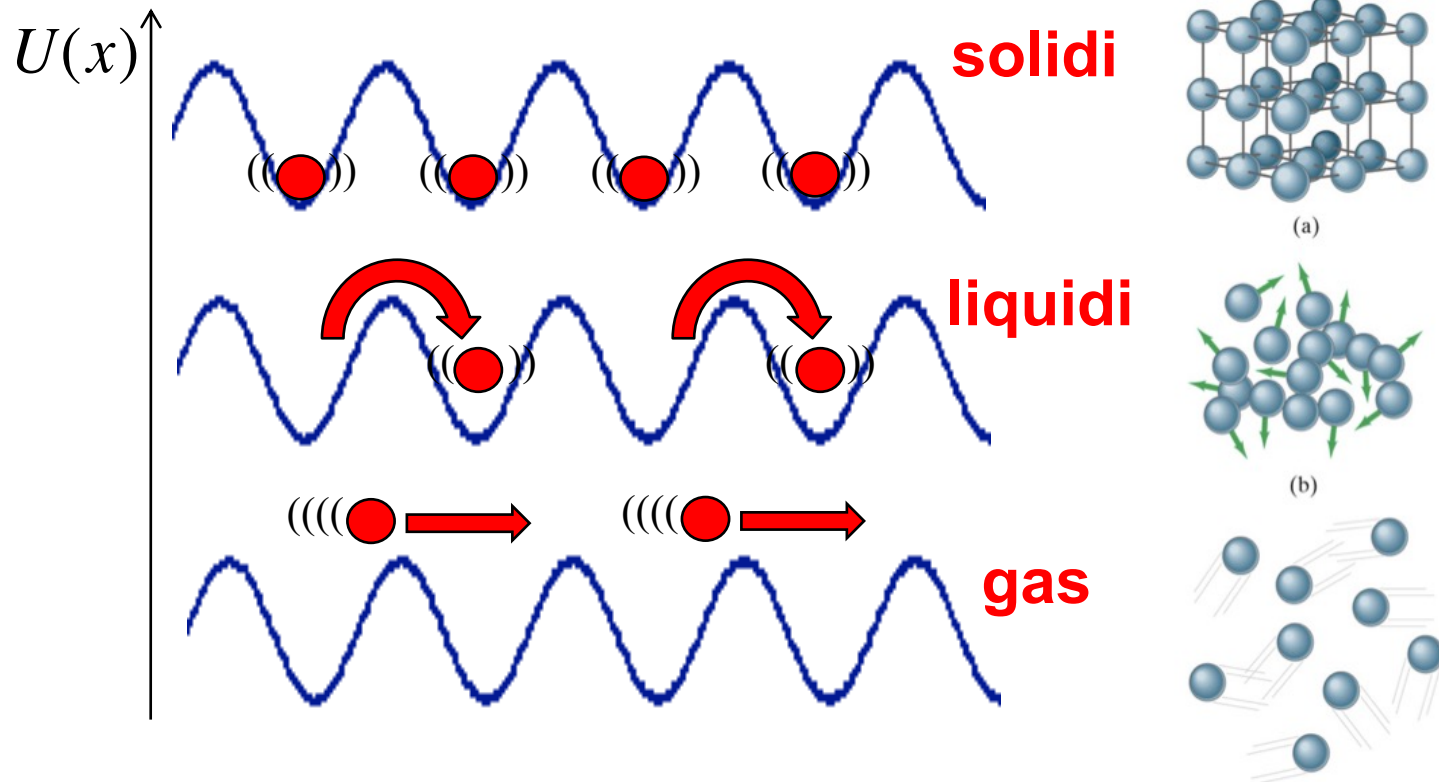


La Temperatura

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

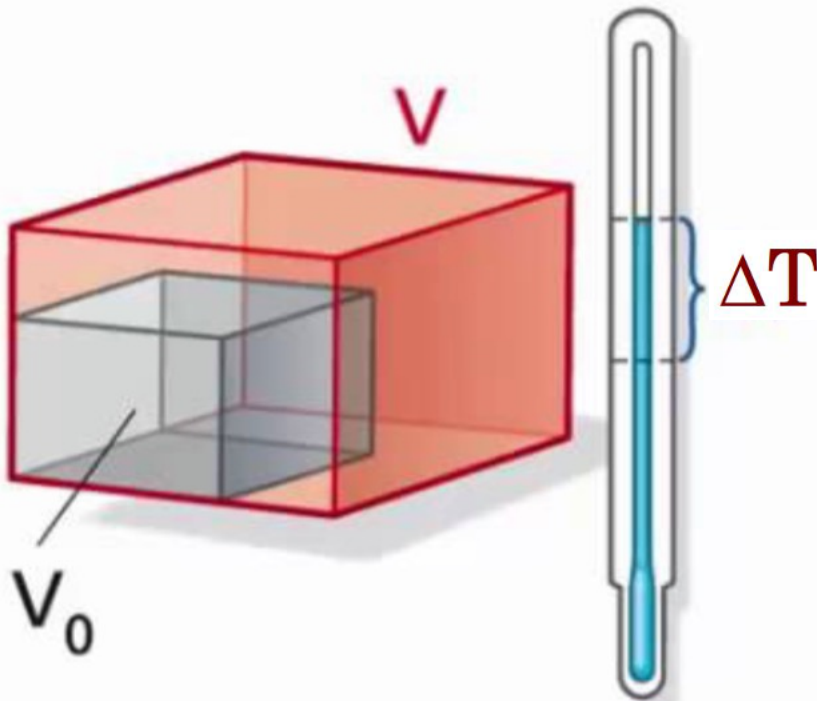


Dilatazione Termica di Volume

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

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

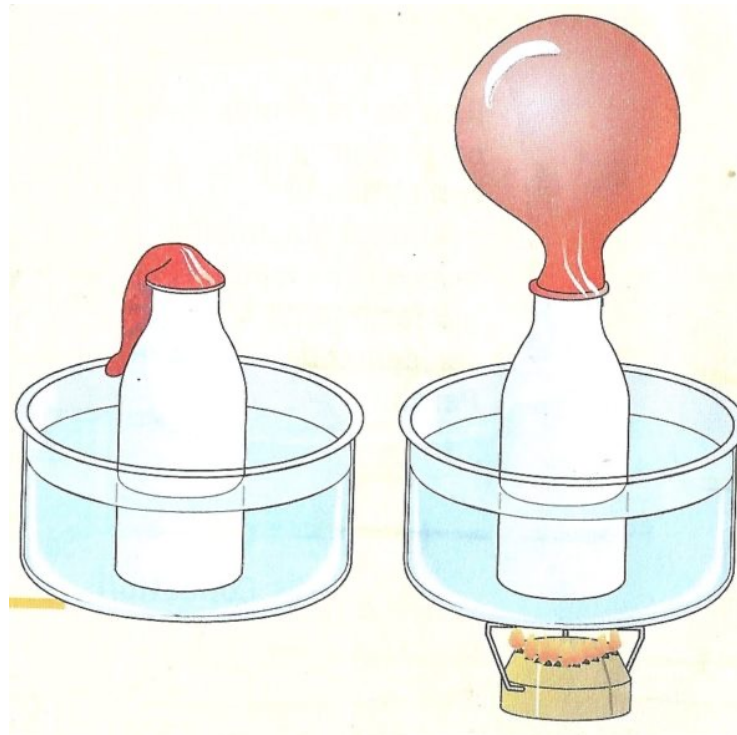
dove V_0 è il volume iniziale dell'oggetto considerato e β è il **coefficiente di dilatazione cubica** o di volume.



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

Leggi dei Gas

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

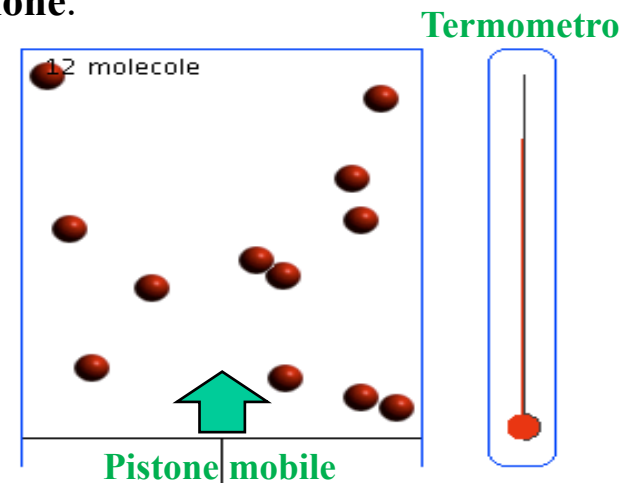


Leggi dei Gas

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

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

Un gas che rispetta queste prescrizioni può essere immaginato come **(3) un insieme di particelle che non interagiscono l'una con l'altra** e viene chiamato gas ideale o **gas perfetto**. Si tratta chiaramente di una approssimazione, che però in molti casi è abbastanza accurata e affidabile anche per i gas reali. In generale immagineremo che il gas perfetto sia racchiuso in un **contenitore** a temperatura e pressione controllate, il cui volume può essere fatto variare per mezzo di un **pistone mobile**.



La Legge di Boyle

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

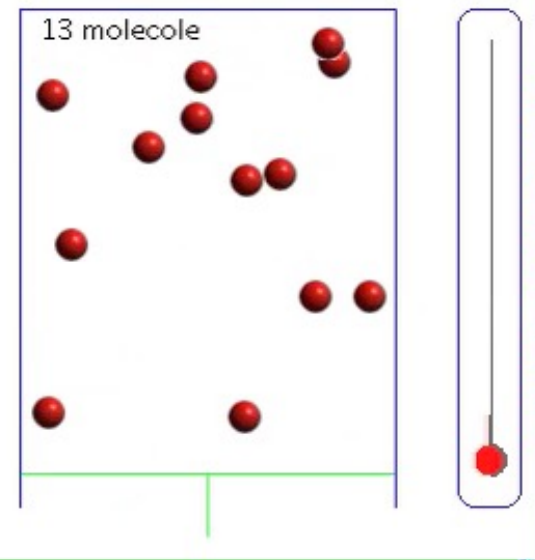
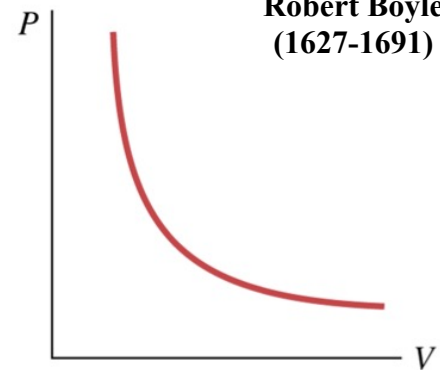


Robert Boyle
(1627-1691)

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

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

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



La Legge di Charles

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



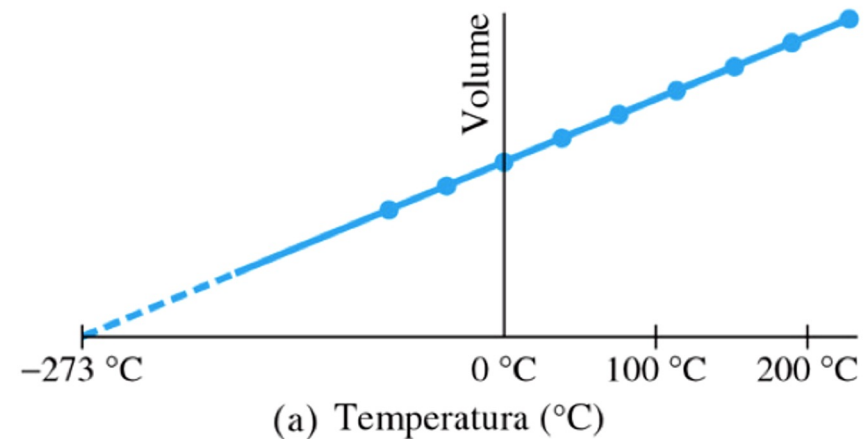
Jacques Charles
(1746-1823)

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

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

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

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

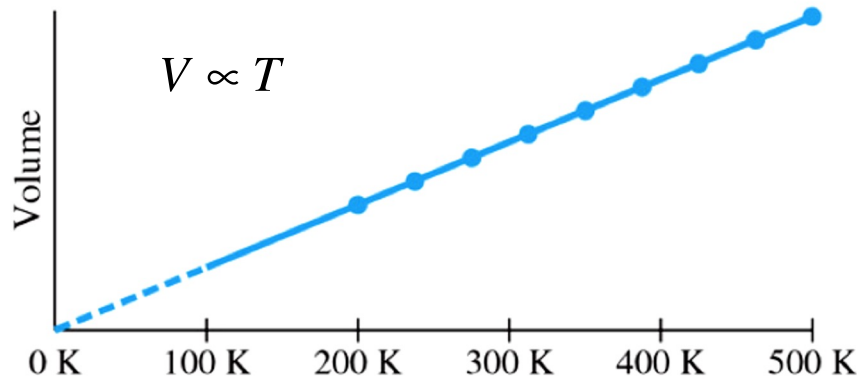


La Temperatura Assoluta e la Scala Kelvin

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

In generale dunque:

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



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

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

La Legge di Gay-Lussac

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

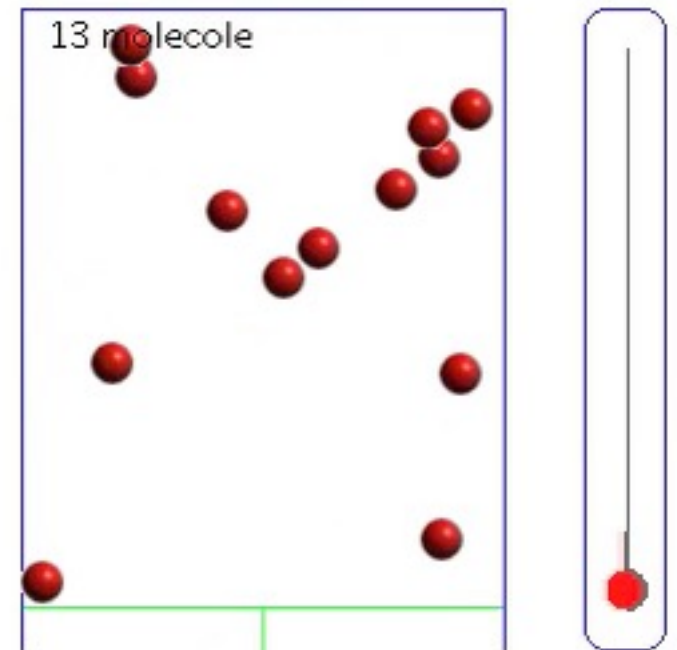
La pressione P di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta T quando il volume V è mantenuto costante:

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



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)

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



La Legge di Gay-Lussac

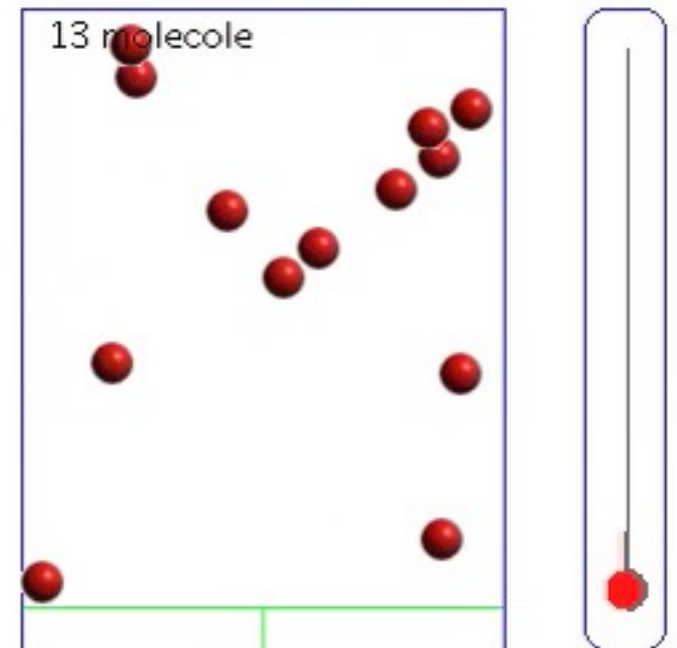
Una terza legge valida per i gas perfetti (e in buona approssimazione anche per quelli reali) è, infine, la **Legge di Gay-Lussac**, che esprime la relazione tra pressione e temperatura a volume costante, cioè

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

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



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)



La Legge dei Gas Perfetti

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

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



A questa relazione di proporzionalità manca però ancora una **costante** che la trasformi in una uguaglianza. Dal punto di vista sperimentale, questa costante risulta essere **unica** per tutti i gas se invece della massa *m* si usa il cosiddetto “numero di moli” del gas, indicato con la lettera *n*. Una **mole**, detta anche *grammo-molecola* (e abbreviata in “*mol*”), è definita come la quantità di sostanza che contiene tanti atomi o molecole quante ve ne sono in 12 grammi di carbonio 12 (la cui massa, come sappiamo, è esattamente di 12 u). In altre parole, *una mole è l'equivalente in grammi della massa molecolare di una sostanza espressa in unità di massa atomica*: ad esempio, 1 *mol* di idrogeno gassoso (H₂) ha massa pari a 2.0 g perchè la massa molecolare dell'idrogeno gassoso è di 2.0 u (in quanto ogni molecola di H₂ contiene due atomi di idrogeno, ciascuno di massa 1.0 u).

La Legge dei Gas Perfetti

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

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

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

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

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

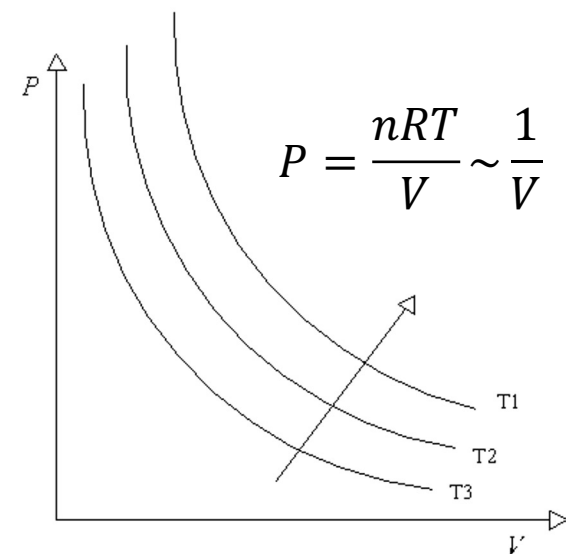
$$PV = nRT$$

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

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

La Legge dei Gas Perfetti

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



Esempio

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

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

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

Il Numero di Avogadro

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



Amedeo Avogadro
(1776-1856)

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

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

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

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

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

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

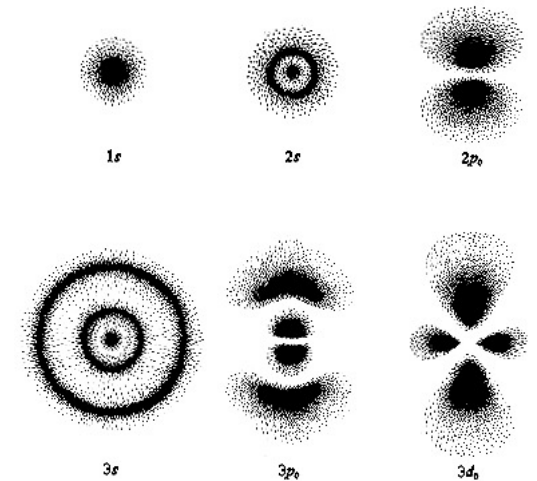


Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Esempio 1

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

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

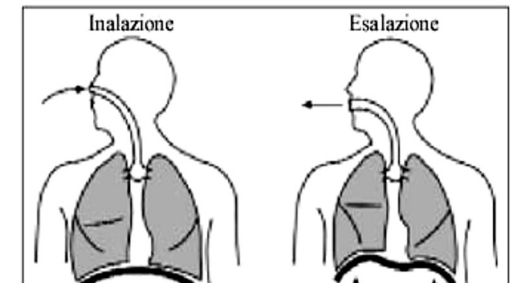


Esempio 2

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

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

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



Teoria Cinetica dei Gas

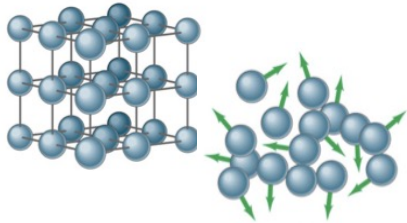
La “teoria cinetica” di Maxwell, a partire da alcune *ipotesi semplificative* sul comportamento dei gas, riesce a ricavare una **relazione della massima importanza che lega l’energia cinetica media delle molecole (microscopiche) di un gas alla sua temperatura assoluta (macroscopica):**

Equazione dei
due mondi

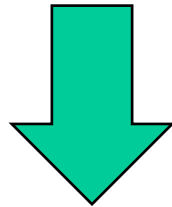
$$\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT$$

dove $\bar{E}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ è appunto l’energia cinetica media e k è la costante di Boltzmann

**Maxwell è
l’eroe dei due
mondi della
Fisica!**



mondo microscopico

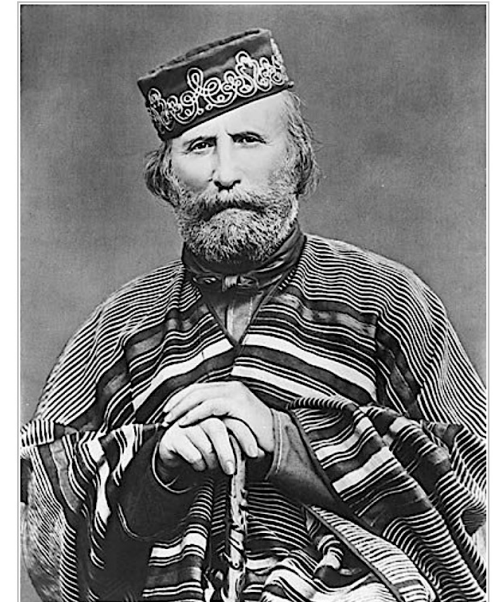


mondo macroscopico

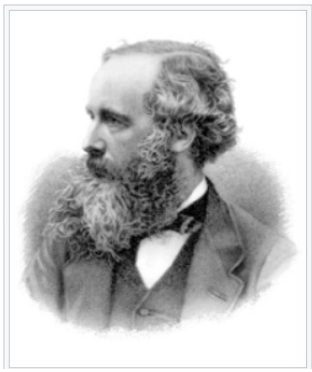


L’eroe dei due mondi: Giuseppe Garibaldi

Giuseppe Garibaldi nasce, a Nizza, il 4 luglio 1807. L’eroe dei due mondi, chiamato così per le imprese di guerra condotte in America Latina, sostenne, fin da giovanissimo, gli ideali di libertà ed indipendenza. Nel 1848, Garibaldi difese la Repubblica Romana dai francesi e successivamente partecipò alla II Guerra d’Indipendenza al comando dei “Cacciatori delle Alpi”. La sua più grande impresa, la spedizione dei mille, ebbe inizio al porto di Quarto e porterà Garibaldi alle porte di Roma dove consegnerà a Vittorio Emanuele II i territori conquistati. Nel 1867, dopo un periodo di isolamento a Caprera, marcia nuovamente su Roma ma l’insurrezione fallisce. Negli ultimi anni della sua vita, Garibaldi, che non partecipò alla liberazione di Roma del 1870, si dedicò alla scrittura fino al giorno della sua morte il 2 giugno 1882.



Giuseppe Garibaldi



James C. Maxwell
1859

Teoria Cinetica dei Gas

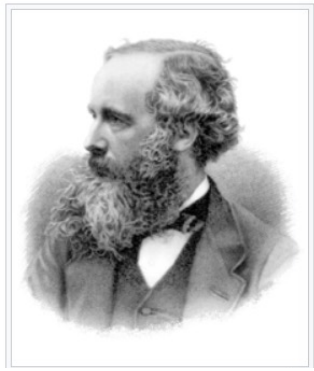
La “teoria cinetica” di Maxwell, a partire da alcune *ipotesi semplificative* sul comportamento dei gas, riesce a ricavare una **relazione della massima importanza che lega l’energia cinetica media delle molecole (microscopiche) di un gas alla sua temperatura assoluta (macroscopica)**:

Equazione dei due mondi

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

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

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



James C. Maxwell
1859

