

Grandezze termodinamiche

capitolo 12

e leggi dei gas perfetti

- sommario**
- 12.1** Sistema termodinamico e variabili di stato
 - 12.1.1 Temperatura, calore ed energia interna
 - 12.1.2 Principio zero della termodinamica
 - 12.1.3 Come misurare la temperatura
 - 12.1.4 Dilatazione termica
 - 12.2** Trasformazioni termodinamiche
 - 12.2.1 Trasformazione isobara
 - 12.2.2 Trasformazione isocora
 - 12.2.3 Trasformazione isoterma
 - 12.3** Le leggi di Gay-Lussac per i gas perfetti
 - 12.4** La temperatura assoluta
 - 12.5** L'equazione di stato dei gas perfetti
 - 12.5.1 La costante dei gas perfetti
 - 12.5.2 Legge di Dalton
 - 12.6** Teoria cinetica dei gas
 - 12.6.1 Velocità media e velocità quadratica media
 - 12.6.2 Interpretazione microscopica della pressione
 - 12.6.3 Interpretazione microscopica della temperatura
 - 12.6.4 Equipartizione dell'energia
 - 12.6.5 Verifica delle ipotesi del modello
 - 12.6.6 Funzione di distribuzione della velocità
 - 12.7** Esercizi

Nei capitoli precedenti abbiamo mostrato che se si conoscono la risultante delle forze, la posizione e la velocità iniziale di un punto materiale, le leggi della meccanica permettono di predire esattamente il suo moto a tempi successivi. Le stesse leggi possono essere utilizzate per descrivere il moto di un sistema di punti materiali; in questo caso è necessario risolvere le equazioni per ciascun punto, tenendo conto sia delle forze esterne che agiscono sul sistema, sia di quelle interne che si esercitano tra i punti materiali che lo compongono.

Si potrebbe allora pensare che qualsiasi fenomeno fisico sia descrivibile utilizzando le equazioni della meccanica. Immaginiamo ad esempio di fare una passeggiata in campagna in una mattina di inverno; notiamo che i prati sono coperti di brina ed una pozza d'acqua è ghiacciata. Osserviamo che quando il Sole fa la sua comparsa la brina poco a poco scompare ed il ghiaccio della pozza gelata comincia a sciogliersi. A questi e a molti altri fenomeni analoghi vorremmo dare una spiegazione. Perché si forma la brina? Perché il Sole la fa scomparire? Perché il ghiaccio si scioglie?

In linea di principio se fossimo in grado di conoscere tutte le forze che agiscono sui punti materiali di un dato sistema e le loro condizioni iniziali (posizione e velocità), potremmo trovare le leggi che regolano questi fenomeni applicando le leggi della meccanica. Tuttavia quest'approccio è di fatto impossibile perché qualunque sistema **macroscopico**, cioè che possiamo osservare con i nostri sensi, è costituito da un numero elevatissimo di punti materiali (dell'ordine del numero di Avogadro, $6.022 \cdot 10^{23}$, come vedremo più avanti in questo capitolo). Anche se avessimo calcolatori potentissimi, sarebbe praticamente impossibile risolvere un numero di equazioni differenziali così elevato; inoltre è anche impossibile conoscere le condizioni iniziali per ciascun punto materiale. Tuttavia il fallimento dell'approccio meccanicistico non pregiudica la possibilità di trovare delle leggi che regolano l'evoluzione di sistemi macroscopici; infatti non è necessario conoscere il moto di ogni singolo punto, ma è sufficiente determinare il comportamento di poche grandezze che descrivono lo stato del sistema nel suo insieme (grandezze macroscopiche) e che sono legate al moto dei singoli punti che lo costituiscono.

La **termodinamica** è la parte della fisica che ha come oggetto la definizione di tali grandezze e lo studio delle leggi alle quali esse obbediscono. Questo capitolo della fisica si è evoluto storicamente nel diciannovesimo secolo partendo dallo studio delle **macchine termiche**, ma il suo approccio ha validità generale e si applica a qualsiasi sistema fisico macroscopico. Nella termodinamica giocano un ruolo fondamentale due nuove grandezze fisiche che non compaiono nella leggi della meccanica: la **temperatura** ed il **calore**. La temperatura è una grandezza macroscopica legata all'energia cinetica media dei costituenti elementari di un dato sistema, mentre il calore ha, come vedremo, un ruolo analogo a quello del lavoro. Nello studio della meccanica abbiamo visto che facendo lavoro su un corpo si fa variare la sua energia cinetica, quindi il lavoro può essere visto come un' **energia di scambio**, cioè un modo per trasferire energia da un sistema ad un altro. Abbiamo anche visto che quando le forze che agiscono su un

corpo sono conservative si può introdurre l'energia potenziale ed il moto del corpo è tale da soddisfare la legge di conservazione dell'energia meccanica. Tuttavia abbiamo incontrato dei casi in cui la legge di conservazione dell'energia meccanica non è verificata, come accade ad esempio quando un corpo viene lanciato su un piano scabro con una certa energia cinetica iniziale: man mano che il corpo striscia sul piano essa diminuisce fino ad annullarsi. In questo caso l'energia meccanica non si conserva e avviene un fenomeno che non trova spiegazione nell'ambito della meccanica: le superfici di contatto del corpo e del piano si riscaldano. Nel paragrafo 7.4 abbiamo affermato che il lavoro della forza d'attrito si è “trasformato” in calore. Come vedremo anche il calore è una forma di energia di scambio cioè, in analogia con quanto detto per il lavoro, esso può far variare l'energia di un corpo.

Questo concetto verrà ampiamente approfondito nei prossimi capitoli e attraverso lo studio dei principi della termodinamica e delle loro conseguenze vedremo come calore e lavoro possono essere utilizzati per far variare l'energia di un sistema. Mostreremo inoltre come il principio di conservazione dell'energia meccanica possa essere esteso per includere gli scambi di calore. Vedremo infine che i principi della termodinamica sono alla base del funzionamento delle macchine termiche che sono fondamentali per la nostra vita quotidiana: basti pensare, per esempio, che il motore dell'automobile è una macchina termica.

12.1 Sistema termodinamico e variabili di stato

Un **sistema macroscopico**, o **sistema termodinamico**, è un qualsiasi sistema di punti materiali sufficientemente grande da poter essere percepito con i nostri sensi; ad esempio una bombola di gas è un sistema termodinamico mentre la singola molecola costituente il gas non lo è. Questa definizione è molto generale ed include, ad esempio, il corpo umano, l'atmosfera terrestre, i mari, il motore di un'automobile, e così via. Un sistema termodinamico può scambiare lavoro e calore con l'ambiente; viene definito **ambiente** tutto ciò che non fa parte del sistema. Ad esempio se il sistema considerato è una certa quantità di acqua contenuta in un recipiente posto in una stanza, l'ambiente è tutto ciò con cui il sistema acqua-recipiente interagisce, vale a dire l'aria e i corpi presenti nella stanza. L'insieme del sistema e dell'ambiente costituisce quello che in termodinamica viene chiamato **universo**. Un **sistema chiuso** è un sistema termodinamico che non scambia materia con l'ambiente; un **sistema isolato** non scambia con l'ambiente né materia né energia.

Un sistema termodinamico particolarmente semplice che studieremo in grande dettaglio è il **gas perfetto** (o **gas ideale**): esso è un gas estremamente rarefatto, vale a dire tale che il volume occupato dalle molecole che lo compongono è trascurabile rispetto al volume totale occupato dal gas. In questo regime l'energia cinetica delle molecole è molto maggiore della loro energia potenziale di interazione.

NOTARE CHE: è bene sottolineare che la termodinamica **NON** è la branca della fisica che studia le leggi dei gas; essa studia **ANCHE** le leggi dei gas. Le leggi della termodinamica si applicano ad un qualsiasi sistema ed hanno validità generale.

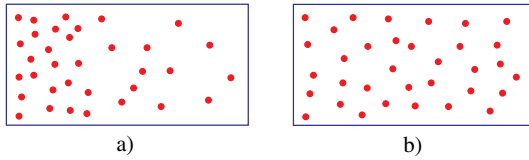
Lo stato di un sistema termodinamico viene definito attraverso delle grandezze macroscopiche, dette **variabili di stato**; esse sono, ad esempio, pressione, temperatura, densità, volume, etc. Le variabili di stato sono grandezze osservabili, cioè possono essere misurate con opportuni strumenti (manometro, termometro, densimetro, etc.). Come vedremo studiando la teoria cinetica dei gas, esse sono legate alle grandezze microscopiche che caratterizzano il sistema (velocità ed energia cinetica dei singoli punti materiali che lo compongono) e si ottengono da queste tramite medie statistiche.

Le variabili di stato possono essere classificate in due categorie: **grandezze estensive** e **grandezze intensive**. Le grandezze estensive dipendono dall'estensione, cioè da quanto è grande il sistema che si considera. Tali sono, ad esempio, la massa, il volume, la capacità termica, l'energia interna, l'entropia, etc.... Esse godono della proprietà **additiva**, cioè se si uniscono due sistemi le grandezze estensive si sommano. Ad esempio mettendo insieme 4 kg di sabbia con 1 kg di cemento si ottiene un nuovo sistema la cui massa è di 5 kg. Viceversa le grandezze intensive **NON** dipendono dall'estensione del sistema e pertanto **NON** godono della proprietà additiva. Esempi di grandezze intensive sono la pressione, la temperatura, la densità, etc...

Per poter misurare il valore delle variabili di stato è necessario che il sistema termodinamico si trovi in uno **stato di equilibrio**. Per esempio, se si considera un cilindro chiuso da un pistone in cui è contenuto un gas e si spinge rapidamente il pistone verso il fondo, il gas viene compresso; questa compressione si propaga all'interno del gas con un'onda che "rimbalza" avanti e indietro tra le basi del cilindro fintanto che si smorza, ed il gas raggiunge uno nuovo stato in cui la pressione e la temperatura sono uniformi e costanti, cioè un nuovo stato di equilibrio.

In assenza di campi di forze esterni, un sistema è in equilibrio termodinamico quando tutte le variabili di stato intensive hanno lo stesso valore in qualunque punto del sistema esse vengano misurate.

Se un sistema non è in equilibrio, aspettando un tempo sufficientemente lungo le interazioni tra le singole parti del sistema fanno sì che si stabilisca l'equilibrio termodinamico. Supponiamo, ad esempio, di immettere del gas in una scatola in modo tale che all'inizio la distribuzione delle molecole sia quella indicata in figura 12.1a), cioè che la densità del gas sia maggiore da un lato rispetto all'altro. Il movimento caotico delle molecole e gli urti tra esse fanno sì che parte delle molecole che si trovano nella parte a densità maggiore si spostino nella parte a densità minore fino a quando la densità è uniforme [figura 12.1b)].

**Figura 12.1**

Un gas appena immesso in una scatola non ha densità uniforme (figura a). Dopo un certo tempo gli urti tra le molecole fanno sì che la densità sia la stessa in tutto il recipiente (figura b), ovvero si raggiunge l'equilibrio termodinamico.

ATTENZIONE: questo non vuol dire che da quell'istante in poi le molecole cessano di muoversi, ma che presa una parete immaginaria all'interno del gas, comunque orientata, tante molecole attraversano la parete in un verso quante la attraversano nel verso opposto. L'equilibrio termodinamico è dunque un equilibrio dinamico.

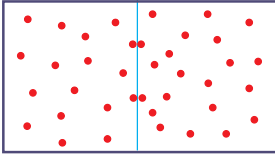
Affinché un sistema termodinamico sia in equilibrio è inoltre necessario che:

- la sua composizione chimica non vari nel tempo (equilibrio chimico);
- la somma delle forze esterne che agiscono sul sistema e delle forze che il sistema esercita sull'ambiente sia nulla (equilibrio meccanico); se ad esempio un gas è contenuto in un recipiente chiuso da un pistone mobile (supponiamolo per semplicità di massa trascurabile), le molecole di gas urtano contro il pistone e lo sollevano, quindi il sistema non è in equilibrio; affinché lo sia è necessario applicare sul pistone una forza esterna che equilibri la forza interna esercitata dal gas.

Agli stati di equilibrio di un sistema termodinamico si possono associare delle funzioni dette **funzioni di stato**, che dipendono esclusivamente dalle variabili di stato. Di conseguenza le funzioni di stato assumono valori che dipendono solo dallo stato in cui si trova il sistema. Nel seguito incontreremo diverse funzioni di stato, quali ad esempio l'energia interna e l'entropia.

12.1.1 Temperatura, calore ed energia interna

Il concetto di temperatura fu introdotto in termodinamica prima che fosse compresa a fondo la struttura microscopica della materia; basti pensare, per esempio, che l'elettrone fu scoperto da Thomson nel 1897 e che il modello di Rutherford del nucleo atomico risale al 1911, mentre i primi tentativi per misurare “il caldo e il freddo” risalgono ai tempi di Galileo. Per questo motivo storicamente è stata data una definizione operativa della temperatura prima che ne fosse stato compreso il legame con il comportamento microscopico della materia. Oggi sappiamo che, dato un sistema termodinamico che a livello microscopico soddisfa le leggi della meccanica classica, per esempio un gas, **la temperatura è una grandezza macroscopica che misura l'energia cinetica media dei costituenti microscopici**. Questa definizione sarà chiarita meglio nel seguito quando studieremo la teoria cinetica dei gas e dimostreremo che la temperatura di un gas perfetto è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole.

**Figura 12.2**

Supponiamo che nella parte sinistra della scatola le palline abbiano una velocità media superiore rispetto a quelle contenute nella parte destra. Le due parti sono separate da una parete flessibile che permette urti tra le palline contenute nelle due parti diverse della scatola. Questi urti fanno sì che dopo un certo tempo, raggiunto l'equilibrio termodinamico, la velocità quadratica media delle palline sia uguale in entrambe le parti.

Introduciamo ora il calore e l'energia interna attraverso un esempio. Consideriamo un gas formato da molecole che schematizziamo come palline che urtano tra loro e con le pareti del recipiente che le contiene. Definiamo l'energia interna U del gas come la sua energia meccanica, cioè la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale delle palline. Dato che l'energia cinetica è proporzionale alla temperatura, possiamo affermare che l'energia interna è una funzione della temperatura. Si noti che non stiamo dicendo che U è **solo** funzione della temperatura, perché in generale essa dipende anche da altre variabili di stato (per esempio nel caso del gas dalla densità)¹. Il gas a una certa temperatura ha dunque una "riserva" di energia che può scambiare con l'ambiente.

Per capire cosa sia il calore, immaginiamo di fare il seguente esperimento. Supponiamo di avere una scatola a pareti rigide divisa in due porzioni da una parete interna flessibile (ad esempio fatta di gomma morbida), come schematizzato nella figura 12.2. In una parte della scatola, per esempio a sinistra, mettiamo una certa quantità di gas a una data temperatura, mentre nell'altra parte mettiamo un'altra quantità dello stesso gas a temperatura minore. Dalla definizione di temperatura segue che il gas nella parte a sinistra ha un'energia cinetica media maggiore di quella del gas nella parte destra. Ogni tanto qualche molecola di gas a sinistra urta una molecola della parte destra e le due molecole si scambiano quantità di moto come se fossero palline di biliardo.

Se aspettiamo un tempo sufficientemente lungo, gli urti sono stati così tanti che alla fine il sistema si dispone in uno stato di equilibrio in cui l'energia cinetica media dei due gruppi di molecole è la stessa, cioè le due parti di gas hanno la stessa temperatura. L'energia interna delle molecole a sinistra è certamente diminuita, in quanto esse si muovono in media più lentamente che all'inizio, mentre l'energia interna delle molecole a destra è aumentata. Globalmente possiamo dire che, a causa della differenza iniziale di temperatura, dell'energia è fluita dal gas a sinistra a quello a destra: questa energia scambiata è il **calore**. Il meccanismo che abbiamo illustrato con questo esempio si applica concettualmente a qualunque corpo in contatto termico con un altro a temperatura diversa, dove per contatto termico intendiamo che le molecole dei due corpi possono entrare in "contatto" tra loro e scambiare energia. Si noti che nell'esempio che abbiamo considerato il "sistema gas" non compie lavoro, né si compie lavoro su di esso; quindi possiamo dire che

dati due corpi (o sistemi termodinamici) sui quali non viene compiuto lavoro, il calore è l'energia interna che essi si scambiano a causa di una differenza di temperatura.

¹Occorre sottolineare che mentre per un gas l'energia interna è solo energia meccanica, per sistemi termodinamici più complessi essa ha anche altri contributi dovuti alle varie interazioni tra i costituenti del sistema, come vedremo meglio nei prossimi capitoli.

Diciamo che il sistema ha raggiunto **l'equilibrio termico** quando non vi è più passaggio di calore e quindi tutte le parti del sistema sono alla stessa temperatura.

Il significato del calore come energia di scambio e il suo ruolo nelle trasformazioni termodinamiche saranno chiariti meglio quando discuteremo il primo principio della termodinamica che lega il lavoro compiuto dal sistema con il calore scambiato e con la variazione della sua energia interna.

12.1.2 Principio zero della termodinamica

Il principio zero della Termodinamica è alla base dell'operazione di misura della temperatura di un sistema. Esso afferma che

se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo C ed un secondo corpo B è anch'esso in equilibrio termico con C, allora anche i due corpi A e B sono in equilibrio termico tra loro.

Questo principio permette di stabilire in maniera operativa l'uguaglianza della temperatura di due sistemi A e B, senza che essi debbano necessariamente essere messi a contatto. Il ruolo del corpo C è in pratica quello di un termometro che è lo strumento che misura la temperatura di un corpo.

Come si misura la pressione di un gas

Supponiamo di avere un gas contenuto in un recipiente a pareti rigide nelle quali siano praticati dei fori chiusi con dei pistoni mobili, come indicato in figura 12.3. Affinché il sistema sia in equilibrio, dobbiamo esercitare una forza sui pistoni; indichiamo con F_1 quella che agisce sul pistone la cui sezione ha area A_1 e con F_2 quella sul pistone di area A_2 ; d'ora in avanti supporremo sempre che le forze esercitate sui pistoni siano perpendicolari alle rispettive sezioni.

Se si aumenta F_2 è necessario aumentare anche F_1 e si vede sperimentalmente che

$$\frac{F_1}{A_1} = \frac{F_2}{A_2}, \quad \text{cioè} \quad p_1 = p_2.$$

Questa è la legge di Pascal che abbiamo già studiato per i liquidi: una variazione di pressione si trasmette inalterata a tutto il fluido. Essa vale dunque anche per i gas. Da quanto detto si vede che il rapporto $\frac{F}{A}$ è lo stesso dovunque lo si misuri e non dipende dall'orientazione del pistone: **la pressione in un gas che si trova in uno stato di equilibrio è la stessa in ogni punto.** Pertanto per misurare la pressione bisogna attendere che il gas sia in equilibrio, quindi si misura la forza che è necessario

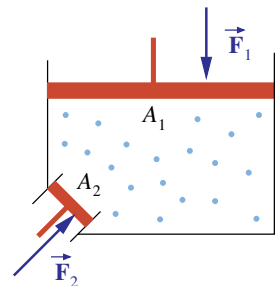


Figura 12.3

esercitare su un pistone posto in un qualsiasi punto del recipiente e si divide tale forza per l'area del pistone. Come si vede, la pressione, che è una grandezza relativa allo stato interno di un sistema, viene determinata misurando dall'esterno una forza.

Nel paragrafo **11.3.1** avevamo ricavato la legge di Stevino che afferma che in un fluido la pressione varia con la profondità. Sembrerebbe dunque esserci contraddizione con quanto abbiamo appena affermato e cioè che in un gas la pressione è la stessa in qualsiasi punto. In realtà, come spiegato nel box verde di quel paragrafo, dato che la densità dei gas è molto minore di quella dei liquidi ($\rho_{gas} \sim 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ per i gas, mentre per l'acqua $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$), dalla legge di Stevino (11.8) si vede che la pressione varia circa di 10 Pa per ogni metro di variazione di profondità; questo valore è trascurabile rispetto, ad esempio, al valore della pressione atmosferica che vale $p_0 \sim 10^5 \text{ Pa}$. Quindi se consideriamo un gas contenuto in una stanza o in un recipiente, possiamo trascurare la dipendenza della pressione dalla profondità ed assumere che essa sia uniforme. Vedremo in seguito che se si considerano differenze di quota dell'ordine del chilometro questa approssimazione non è più valida.

Cilindro ideale

In questo testo utilizzeremo spesso un cilindro chiuso da un pistone mobile come quello rappresentato in figura 12.4 per illustrare le trasformazioni termodinamiche di un gas. Sia S la superficie del pistone e M la sua massa. Questo esempio di sistema termodinamico è ideale nel senso che si basa su assunzioni che è difficile realizzare perfettamente in pratica.

- Si assume che il cilindro sia a perfetta tenuta stagna, cioè che il gas contenuto all'interno non possa uscirne; quindi il numero di moli del gas non cambia durante la trasformazione.
- Il pistone scorre lungo il cilindro senza attrito.
- Il pistone ha massa trascurabile, a meno che non venga detto esplicitamente il contrario. In pratica questa assunzione ha le seguenti conseguenze. Se per esempio al pistone viene applicata una forza \vec{F} come illustrato in figura, la pressione esercitata sul gas dall'esterno vale

$$p_{\text{ext}} = p_0 + \frac{F}{S} + \frac{Mg}{S},$$

dove p_0 è la pressione atmosferica, generalmente presente a meno che non venga detto esplicitamente il contrario, il termine $\frac{F}{S}$ è la pressione esercitata dalla forza \vec{F} e il termine $\frac{Mg}{S}$ è la pressione dovuta al peso del pistone.

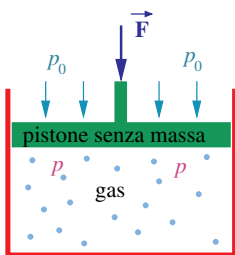


Figura 12.4

Il cilindro ideale è a perfetta tenuta stagna ed il pistone, di massa trascurabile, scorre senza attrito.

Dato che M è trascurabile, questo implica che:

- il termine Mg/S si può trascurare rispetto agli altri due; quindi

$$p_{\text{ext}} = p_0 + \frac{F}{S};$$

- nelle equazioni che riguardano i bilanci energetici si può trascurare l'energia cinetica del pistone.
- Le pareti laterali del cilindro ed il pistone non lasciano passare calore, sono cioè **adiabatiche**. Il calore può essere fornito al gas soltanto ponendo la base del cilindro a contatto con una sorgente termica.

NOTARE CHE: quando il pistone è in equilibrio la pressione interna del gas deve essere uguale a quella esterna, cioè:

$$p_{\text{gas}} = p_{\text{ext}} = p_0 + \frac{F}{S}.$$

Nel caso di trasformazioni reversibili la pressione interna del gas è sempre uguale a quella esterna, dalla quale differisce soltanto per una quantità infinitesima. Se la differenza di pressione tra il gas e l'esterno non è infinitesima, il gas subisce una trasformazione irreversibile, come chiariremo in seguito.

12.1.3 Come misurare la temperatura

Come abbiamo detto la temperatura di un sistema è una misura dell'energia cinetica media dei suoi costituenti microscopici. Il moto di atomi e molecole non solo determina la temperatura, ma influenza anche diverse altre grandezze macroscopiche che caratterizzano il sistema, come ad esempio la pressione di un gas, la densità di un solido o di un liquido e quindi il volume che essi occupano, la resistenza elettrica di un conduttore, la potenza irradiata da un corpo sotto forma di onde elettromagnetiche e così via. Di conseguenza misurando come varia una di queste grandezze macroscopiche legate alla temperatura, è possibile misurare la variazione di temperatura del sistema.

Mostriamo ora come sia possibile realizzare un **termometro**, cioè uno strumento per misurare la temperatura, utilizzando la variazione di volume dei liquidi. Poniamo un liquido, tipicamente mercurio, all'interno di un bulbo di vetro collegato ad un tubo sottile nel quale il liquido si può espandere, come illustrato in figura 12.5. Se il termometro entra in contatto termico con un corpo a temperatura diversa, si ha uno scambio di calore finché viene raggiunto l'equilibrio termico, cioè finché termometro e corpo raggiungono la stessa temperatura. Contemporaneamente si osserva che l'altezza della colonnina di mercurio varia; la misura di tale variazione fornisce la temperatura del termometro, e quindi del corpo, una volta che sia stata definita un'unità di misura per la temperatura.

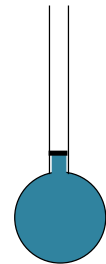


Figura 12.5

Un termometro a mercurio è costituito da un bulbo e da una colonnina di vetro. Il mercurio contenuto nel bulbo può espandersi lungo un tubicino capillare contenuto nella colonnina.

La temperatura è una grandezza fondamentale del Sistema Internazionale, quindi non può essere legata ad altre grandezze fondamentali come è il caso delle grandezze derivate: occorre dare una sua definizione operativa. La difficoltà deriva dal fatto che essa è una grandezza intensiva; quindi non si può seguire il procedimento originariamente adottato per definire il metro ed il chilogrammo attraverso l'introduzione di una grandezza campione alla quale riferirsi. Per fissare l'unità di misura e quindi una scala, è necessario trovare in natura dei fenomeni fisici che avvengono sempre alla stessa temperatura e che possano essere utilizzati da chiunque come punti di riferimento rispetto ai quali tarare i vari termometri. Come vedremo nel prossimo capitolo, a parità di pressione le transizioni di fase (solido-liquido, liquido-vapore, solido-vapore) avvengono sempre alla stessa temperatura, quindi esse possono essere utilizzate come punti di riferimento per costruire una scala termometrica.

Descriviamo ora come viene realizzata la **scala centigrada** che si utilizza comunemente e che fu proposta originariamente da Celsius. Come punti di riferimento si utilizzano le transizioni solido-liquido (punto di fusione) e liquido-vapore (punto di ebollizione) dell'acqua. Per definizione nella scala centigrada si assume che, alla pressione di un'atmosfera, cioè di $1.013 \cdot 10^5$ Pa, la transizione solido-liquido dell'acqua avvenga alla temperatura di 0°C , dove $^\circ\text{C}$ è il simbolo del **grado centigrado**, e che la transizione liquido-vapore avvenga alla temperatura di 100°C .

Avendo fissato questi due valori, si immerge il bulbo di vetro del termometro a mercurio descritto in precedenza in una bacinella contenente una mistura di acqua e ghiaccio in equilibrio, come indicato in figura 12.6. Si aspetta un tempo sufficiente affinché si raggiunga l'equilibrio termico tra il bulbo, il mercurio al suo interno e la mistura acqua-ghiaccio; quindi si segna una tacca in corrispondenza del livello raggiunto dal mercurio che corrisponde, per la definizione data, alla temperatura $\Theta = 0^\circ\text{C}$. In questo capitolo indicheremo con il simbolo Θ la temperatura espressa in gradi centigradi per distinguerla dal simbolo T che indica la temperatura assoluta misurata in kelvin che definiremo nel paragrafo 12.4. In seguito useremo sempre il simbolo T per indicare la temperatura qualunque sia l'unità di misura con la quale essa venga misurata.

A questo punto poniamo il termometro in una pentola in cui vi è acqua in ebollizione, cioè dove avviene la transizione liquido-vapore, come indicato in figura 12.7. Si esegue l'esperimento alla pressione ambiente che si assume sia sempre uguale ad un'atmosfera. Si aspetta di nuovo che si raggiunga l'equilibrio termico tra il termometro e l'acqua; questo si raggiunge quando l'altezza della colonnina di mercurio nel tubicino non varia più. In corrispondenza dell'altezza raggiunta dal mercurio nel tubicino si fa un'altra tacca che corrisponde, per definizione, alla temperatura di $\Theta = 100^\circ\text{C}$.

A questo punto si divide la lunghezza tra le due tacche in cento parti uguali numerate da 1 a 100: in questo modo si è definita una **scala termometrica**, detta **scala Celsius** o **scala centigrada**, la cui unità di misura è il **grado Celsius**, o **centigrado**, che corrisponde a una tacca

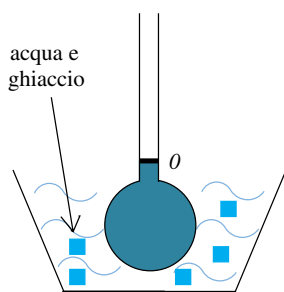


Figura 12.6

Si immerge il termometro in una mistura di acqua e ghiaccio in equilibrio. Si segna poi con una tacca l'altezza raggiunta dalla colonnina di mercurio; essa corrisponde a $\Theta = 0^\circ\text{C}$.

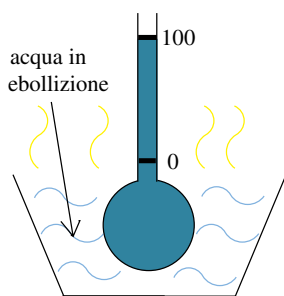


Figura 12.7

Si immerge il termometro in una pentola di acqua in ebollizione. Si segna poi con una tacca l'altezza raggiunta dalla colonnina di mercurio; essa corrisponde a $\Theta = 100^\circ\text{C}$.

della colonnina graduata. Si può estendere l'intervallo di misura del termometro facendo altre tacche al di sopra di $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e/o al di sotto di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ con la stessa spaziatura corrispondente a $\Delta\Theta = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ appena definita. Nel fare ciò si fanno alcune assunzioni che discuteremo alla fine del paragrafo.

In questo modo si è costruito un termometro; infatti mettendo lo strumento a contatto con un corpo, la colonnina di mercurio sale o scende, fermandosi ad un certo livello una volta raggiunto l'equilibrio termico: per il principio zero della termodinamica, in questa situazione il termometro e il corpo hanno la stessa temperatura; leggendo sulla colonnina il numero di tacche che corrispondono al livello a cui si trova il mercurio, si ottiene la temperatura del corpo espressa in gradi centigradi.

La scelta della scala termometrica è del tutto arbitraria. Per esempio nei paesi anglosassoni si usa la **scala Fahrenheit** proposta originariamente da Fahrenheit. Essa fissa la temperatura della transizione solido-liquido dell'acqua alla temperatura di $32\text{ }^{\circ}\text{F}$, dove $^{\circ}\text{F}$ è il simbolo del grado Fahrenheit, e quella della transizione liquido-vapore dell'acqua alla temperatura di $212\text{ }^{\circ}\text{F}$. Con queste definizioni l'intervallo tra il ghiaccio fondente e l'acqua bollente è di $180\text{ }^{\circ}\text{F}$, quindi l'intervallo di un grado centigrado corrisponde a 1.8 gradi Fahrenheit, cioè $1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1.8\text{ }^{\circ}\text{F}$. Questo fa sì che la conversione tra gradi centigradi e gradi Fahrenheit sia:

$$\Theta(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5}\Theta(^{\circ}\text{C}) + 32, \quad (12.1)$$

dove $\Theta(^{\circ}\text{F})$ è la temperatura misurata in gradi Fahrenheit e $\Theta(^{\circ}\text{C})$ quella misurata in gradi Celsius; viceversa:

$$\Theta(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9} [\Theta(^{\circ}\text{F}) - 32]. \quad (12.2)$$

Occorre osservare che nella definizione di temperatura ottenuta tramite il termometro a liquido abbiamo implicitamente fatto alcune assunzioni che ora discuteremo brevemente:

- Abbiamo assunto che la densità del mercurio sia funzione della temperatura mentre il bulbo di vetro e la colonnina di vetro non cambiano volume. In realtà anche il vetro si dilata, ma il coefficiente di dilatazione termica del vetro è molto inferiore a quello del mercurio, quindi è possibile trascurare la sua dilatazione.
- Nella costruzione della scala del termometro abbiamo diviso la distanza tra la tacca corrispondente a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e quella a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 100 parti uguali; così facendo abbiamo assunto che l'altezza della colonnina di mercurio sia direttamente proporzionale alla sua temperatura. Questo è sufficientemente vero nel caso del mercurio, tuttavia il livello di accuratezza dipende dalla precisione con la quale si vuole misurare la temperatura. In genere l'approssimazione lineare è tanto migliore quanto più è piccolo l'intervallo di funzionamento del termometro.

Tabella 12.1

Fenomeno fisico	T (°C)
PE elio	-268.93
P3 idrogeno	-259.34
PE idrogeno	-252.87
PE neon	-246.06
P3 ossigeno	-218.79
PE azoto	-195.80
PE ossigeno	-182.98
PF mercurio	-38.86
PF ghiaccio	0
P3 acqua	0.01
PF acqua	100
PF stagno	231.85
PF piombo	327.25
PF zinco	419.55
PF antimonio	630.75
PF argento	961.85
PF oro	1064.45
PF silicio	1412.05

Tabella 12.1

Punti di calibrazione delle temperature. Si preferisce usare i punti tripli (P3) o i punti di fusione (PF) rispetto ai punti di ebollizione (PE), in quanto i punti tripli sono perfettamente definiti e i punti di fusione hanno una dipendenza dalla pressione molto inferiore rispetto ai punti di ebollizione. I valori riportati in tabella per i PF e i PE si intendono alla pressione di un'atmosfera, ossia di $1.013 \cdot 10^5$ Pa.

- Il mercurio solidifica a -38.8 °C, quindi esso non può essere utilizzato per misurare temperature inferiori. Inoltre al di sopra di 500 °C il vetro inizia a fondere, quindi un termometro del tipo descritto non può essere utilizzato per misurare temperature superiori a 500 °C; in questo caso occorre utilizzare altri tipi di termometro che sfruttano fenomeni diversi dalla dilatazione termica dei liquidi.
- La temperatura delle transizioni di fase è funzione della pressione esterna, quindi nel processo di taratura del termometro è necessario che la pressione sia costante e determinata con grande precisione, in particolare per il punto di ebollizione che dipende sensibilmente dalla pressione. Questo problema può essere superato, come vedremo, prendendo come temperatura di riferimento quella del punto triplo dell'acqua (o di altre sostanze) che è univocamente definita. Per punto triplo si definisce il particolare stato termodinamico di una sostanza in cui essa è presente contemporaneamente nelle fasi solida, liquida e gassosa. Questo stato si realizza solo per una data combinazione di temperatura e pressione caratteristica della sostanza, quindi la temperatura del punto triplo di una sostanza è determinata in modo assoluto e non dipende da nessun altro fattore esterno. Nella tabella 12.1 sono riportati alcuni punti di riferimento che vengono usati per la taratura dei termometri.

12.1.4 Dilatazione termica

Abbiamo visto nel paragrafo 12.1.3 che la variazione di temperatura di un liquido provoca una variazione di volume. In generale la variazione di volume di una sostanza, sia nello stato liquido che solido, può essere espressa come:

$$V(\Theta) - V_0 = \alpha V_0(\Theta - \Theta_0) \quad \Rightarrow \quad \Delta V = \alpha V_0 \Delta \Theta, \quad (12.3)$$

dove α è il **coefficiente di dilatazione termica**, che varia da sostanza a sostanza e V_0 è il volume della sostanza alla temperatura di riferimento Θ_0 . La (12.3) si può anche scrivere nel modo seguente

$$V(\Theta) = V_0(1 + \alpha \Delta \Theta). \quad (12.4)$$

Dalla (12.4) deriva che il coefficiente di dilatazione termica α ha le dimensioni dell'inverso di una temperatura, cioè $[\alpha] = T^{-1}$, in quanto il termine $\alpha \Delta \Theta$ deve essere adimensionale.

In generale la legge di dilatazione termica delle sostanze è del tipo

$$V(\Theta) \sim V_0 [1 + \alpha \Delta \Theta + \beta (\Delta \Theta)^2 + \gamma (\Delta \Theta)^3 + \dots], \quad (12.5)$$

ma per escursioni di temperatura ragionevolmente piccole possiamo assumere che valga la legge lineare (12.4). Per "ragionevolmente piccole" intendiamo che ΔV è piccolo confrontato con V_0 . Questa osservazione è importante per i liquidi, ma ancora di più per i gas perché hanno valori di α più grandi.

Nel caso di liquidi e gas si può parlare soltanto di variazione di volume in quanto essi non hanno forma propria, mentre nel caso dei solidi è possibile introdurre anche la **dilatazione lineare** nel caso interessi la variazione della lunghezza di un oggetto, oppure di **dilatazione superficiale** nel caso interessi la variazione della sezione di un corpo. Consideriamo ad esempio una sbarretta di metallo di lunghezza L ; possiamo scrivere:

$$\Delta L = \lambda L_0 \Delta \Theta \quad \Rightarrow \quad L(\Theta) = L_0(1 + \lambda \Delta \Theta) \quad (12.6)$$

dove $\Delta \Theta = \Theta - \Theta_0$, L_0 è la lunghezza della sbarretta alla temperatura Θ_0 e λ è il **coefficiente di dilatazione lineare**. Assumendo che il solido sia isotropo e la sua dilatazione sia la stessa in tutte e tre le direzioni (cioè il coefficiente di dilatazione lineare è lo stesso presa una qualunque direzione lungo il solido), possiamo ricavare una relazione tra il coefficiente di dilatazione lineare e quello di volume. Infatti, dato che $V = L^3$, segue che

$$V = [L_0(1 + \lambda \Delta \Theta)]^3.$$

Se espandiamo il binomio otteniamo esplicitamente

$$V = L_0^3 [1 + 3\lambda \Delta \Theta + 3\lambda^2 (\Delta \Theta)^2 + \lambda^3 (\Delta \Theta)^3].$$

Dato che in genere $\lambda \ll 1$, possiamo trascurare i termini proporzionali a λ^2 e λ^3 , ottenendo

$$[L_0(1 + \lambda \Delta \Theta)]^3 \simeq L_0^3 (1 + 3\lambda \Delta \Theta);$$

quindi, dato che $L_0^3 = V_0$, otteniamo

$$V = V_0(1 + 3\lambda \Delta \Theta) \quad \Rightarrow \quad \alpha = 3\lambda. \quad (12.7)$$

In conclusione, il coefficiente di dilatazione termica di volume è pari a tre volte quello di dilatazione lineare.

In maniera completamente analoga possiamo considerare la dilatazione di una lamina o di una sezione di un corpo. Abbiamo

$$\Delta S = \beta S_0 \Delta \Theta \quad \Rightarrow \quad S(\Theta) = S_0(1 + \beta \Delta \Theta), \quad (12.8)$$

dove il coefficiente β è detto **coefficiente di dilatazione superficiale**. Ripetendo i passi discussi sopra per il coefficiente di dilatazione lineare si trova

$$\beta = 2\lambda = \frac{2}{3}\alpha. \quad (12.9)$$

Tabella 12.2

Materiale	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Alluminio	$75 \cdot 10^{-6}$
Ottone	$56 \cdot 10^{-6}$
Ferro	$35 \cdot 10^{-6}$
Piombo	$87 \cdot 10^{-6}$
Vetro (pirex)	$9 \cdot 10^{-6}$
Quarzo	$1 \cdot 10^{-6}$
Marmo	$4 \cdot 10^{-6}$
Benzina	$950 \cdot 10^{-6}$
Mercurio	$180 \cdot 10^{-6}$
Alcool Etilico	$1100 \cdot 10^{-6}$
Glicerina	$500 \cdot 10^{-6}$
Acqua	$210 \cdot 10^{-6}$
Aria a $p = 1$ atm	$3400 \cdot 10^{-6}$

Tabella 12.2

Coefficienti di dilatazione termica per alcune sostanze a temperatura $\Theta = 20$ $^{\circ}\text{C}$.

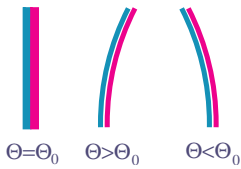


Figura 12.8
Uniamo tra loro due metalli diversi. Essi hanno la stessa lunghezza ad una data temperatura di riferimento. Se la temperatura varia, essi si allungano in maniera diversa e la barretta si piega.

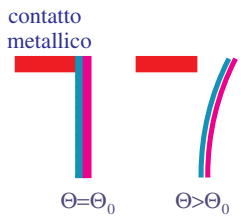


Figura 12.9
Schema di funzionamento di un termostato basato su una lamina bimetallica.

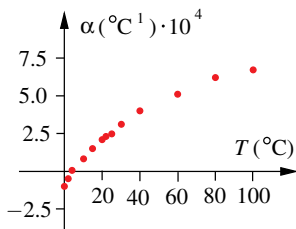


Figura 12.10

Tabella 12.3	
Θ (°C)	α (°C ⁻¹)
0	-107.8 · 10 ⁻⁶
2	-49.4 · 10 ⁻⁶
6	28.5 · 10 ⁻⁶
15	149.4 · 10 ⁻⁶
20	205.3 · 10 ⁻⁶
100	671.1 · 10 ⁻⁶

Tabella 12.3
Coefficienti di dilatazione termica dell'acqua a varie temperature.

Come costruire un termostato

La proprietà dei solidi di avere coefficienti di dilatazione termica differenti può essere utilizzata per costruire un termometro oppure un termostato (vale a dire un interruttore sensibile alla temperatura).

Supponiamo di unire tra loro due barrette di metalli diversi, ad esempio ottone e alluminio, come indicato nella figura 12.8. Facciamo in modo che ad una data temperatura di riferimento Θ_0 , ad esempio 20 °C, le due barrette abbiano la stessa lunghezza. Se la temperatura aumenta l'alluminio si allunga maggiormente rispetto all'ottone, perché il coefficiente di dilatazione termica dell'alluminio è maggiore di quello dell'ottone (vedi tabella 12.2); le due barrette quindi si incurvano dalla parte dell'ottone. Viceversa se la temperatura diminuisce rispetto alla temperatura di riferimento, le due barrette si incurvano dalla parte opposta. Il grado di curvatura dipende dalla variazione di temperatura rispetto a quella di riferimento, misurando quindi questa grandezza si può costruire un termometro.

Un termostato, o interruttore termico, può essere realizzato come illustrato nello schema di principio riportato nella figura 12.9. A temperatura Θ_0 o più bassa, la barretta è a contatto con un altro conduttore in modo tale da formare un circuito chiuso per il passaggio della corrente elettrica; quando la temperatura supera la temperatura di soglia, la barretta si piega e interrompe il contatto con l'altro metallo aprendo il circuito elettrico.

La dilatazione termica dell'acqua

Nel paragrafo 11.1 abbiamo discusso il comportamento anomalo della densità dell'acqua al variare della temperatura; contrariamente a ciò che avviene per gli altri liquidi, essa aumenta fra 0 °C e 4 °C circa, mentre diminuisce per temperature maggiori (si veda la figura 11.1 del capitolo 11). Dato che la densità è la massa diviso il volume, questo andamento della densità implica che il volume di una data massa di acqua diminuisce tra 0 °C e 4 °C e aumenta per $\Theta > 4$ °C.

Di conseguenza il coefficiente di dilatazione termica α dell'acqua non è costante: esso è negativo fra 0 °C e 4 °C, perché in questo intervallo il volume diminuisce con la temperatura, si annulla a ~ 4 °C, dove la densità è massima e il volume è minimo, e diventa positivo a temperature maggiori. L'andamento di α in funzione della temperatura è mostrato in figura 12.10 e nella tabella 12.3.

Negli Stati Uniti le temperature vengono riportate in °F. A quanti gradi Fahrenheit corrispondono 20 °C e 40 °C? Se la temperatura è 100 °F, fa caldo o fa freddo?

Le relazione tra le due scale termometriche è data nell'equazione (12.1). Quindi:

$$20 \text{ °C} \Rightarrow \frac{9}{5} \times 20 + 32 = 68 \text{ °F};$$

$$40 \text{ °C} \Rightarrow \frac{9}{5} \times 40 + 32 = 104 \text{ °F}.$$

Viceversa, abbiamo $\Theta(\text{°C}) = \frac{5}{9}[\Theta(\text{°F}) - 32\text{°F}]$. Quindi 100 °F corrispondono a 38 °C: fa caldo.

PROBLEMA 12.1

Due asticelle rispettivamente di alluminio (Al) e di ferro (Fe) lunghe 50 cm si trovano alla temperatura di 27 °C. Vengono quindi posate su un fornello elettrico e portate a 250 °C. I coefficienti lineari di dilatazione termica per l'alluminio e il ferro valgono rispettivamente $\lambda_{Al} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ e $\lambda_{Fe} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Calcolare la differenza di lunghezza fra le due asticelle a quella temperatura.

Assumiamo le asticelle come sistemi unidimensionali; dall'equazione (12.6) si ha

$$\Delta L_{Al} = L_{0,Al} \lambda \Delta \Theta = 50 \times 25 \cdot 10^{-6} \times (250 - 27) = 0.28 \text{ cm}$$

e

$$\Delta L_{Fe} = L_{0,Fe} \lambda \Delta \Theta = 50 \times 12 \cdot 10^{-6} \times (250 - 27) = 0.13 \text{ cm};$$

quindi l'asticella di alluminio si allunga maggiormente e la differenza di lunghezza fra le due sbarrette calde è di 1.5 mm.

PROBLEMA 12.2

Le rotaie che formano i binari di una ferrovia venivano un tempo installate lasciando uno spazio tra una rotaia e la successiva, in modo da permettere alla rotaia di dilatarsi e contrarsi (oggi si cerca di evitare il problema fissandole a caldo, in modo che la rotaia sia in tensione in condizioni normali di temperatura; l'assenza dei giunti di dilatazione rende il moto del treno più regolare). Se le rotaie vengono fissate in primavera, quando la temperatura è 10 °C, e ciascuna rotaia è lunga $L_0 = 36 \text{ m}$, quanto deve essere lo spazio minimo s tra due rotaie successive per permettere la dilatazione della rotaia, ipotizzando una temperatura massima di 60 °C? Il coefficiente di dilatazione lineare è $\lambda = 12 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$.

Lo spazio da lasciare tra una rotaia e la successiva deve corrispondere alla dilatazione di una singola rotaia. Infatti la rotaia si allunga di $\Delta L = \lambda L_0 \Delta \Theta$; ipotizzando che l'allungamento sia uguale dai due lati, la rotaia si allunga di $\Delta L/2$ su ciascun lato. La rotaia successiva si allunga in modo uguale. Quindi le due rotaie non si toccano solo se $s \geq \Delta L/2 + \Delta L/2 = \Delta L = \lambda L_0 \Delta \Theta$. Quindi, il valore minimo è

$$s = \lambda L_0 \Delta \Theta = 12 \cdot 10^{-6} \times 36 \times (60 - 10) = 2.2 \text{ cm}.$$

PROBLEMA 12.3

PROBLEMA 12.4

Un termometro è costituito da un piccolo bulbo di quarzo di volume $V_0 = 4 \text{ cm}^3$ pieno di mercurio (Hg), collegato ad un canalino di quarzo di sezione $S = 0.3 \text{ mm}^2$. Alla temperatura di $33 \text{ }^\circ\text{C}$, tutto il mercurio è contenuto nel bulbo ed il canalino è vuoto. a) Determinare di quanto sale il mercurio lungo il canalino quando la temperatura sale a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Il coefficiente di dilatazione termica di volume del mercurio è $\alpha_{Hg} = 180 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (si trascuri la dilatazione del recipiente di quarzo). b) Se nel termometro ci fosse alcool etilico, di quanto si alzerebbe nelle stesse condizioni? ($\alpha_{alc} = 1100 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

a) A causa dell'innalzamento della temperatura il mercurio si dilata. Dalla (12.3), la variazione di volume è

$$\Delta V = V_0 \alpha_{Hg} \Delta \Theta = 4 \times 180 \cdot 10^{-6} \times (37 - 33) = 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3.$$

Poiché il bulbo è già pieno di mercurio, il volume in eccesso ΔV costituisce il volume V di mercurio che va ad occupare il canalino precedentemente vuoto di sezione S . Esso sale ad un'altezza L determinata da

$$V = SL \quad \Rightarrow \quad L = \frac{V}{S} = \frac{2.88 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3}{0.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2} = 0.96 \text{ cm}.$$

b) L'alcool etilico ha un coefficiente di dilatazione termica maggiore del mercurio e l'altezza alla quale arriva si può calcolare come

$$L_{alc} = \frac{V_0 \alpha_{alc} \Delta \Theta}{S} = \frac{4 \times 1100 \cdot 10^{-6} \times 4}{0.3 \cdot 10^{-2}} = 5.9 \text{ cm};$$

come era da aspettarsi, a causa del maggiore coefficiente di dilatazione termica l'alcool sale più in alto del mercurio.

PROBLEMA 12.5

Si supponga di acquistare 50 litri di benzina in una mattina di un giorno invernale ($\Theta_1 = -5 \text{ }^\circ\text{C}$) oppure a mezzogiorno in estate ($\Theta_2 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$). Qual è il rapporto tra le masse della benzina nei due casi? Il coefficiente di dilatazione di volume vale $\alpha = 9 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

La differenza di massa è dovuta al fatto che la densità della benzina varia con la temperatura a causa della dilatazione termica. Supponiamo di avere una massa M di benzina che occupa un volume V_1 a temperatura Θ_1 ed un volume V_2 a temperatura Θ_2 . Dato che $V_2 = V_1 + \alpha V_1 (\Theta_2 - \Theta_1)$ abbiamo

$$\rho(\Theta_2) = \frac{M}{V_2} = \frac{M}{V_1 [1 + \alpha (\Theta_2 - \Theta_1)]} = \frac{\rho(\Theta_1)}{1 + \alpha (\Theta_2 - \Theta_1)}.$$

Ora utilizziamo il fatto che $1/(1+x) \approx 1-x$ se x è piccolo. Infatti

$$\frac{1}{1+x} - 1 = \frac{1 - (1+x)}{1+x} = -\frac{x}{1+x} \approx -x,$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo trascurato x rispetto ad 1 nel denominatore. Otteniamo quindi la relazione

$$\rho(\Theta_2) = \rho(\Theta_1) [1 - \alpha (\Theta_2 - \Theta_1)].$$

Siano ora M_{est} ed M_{inv} le masse della benzina acquistata in estate ed in inverno. Abbiamo

$$\begin{aligned} M_{\text{est}} &= \rho(35^\circ\text{C})V = \rho(-5^\circ\text{C})[1 - \alpha(\Theta_2 - \Theta_1)]V = \\ &= M_{\text{inv}}[1 - \alpha(\Theta_2 - \Theta_1)], \end{aligned}$$

da cui segue

$$\frac{M_{\text{est}}}{M_{\text{inv}}} = 1 - \alpha(\Theta_2 - \Theta_1) = 1 - 9 \cdot 10^{-4} \times 40 = 0.964.$$

Nella giornata estiva, a parità di volume la massa di benzina immessa nel serbatoio è inferiore del 3.5% rispetto a quella acquistata in inverno; dato che l'erogatore delle pompe di benzina misura il volume, in estate la benzina costa il 3.5% in più.

Un tubino di quarzo cavo di sezione $S_0 = 0.2 \text{ mm}^2$ si trova alla temperatura di 27°C e contiene alcool etilico per $h_0 = 3 \text{ cm}$ di altezza. Il sistema viene scaldato a 150°C e l'alcool etilico raggiunge l'altezza h . a) Si calcoli $\Delta h = h - h_0$ trascurando l'espansione del quarzo; b) si verifichi che quest'ultimo fattore sia effettivamente trascurabile. I coefficienti di dilatazione termica sono: $\alpha_{\text{alc}} = 1100 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{quarzo}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

a) Se trascuriamo l'espansione del tubino di quarzo, il suo volume complessivo, e quindi la sua sezione S_0 , sono costanti. In questo caso il volume iniziale e finale dell'alcool sono rispettivamente $V_0 = S_0 h_0$ e $V = S_0 h$. Dalla (12.3) segue

$$\Delta V = S_0 h - S_0 h_0 = S_0 \Delta h = V_0 \alpha_{\text{alc}} \Delta \Theta = S_0 h_0 \alpha_{\text{alc}} \Delta \Theta.$$

La differenza di altezza è quindi

$$\begin{aligned} \Delta h &= \frac{\Delta V}{S_0} = h_0 \alpha_{\text{alc}} \Delta \Theta = \\ &= 3 \times 1100 \cdot 10^{-6} \times (150 - 27) = 0.41 \text{ cm}. \end{aligned} \quad (12.10)$$

b) Prendiamo ora in esame l'espansione del tubino di quarzo. A causa del riscaldamento la sezione del tubino varia da S_0 ad S secondo la legge (12.8):

$$\Delta S = S_0 \beta_{\text{quarzo}} \Delta \Theta, \quad (12.11)$$

dove $\beta_{\text{quarzo}} = \frac{2}{3} \alpha_{\text{quarzo}}$. I volumi finale ed iniziale dell'alcool sono ora rispettivamente $\hat{S}h = (S_0 + \Delta S)(h_0 + \Delta h)$ e $S_0 h_0$. Quindi la variazione del volume dell'alcool è

$$\begin{aligned} \Delta V &= (S_0 + \Delta S)(h_0 + \Delta h) - S_0 h_0 = \\ &= S_0 \Delta h + h_0 \Delta S + \Delta S \Delta h \simeq S_0 \Delta h + h_0 \Delta S, \end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo trascurato il termine $\Delta S \Delta h$; esso infatti è molto minore degli altri due termini dato che $\Delta S \ll S_0$ e $\Delta h \ll h_0$. Dall'equazione (12.3) otteniamo

$$\Delta V = V_0 \alpha_{\text{alc}} \Delta \Theta \quad \Rightarrow \quad S_0 \Delta h + h_0 \Delta S = S_0 h_0 \alpha_{\text{alc}} \Delta \Theta.$$

PROBLEMA 12.6

Inserendo l'espressione per ΔS , equazione (12.11), otteniamo

$$\Delta h = h_0 \alpha_{alc} \Delta \Theta - h_0 \beta_{quarzo} \Delta \Theta = h_0 (\alpha_{alc} - \beta_{quarzo}) \Delta \Theta .$$

Confrontando con l'equazione (12.10) si vede che l'effetto è quello di sostituire $\alpha_{alc} = 1100 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ con $\alpha_{alc} - \beta_{quarzo} \approx 1099 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. L'effetto è una correzione al valore di Δh dello 0.1%.

PROBLEMA 12.7

Un pendolo è formato da un filo di ferro ($\lambda = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) che sostiene una piccola sfera che possiamo assimilare ad un punto materiale. A $20 \text{ }^\circ\text{C}$ il filo è lungo $L_{20} = 30 \text{ cm}$. Si calcoli: a) la variazione di lunghezza $\Delta L = L_{40} - L_{20}$ se la temperatura sale a $40 \text{ }^\circ\text{C}$; b) la differenza dei periodi tra le due temperature.

a) La variazione di lunghezza è data da

$$\Delta L = \lambda L_{20} \Delta \Theta = 1.2 \cdot 10^{-5} \times 0.30 \times (40 - 20) = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 72 \text{ } \mu\text{m} .$$

b) La variazione dei periodi si scrive come:

$$T_{40} - T_{20} = 2\pi \sqrt{\frac{L_{40}}{g}} - 2\pi \sqrt{\frac{L_{20}}{g}} .$$

A priori si potrebbe ricavare tale differenza direttamente da questa espressione; questo però non è molto conveniente dato che si tratta di un numero piccolo che viene ottenuto come differenza di due numeri grandi. Notiamo allora che

$$T_{40} = 2\pi \sqrt{\frac{L_{40}}{g}} = 2\pi \sqrt{\frac{L_{20}(1 + \lambda \Delta \Theta)}{g}} = T_{20} \sqrt{1 + \lambda \Delta \Theta} .$$

Ora notiamo che $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2$ per x piccolo. Questo risultato si può ottenere utilizzando la formula di Taylor dell'analisi, o, in modo più elementare, notando che $1+x = (1+x/2)^2 - x^2/4 \approx (1+x/2)^2$, se x è piccolo. Quindi

$$T_{40} = T_{20}(1 + \lambda \Delta \Theta / 2) .$$

Segue

$$\begin{aligned} \Delta T &= T_{20} \lambda \Delta \Theta / 2 = \pi \lambda \Delta \Theta \sqrt{\frac{L_{20}}{g}} = 3.14 \times 1.2 \cdot 10^{-5} \times 20 \sqrt{\frac{0.3}{9.8}} = \\ &= 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ s} , \end{aligned}$$

molto piccolo rispetto a $T_{20} = 1.1 \text{ s}$.

12.2 Trasformazioni termodinamiche

Nei paragrafi precedenti abbiamo visto che le grandezze macroscopiche che definiscono lo stato di un sistema termodinamico possono essere misurate solo se il sistema si trova in uno stato di equilibrio.

Per esempio, la misura della temperatura si basa sul raggiungimento dell'equilibrio termico tra il sistema e il termometro. In maniera analoga, per misurare pressione e volume è necessario che il sistema sia in equilibrio meccanico, vale a dire il volume deve essere costante e la somma delle forze (e dei momenti delle forze) che agiscono sul sistema deve essere nulla.

Per esempio se consideriamo un gas contenuto in un cilindro chiuso da un pistone mobile di massa trascurabile e sezione S , come mostrato in figura 12.11, la pressione esterna è

$$p_{ext} = p_0 + \frac{F}{S}, \quad (12.12)$$

dove p_0 è la pressione atmosferica ed F la forza esterna applicata al pistone. Affinché il sistema sia in equilibrio si deve avere

$$p_{gas} = p_{ext}. \quad (12.13)$$

Se un sistema termodinamico è in uno stato di equilibrio, le grandezze intensive che lo caratterizzano (pressione, temperatura, etc.), misurate con lo strumento appropriato (termometro, manometro, etc.), hanno lo stesso valore qualsiasi sia la posizione dello strumento all'interno del sistema.

Quando un sistema termodinamico assorbe o cede calore, oppure fa o subisce lavoro, esso compie una trasformazione termodinamica durante la quale le variabili di stato che lo caratterizzano variano. La trasformazione può avvenire in due modi:

- essa avviene così lentamente che possiamo considerarla come una successione di stati di equilibrio, in ognuno dei quali è possibile misurare le variabili di stato. In questo caso la trasformazione si dice **reversibile**.
- Nella realtà è molto difficile realizzare trasformazioni reversibili: se si comprime un gas, per esempio agendo sul pistone del recipiente che lo contiene, in genere l'equilibrio viene raggiunto solo dopo un certo tempo dall'istante in cui la fase di compressione è terminata; quindi le variabili di stato sono ben definite solo nello stato iniziale e in quello finale, ma non negli stadi intermedi durante la compressione. In questo caso la trasformazione si dice **irreversibile** e possiamo solo definire gli stati iniziale e finale.

Chiariremo nel seguito perché usiamo la terminologia “reversibile” e “irreversibile”.

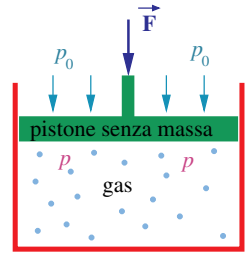


Figura 12.11

Diagrammi di stato e trasformazioni termodinamiche

Gli stati di equilibrio termodinamico di un sistema possono essere rappresentati in un diagramma cartesiano che viene chiamato **diagramma di stato**. Se rappresentiamo tale diagramma nel piano, in esso compaiono soltanto due variabili indipendenti che caratterizzano lo stato, e le altre devono essere assegnate esplicitamente.

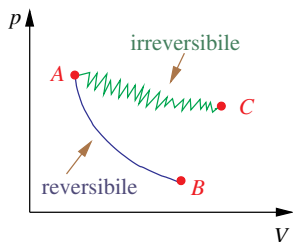


Figura 12.12

Un punto in un diagramma di stato rappresenta uno stato di equilibrio termodinamico di un sistema. La trasformazione AB è reversibile. Le trasformazioni irreversibili non si possono disegnare in un diagramma di stato e vengono rappresentate con linee tratteggiate o seghettate, come per la trasformazione AC .

Il diagramma è particolarmente utile per illustrare visivamente come varia una variabile in funzione dell'altra durante una trasformazione termodinamica del sistema. In una trasformazione **reversibile** il sistema va dallo stato iniziale allo stato finale passando per stati intermedi che sono tutti di equilibrio termodinamico, quindi ognuno di essi può essere rappresentato come un punto nel diagramma di stato. Una trasformazione reversibile da uno stato iniziale A ad uno stato finale B è rappresentata da una curva continua come ad esempio quella disegnata in figura 12.12. Se il sistema esegue una trasformazione **irreversibile**, esso passa per stati intermedi che non sono di equilibrio, per i quali non è possibile determinare il valore delle variabili di stato; quindi uno stato di non equilibrio termodinamico non può essere rappresentato con un punto in un diagramma di stato. Di conseguenza le trasformazioni irreversibili non sono rappresentabili graficamente in un diagramma di stato e per indicare che il sistema è passato, ad esempio, dallo stato iniziale A allo stato finale C attraverso una trasformazione irreversibile, si uniscono i due punti con uno “scarabocchio”, cioè una linea a zig-zag, come quella riportata in figura 12.12.

A seconda della trasformazione che si vuole studiare, si riportano in un diagramma coppie diverse di variabili di stato. Ad esempio nello studio delle leggi di Gay-Lussac che mostrano come varia la pressione ed il volume di un gas in funzione della temperatura, le trasformazioni termodinamiche si rappresentano rispettivamente nel piano $\{p\Theta\}$ e $\{V\Theta\}$. Nello studio delle transizioni di fase si riporta la pressione in funzione della temperatura nel piano $\{p\Theta\}$; tali diagrammi vengono comunemente chiamati **diagrammi di fase**. Riveste infine particolare importanza il **piano di Clapeyron** riportato in figura 12.12 che esprime l'andamento della pressione in funzione del volume; come mostreremo nel paragrafo 14.1.1 esso permette anche di illustrare graficamente il lavoro eseguito dal sistema lungo una trasformazione reversibile.

Se consideriamo un gas, in generale esso può eseguire infinite trasformazioni termodinamiche tra stati di equilibrio, caratterizzate dalle diverse modalità con cui la trasformazione viene realizzata. Nel seguito considereremo alcune particolari trasformazioni che avvengono:

- a pressione costante: **trasformazione isobara**;
- a volume costante: **trasformazione isocora**;
- a temperatura costante: **trasformazione isoterma**;
- senza scambi di calore: **trasformazione adiabatica**; queste trasformazioni saranno descritte in dettaglio nel capitolo 14.

12.2.1 Trasformazione isobara

Consideriamo un gas contenuto in un cilindro a pareti isolanti e con la base conduttrice, chiuso nella parte superiore da un pistone isolante su cui agisce una pressione esterna costante, per esempio esercitata da alcuni pesi posti sul pistone (si veda la figura 12.13).

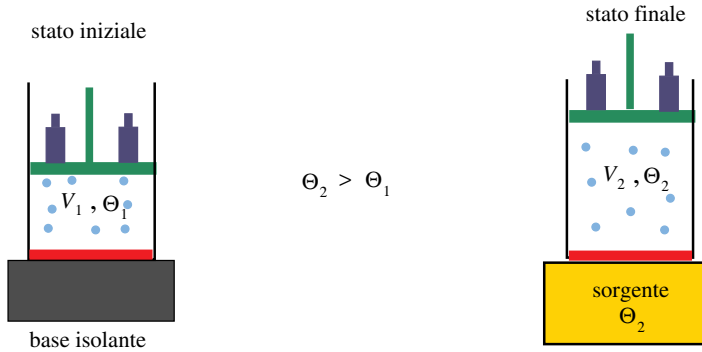


Figura 12.13

Trasformazione isobara: il gas inizialmente si trova a temperatura Θ_1 ed ha volume V_1 . Mettendolo a contatto con una sorgente a temperatura $\Theta_2 > \Theta_1$, il gas si espande. Durante la trasformazione la pressione esercitata sul gas dal pistone e dai pesi posti su di esso è costante. Raggiunto l'equilibrio termico il gas ha un volume $V_2 > V_1$.

Inizialmente il cilindro è posto su una base isolante ed il gas si trova a temperatura Θ_1 . Eliminando la base isolante, poniamo il cilindro su una sorgente di calore a temperatura $\Theta_2 > \Theta_1$: il gas si espande fino a raggiungere l'equilibrio termico con la sorgente. Il concetto di "sorgente termica" sarà definito meglio in seguito; per ora basti sapere che una sorgente scambia calore con i corpi con cui viene a contatto mantenendo invariata la sua temperatura. Raggiunto lo stato di equilibrio termico misuriamo il volume del gas. Si trova sperimentalmente che la variazione di volume è

$$V(\Theta_2) - V(\Theta_1) = \alpha_{gas,V} V(\Theta_1) [\Theta_2 - \Theta_1], \quad (12.14)$$

dove $\alpha_{gas,V}$ è costante in intervalli sufficientemente piccoli di temperatura e pressione e dipende dal gas. Se poniamo $\Theta_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $V(\Theta_1) = V_0$ e $\Theta_2 = \Theta$, l'equazione (12.14) diventa

$$V(\Theta) = V_0 (1 + \alpha_{gas,V} \Theta). \quad (12.15)$$

Questa è la **prima legge di Gay-Lussac** dal nome del fisico francese che la formulò nel 1802.

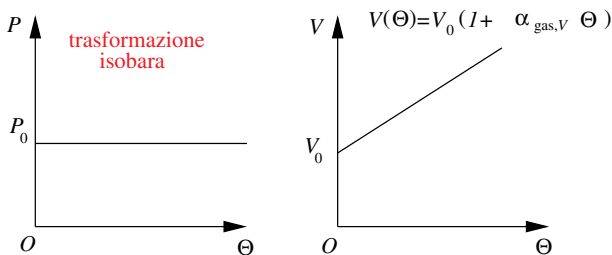


Figura 12.14

Trasformazione isobara reversibile di un gas rappresentata nel piano $\{p\Theta\}$ (a sinistra) e nel piano $\{V\Theta\}$ (a destra).

In generale se la trasformazione è rapida essa è irreversibile; in questo caso possiamo solo applicare le equazioni (12.14) e (12.15) tra lo stato iniziale e quello finale e non è possibile conoscere come varia $V(\Theta)$ durante la trasformazione. Tuttavia possiamo pensare di ef-

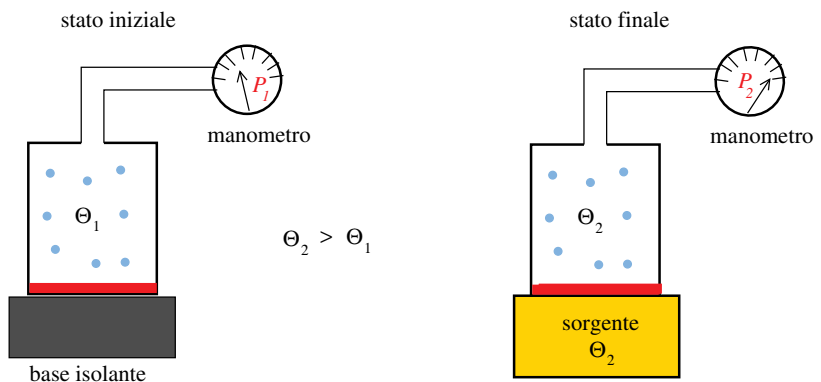
fettuare la trasformazione molto gradualmente, mettendo il recipiente con il gas a contatto con tante sorgenti termiche (in linea di principio infinite) ciascuna delle quali abbia una temperatura che differisce dalla precedente di una quantità infinitesima $d\Theta$; in questo modo il riscaldamento avviene così lentamente che ad ogni passaggio del processo il gas esegue una trasformazione infinitesima da uno stato di equilibrio ad un altro ed il volume del gas varia secondo l'equazione (12.15), che è rappresentata graficamente in figura 12.14. È chiaro dunque che una trasformazione reversibile è in linea di principio un processo ideale, anche se si possono effettuare trasformazioni reali che ben approssimano le trasformazioni reversibili.

La trasformazione che abbiamo considerato in questo esempio è un'espansione isobara. Se poniamo il gas a contatto con una sorgente a temperatura $\Theta_2 < \Theta_1$ il suo volume diminuisce (compressione isobara), seguendo sempre la stessa equazione (12.14).

12.2.2 Trasformazione isocora

In questo esperimento si mantiene costante il volume del gas utilizzando per esempio il dispositivo indicato in figura 12.15: un gas è contenuto in un cilindro con pareti e pistone isolanti e base conduttrice ed è collegato ad un misuratore di pressione (manometro); il dispositivo è tale che in tutte le fasi della misura il volume del gas rimane costante.

Figura 12.15
Trasformazione isocora: la pressione del gas varia al variare della temperatura ed il volume rimane costante.



Inizialmente il recipiente è posto su una base isolante ed il gas ha temperatura Θ_1 e pressione p_1 . Se, tolta la base isolante, il recipiente viene posto su una sorgente a temperatura $\Theta_2 > \Theta_1$ la pressione del gas aumenta; quando il gas raggiunge l'equilibrio termico con la sorgente si trova che

$$p(\Theta_2) - p(\Theta_1) = \alpha_{gas,p} p(\Theta_1) [\Theta_2 - \Theta_1], \quad (12.16)$$

dove $\alpha_{gas,p}$ è una costante che dipende dal gas. Come fatto in precedenza, se poniamo $\Theta_1 = 0^\circ\text{C}$, $p(\Theta_1) = p_0$ e $\Theta_2 = \Theta$, l'equazione (12.16) diventa

$$p(\Theta) = p_0 (1 + \alpha_{gas,p} \Theta). \quad (12.17)$$

L'equazione (12.17) è la **seconda legge di Gay-Lussac**.

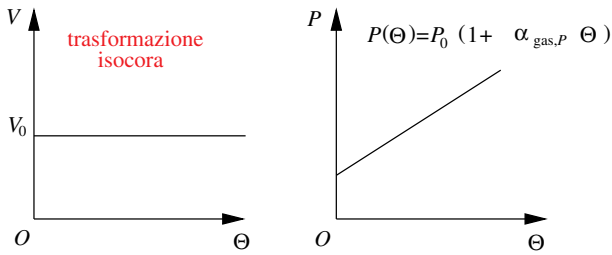


Figura 12.16
Trasformazione isocora reversibile di un gas perfetto rappresentata nel piano $\{V\Theta\}$ (a sinistra) e nel piano $\{p\Theta\}$ (a destra).

Come per la trasformazione isobara considerata in precedenza, anche in questo caso la trasformazione reale è in genere irreversibile, per cui l'equazione (12.16) può essere utilizzata tra gli stati iniziale e finale ma non per determinare la pressione negli stati intermedi, che non sono stati di equilibrio. Per effettuare la trasformazione in maniera reversibile, occorre porre il gas a contatto con più sorgenti termiche, ciascuna delle quali abbia una temperatura leggermente diversa dalla precedente; in questo modo si effettua una successione di trasformazioni infinitesime da uno stato di equilibrio ad un altro. In questo caso la (12.17) descrive tutti gli stati della trasformazione.

La trasformazione isocora reversibile (12.17) è rappresentata graficamente in figura 12.16.

12.2.3 Trasformazione isoterma

In una trasformazione isoterma il gas viene fatto espandere, o viene compresso, mantenendo costante la temperatura. Per esempio, come illustrato in figura 12.17, una tale trasformazione si può realizzare mettendo il cilindro in contatto con una sorgente termica: se si tolgono i pesi e si lascia il pistone libero di muoversi, il gas si espande finché la pressione interna diventa uguale a quella esterna.

Nel 1662 il fisico inglese R. Boyle studiò il comportamento di gas rarefatti per trasformazioni che avvenivano a temperatura costante e i suoi studi, insieme a quelli compiuti da E. Mariotte una decina di anni dopo, portarono alla formulazione della **legge di Boyle-Mariotte**; questa afferma che **se un gas perfetto esegue una trasformazione a temperatura costante, il prodotto del volume per la pressione rimane costante, e il valore di tale costante cresce con la**

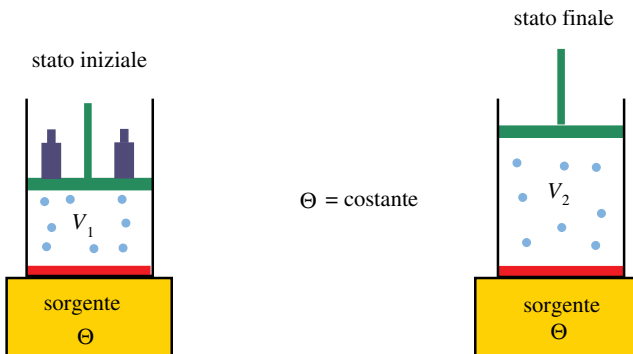


Figura 12.17
Trasformazione isoterma: la temperatura del gas viene mantenuta costante tramite il contatto con una sorgente termica.

temperatura:

$$pV = \text{cost} . \quad (12.18)$$

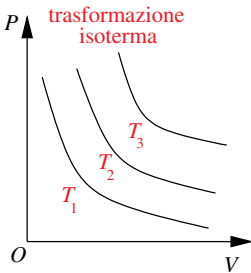


Figura 12.18

Trasformazioni isoterme reversibili di un gas perfetto, rappresentate nel piano $\{pV\}$. Ogni ramo di iperbole corrisponde ad una data temperatura, con $T_3 > T_2 > T_1$.

Nell'esempio considerato la trasformazione è irreversibile. Tuttavia è possibile realizzarla in maniera reversibile per esempio ponendo sul pistone della sabbia al posto dei pesi. Togliendo successivamente quantità molto piccole (al limite infinitesime) di sabbia si realizza una successione di stati di equilibrio. In questo caso l'equazione (12.18) descrive tutti gli stati del gas durante la trasformazione. L'equazione (12.18) si può rappresentare graficamente come una curva continua nel piano $\{pV\}$, come mostrato in figura 12.18: per un dato valore della temperatura Θ è un ramo di iperbole equilatera, e iperboli poste più in alto rispetto agli assi corrispondono a temperature maggiori. Se invece la trasformazione è irreversibile, potremo applicare la (12.18) solo tra gli stati iniziali e finali:

$$p_{in} V_{in} = p_{fin} V_{fin} .$$

NOTARE CHE: le equazioni (12.15), (12.17) e (12.18) non valgono per qualsiasi valore delle variabili di stato. Per esempio, tutti i gas diventano liquidi a basse temperature, quindi esse non valgono al di sotto del punto di liquefazione. Inoltre l'equazione (12.18) vale solo se il gas è rarefatto.

12.3 Le leggi di Gay-Lussac per i gas perfetti

Effettuando le trasformazioni isocora e isobara studiate nel paragrafo precedente con gas sempre più rarefatti, si trova che $\alpha_{gas, V}$ e $\alpha_{gas, P}$ tendono allo stesso valore limite, indipendente dalla natura del gas

$$\alpha_{gas, V}, \alpha_{gas, P} \longrightarrow \alpha_{GP} = \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} . \quad (12.19)$$

Nel limite di estrema rarefazione il gas diventa un gas perfetto.

Dunque per i gas perfetti la prima e seconda legge di Gay-Lussac diventano

$$V(\Theta) = V_0[1 + \alpha_{GP}\Theta], \quad p = \text{costante} , \quad (12.20)$$

se la trasformazione avviene a pressione costante e

$$p(\Theta) = p_0[1 + \alpha_{GP}\Theta], \quad V = \text{costante} , \quad (12.21)$$

se la trasformazione avviene a volume costante.

NOTARE CHE: come già detto le due leggi (12.20) e (12.21) rappresentano trasformazioni reversibili, perché implicano che per ogni valore della temperatura si possano conoscere il volume e la pressione del gas. Se invece le trasformazioni sono irreversibili, possiamo solo applicare le (12.20) e (12.21) tra gli stati iniziali e finali.

12.4 La temperatura assoluta

Abbiamo detto che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media dei costituenti elementari di un sistema termodinamico, ma non abbiamo specificato qual è la scala termometrica più idonea per misurare questa grandezza. L'energia cinetica è una grandezza sempre positiva; quindi le scale Celsius o Fahrenheit o altre scale termometriche che presentano delle temperature negative non sono indicate a questo scopo. Si introduce allora la **temperatura assoluta** T , la cui unità di misura nel Sistema Internazionale è il **kelvin** indicato con il simbolo K, così definita

$$T = \Theta + T_0 \quad \text{con} \quad T_0 = \frac{1}{\alpha_{GP}} = 273.15 \text{ K}, \quad (12.22)$$

dove Θ è il valore della temperatura espressa in gradi centigradi e α_{GP} è la costante di Gay-Lussac per il gas perfetto. Rispetto alla scala Celsius si tratta solo di una ridefinizione dello zero; infatti $T = 0 \text{ K}$ corrisponde a

$$\Theta = -T_0 = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (12.23)$$

Si noti che la definizione (12.22) implica che un intervallo di temperatura espresso in gradi Celsius o in kelvin è lo stesso. Utilizzando la temperatura assoluta le leggi di Gay-Lussac [equazioni (12.20) e (12.21)] possono essere espresse in una forma molto più semplice. Dalla (12.22) si trova

$$\Theta = T - T_0;$$

sostituendo nella (12.20) si trova

$$V(T) = V_0 [1 + \alpha_{GP}(T - T_0)],$$

e ricordando che $T_0 = \frac{1}{\alpha_{GP}}$ si ha

$$V(T) = V_0 \frac{T}{T_0}, \quad p = \text{costante}. \quad (12.24)$$

Procedendo in maniera analoga per la (12.21) si trova

$$p(T) = P_0 \frac{T}{T_0}, \quad V = \text{costante}. \quad (12.25)$$

Le equazioni (12.24) e (12.25) possono anche essere scritte come:

$$V(T) = CT, \quad p = \text{costante}, \quad (12.26)$$

e

$$p(T) = CT, \quad V = \text{costante}, \quad (12.27)$$

dove C è una costante che dipende dalla quantità di gas in questione. Confrontando le equazioni (12.26) e (12.27) con le equazioni (12.24)

e (12.25) si trova che in un caso C vale V_0/T_0 e nell'altro vale p_0/T_0 . Se il gas si trova in uno stato iniziale ad una certa temperatura T_{in} , volume V_{in} e pressione p e si porta in uno stato finale avente la stessa pressione p e temperature e volume pari a T_{fin} e V_{fin} , utilizzando la (12.26) si trova:

$$\frac{V_{in}}{T_{in}} = \frac{V_{fin}}{T_{fin}}, \quad p = \text{costante} . \quad (12.28)$$

Se il gas esegue una trasformazione a volume costante, si trova in maniera analoga:

$$\frac{p_{in}}{T_{in}} = \frac{p_{fin}}{T_{fin}}, \quad V = \text{costante} . \quad (12.29)$$

NOTARE CHE: le equazioni (12.24) e (12.25) [oppure le (12.28) e (12.29)] sono valide **SOLO** se le temperature sono espresse in kelvin. Esse si applicano sia a trasformazioni reversibili che irreversibili purché gli stati iniziali e finali siano stati di equilibrio.

NOTARE CHE: dalle equazioni (12.24) e (12.25) si vede che per $T = 0$ K sia il volume, sia la pressione del gas diventano nulli. La temperatura $T = 0$ K viene detta **zero assoluto**. La temperatura assoluta **non può assumere valori negativi**, perché dalla (12.24) e dalla (12.25) si vede che il volume e la pressione del gas diventerebbero negativi.

NOTARE CHE: Un sistema fisico **non può mai raggiungere la temperatura corrispondente allo zero assoluto** perché è vietato da un principio fondamentale della meccanica quantistica: il principio di indeterminazione di Heisenberg. Per esempio consideriamo un gas. Nel paragrafo **12.6.3** vedremo che a $T = 0$ K l'energia cinetica media delle molecole è nulla: tutte le molecole sono ferme. In questo caso noi conosceremmo esattamente la velocità e la posizione di ogni molecola; ma questo è in contraddizione con il principio di Heisenberg che afferma che non è possibile conoscere perfettamente queste due grandezze simultaneamente.

Sebbene lo zero assoluto non sia raggiungibile, ci si può avvicinare ad esso considerevolmente. Attualmente si può raffreddare un fluido in laboratorio a temperature inferiori a 1 nK, attraverso dei procedimenti che gli sottraggono calore utilizzando anche le proprietà magnetiche dei singoli atomi del fluido. Per esempio nel 2003 un gruppo di ricerca del MIT (Massachusetts Institute of Technology) ha raggiunto la temperatura di 500 pK ($1 \text{ pK} = 10^{-12} \text{ K}$) raffreddando atomi di sodio.

Dimensioni e unità di misura della temperatura

La temperatura è una grandezza fondamentale del Sistema Internazionale. La sua espressione dimensionale è:

$$[\text{temperatura}] = T .$$

L'unità di misura della temperatura nel Sistema Internazionale è il **kelvin**, simbolo K.

Un'altra unità di misura di uso quotidiano è il grado centigrado (o grado Celsius) il cui simbolo è °C. La relazione tra gradi centigradi e kelvin è:

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

Una bombola a pareti rigide contiene del gas alla temperatura iniziale di 20 °C e alla pressione di 5 atm. Essa viene tenuta sotto il sole per un certo tempo e raggiunge la temperatura finale di 80 °C. Trascurando la dilatazione termica della bombola calcolare la pressione finale del gas.

PROBLEMA 12.8

La trasformazione avviene a volume costante. Si può applicare l'equazione (12.29) dalla quale si ricava la pressione finale:

$$\frac{p_{in}}{T_{in}} = \frac{p_{fin}}{T_{fin}} \Rightarrow p_{fin} = p_{in} \frac{T_{fin}}{T_{in}} = 5 \times \frac{273.15 + 80}{273.15 + 20} = 6.0 \text{ atm} .$$

Un pallone aerostatico consiste in un involucro che può deformarsi senza sforzo e che non consente scambi di calore con l'esterno. Esso viene riempito con 1.5 m³ di aria a pressione atmosferica e alla temperatura ambiente di 25 °C. Dopo che il pallone è stato chiuso, l'aria viene riscaldata fino alla temperatura di 105 °C. Calcolare il volume del pallone in queste condizioni.

PROBLEMA 12.9

In condizioni di equilibrio la pressione interna dell'aria è uguale alla pressione esterna che agisce sul pallone che è sempre pari alla pressione atmosferica. L'aria contenuta nel pallone ha la stessa pressione sia nello stato iniziale che nello stato finale, pertanto possiamo utilizzare l'equazione (12.28) per trovare il volume finale del pallone:

$$\frac{V_{in}}{T_{in}} = \frac{V_{fin}}{T_{fin}} \Rightarrow V_{fin} = V_{in} \frac{T_{fin}}{T_{in}} = 1.5 \times \frac{273.15 + 105}{273.15 + 25} = 1.9 \text{ m}^3 .$$

Un gas perfetto si trova alla temperatura di 100 K ed esegue una trasformazione isocora che ne triplica la pressione, poi esegue una trasformazione isobara che ne raddoppia il volume. Trovare la temperatura finale del gas.

PROBLEMA 12.10

Risolviamo l'esercizio in due passi. Troviamo dapprima la temperatura raggiunta dopo la trasformazione isocora e poi da questa ricaviamo la temperatura finale. Dall'equazione (12.29) troviamo:

$$\frac{p_{in}}{T_{in}} = \frac{p_{fin}}{T_{fin}} \Rightarrow T_{fin} = T_{in} \frac{p_{fin}}{p_{in}} = 100 \times 3 = 300 \text{ K} .$$

Utilizziamo poi l'equazione (12.28):

$$\frac{V_{in}}{T_{in}} = \frac{V_{fin}}{T_{fin}} \Rightarrow T_{fin} = T_{in} \frac{V_{fin}}{V_{in}} = 300 \times 2 = 600 \text{ K} .$$

Termometri a gas

I termometri a liquido descritti sommariamente in precedenza sono adatti a misurare temperature vicine alla temperatura ambiente, ma non vanno bene per altri intervalli di temperature per i problemi costruttivi esposti alla fine del paragrafo 12.1.3. È importante definire uno strumento di misura della temperatura che, in linea di principio, misuri qualsiasi valore della temperatura e che sia riproducibile in qualunque laboratorio. A tale scopo è necessario trovare delle temperature di riferimento che siano perfettamente riproducibili ovunque e non dipendano da condizioni ambientali, come avviene per la temperatura di ebollizione di una sostanza che è funzione della pressione esterna. Un tale strumento è il cosiddetto termometro a gas a volume costante, cioè un dispositivo analogo a quello mostrato in figura 12.15. Supporremo che il gas all'interno del termometro sia così rarefatto da poter essere considerato un gas perfetto che segue la seconda legge di Gay-Lussac (12.27):

$$p(T) = CT , \quad (12.30)$$

dove p è la pressione del gas, T la sua temperatura assoluta e C è una costante di proporzionalità che possiamo determinare sperimentalmente facendo una taratura del termometro. Come nel caso del termometro a liquido descritto nel paragrafo 12.1.3, per definire la scala termometrica dobbiamo scegliere due punti fissi; tuttavia dalla definizione di temperatura assoluta il primo punto di riferimento coincide con lo zero assoluto $T = 0$ dove $p = 0$; come secondo punto si può scegliere il punto triplo dell'acqua (il punto triplo di una sostanza è lo stato in cui la fase solida, liquida e gassosa coesistono in equilibrio, si veda il paragrafo 13.4). Il punto triplo di una sostanza si ha solo per una temperatura ben definita; nel caso dell'acqua la temperatura del punto triplo è $\Theta_{tr} = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, che corrisponde alla temperatura assoluta

$$T_{tr} = 273.16 \text{ K} .$$

Per tarare il termometro lo si pone a contatto con una cella in cui sia contenuta una miscela di acqua, ghiaccio e vapore e si misura la pressione del gas registrata dal manometro che chiameremo p_{tr} . La relazione tra pressione e temperatura è:

$$p_{tr} = CT_{tr} = C \times 273.16 \Rightarrow C = \frac{p_{tr}}{273.16}. \quad (12.31)$$

Se si pone ora il termometro a contatto con un corpo a temperatura T incognita si avrà:

$$\begin{aligned} p(T) &= CT = \frac{p_{tr}}{273.16} T \Rightarrow \\ \Rightarrow T &= 273.16 \left[\frac{p(T)}{p_{tr}} \right]. \end{aligned} \quad (12.32)$$

Quindi dalla misura della pressione del gas si risale in maniera univoca alla temperatura assoluta del corpo.

Lo strumento appena descritto è uno strumento di grande precisione i cui risultati sono riproducibili ovunque; tuttavia esso non è uno strumento molto “trasportabile” e di facile uso quotidiano, per cui si utilizza soltanto nei laboratori per misure di precisione e come strumento di riferimento per i termometri che si utilizzano nella vita quotidiana.

Nelle misure di laboratorio il gas che si pone all'interno del termometro è un gas reale, quindi se si usa la (12.32) per misurare la temperatura, si ottengono valori diversi a seconda della quantità di gas posta nel termometro e del tipo di gas usato.

Per esempio se si misura la temperatura di ebollizione dell'acqua alla pressione atmosferica utilizzando termometri con gas diversi e in diverse condizioni di rarefazione si ottiene il grafico mostrato in figura 12.19. Da questo si vede che se la pressione tende a zero, cioè se il gas è in condizioni di estrema rarefazione, il valore asintotico della temperatura che si trova è lo stesso per tutti i gas.

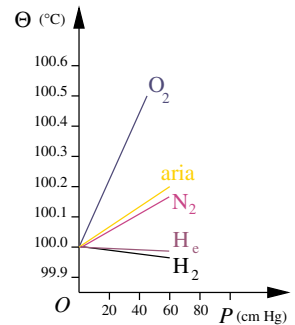
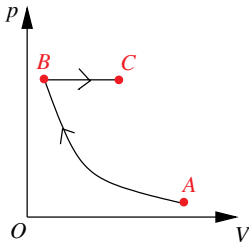


Figura 12.19
Temperatura di ebollizione dell'acqua misurata usando termometri contenenti gas diversi.

12.5 L'equazione di stato dei gas perfetti

Nel paragrafo 12.3 abbiamo visto che per i gas perfetti che eseguono trasformazioni a volume o a pressione costante valgono le due leggi di Gay-Lussac, mentre se la trasformazione avviene a temperatura costante vale la legge di Boyle-Mariotte. Le tre leggi (12.24), (12.25) e (12.18) mettono in relazione le grandezze macroscopiche che descrivono lo stato di equilibrio di un gas perfetto, cioè pressione, temperatura e volume. Mostriamo ora che a partire da queste tre leggi si può ricavare un'unica equazione, detta **equazione di stato dei gas perfetti**, che lega tra loro le variabili di stato.

Supponiamo che il gas esegua una trasformazione isoterma da uno stato A a uno stato B e successivamente un'isobara dallo stato B allo


Figura 12.20

Si esegue una trasformazione isoterma tra gli stati A e B e poi un'isobara tra B e C.

stato C come mostrato in figura 12.20. **Gli stati A, B e C sono del tutto arbitrari.**

Lungo l'isoterma AB si ha $T_A = T_B$ e, per la legge di Boyle-Mariotte (12.18),

$$p_A V_A = p_B V_B ; \quad (12.33)$$

lungo l'isobara BC si ha $p_B = p_C$, quindi dalla prima legge di Gay-Lussac (12.28) segue:

$$\frac{V_C}{T_C} = \frac{V_B}{T_B} . \quad (12.34)$$

Ricaviamo V_B dalla (12.33)

$$V_B = \frac{p_A V_A}{p_B} ,$$

e sostituiamo nella (12.34)

$$\frac{V_C}{T_C} = \frac{p_A V_A}{p_B T_B} ;$$

dato che $p_B = p_C$ e $T_B = T_A$ si ha infine

$$\frac{p_C V_C}{T_C} = \frac{p_A V_A}{T_A} . \quad (12.35)$$

Poiché gli stati A e C sono del tutto arbitrari, l'equazione (12.35) deve valere in generale tra due qualsiasi stati di equilibrio del gas, quindi si deve avere

$$\frac{pV}{T} = \text{costante} . \quad (12.36)$$

Rimane da stabilire il valore della costante. Notiamo che la quantità pV/T è una quantità estensiva dato che è proporzionale al volume del gas; quindi deve essere proporzionale alla quantità di gas considerata. Possiamo allora scrivere

$$\frac{pV}{T} = k_B N , \quad (12.37)$$

dove N è il numero di molecole del gas e k_B è una costante di proporzionalità. Si trova sperimentalmente che k_B , chiamata **costante di Boltzmann**, non dipende dalla natura del gas ed è una costante universale che caratterizza il comportamento dei gas perfetti; la (12.37) può essere riscritta nella forma

$$pV = N k_B T . \quad (12.38)$$

L'equazione di stato dei gas perfetti scritta in questa forma contiene il numero di molecole del gas che non è una quantità di diretto accesso sperimentale. Per caratterizzare la quantità di gas presente è più conveniente utilizzare un'altra variabile, il numero di **moli** n , dove una mole è così definita: è la quantità di sostanza che contiene un numero di molecole pari al numero di Avogadro N_A , dove

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} , \quad (12.39)$$

(si veda il box giallo per ulteriori dettagli). Il numero n di moli ed il numero N di molecole sono quindi legati da

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (12.40)$$

Sostituendo nell'equazione (12.38) otteniamo $pV = nN_A k_B T$, che riscriviamo nella forma

$$pV = nRT , \quad (12.41)$$

dove

$$R = N_A k_B \quad (12.42)$$

è la **costante universale dei gas perfetti**. L'equazione (12.41) è l'equazione di stato dei gas perfetti.

Unità di massa atomica, numero di Avogadro e moli.

L'**unità di massa atomica** è definita come 1/12 della massa di un atomo di carbonio 12 non legato e nello stato fondamentale. La sua abbreviazione è **u**. È talvolta denominata anche **Dalton** (abbreviazione **Da**). È legata al kg da

$$1 \text{ u} = 1.6605388 \cdot 10^{-27} \text{ kg} .$$

I pesi (masse) atomici riportati nelle tavole periodiche sono sempre implicitamente espressi in unità di massa atomica.

Il **numero di Avogadro** N_A è per definizione il numero di unità di massa atomica presenti in un grammo:

$$N_A = \frac{10^{-3}}{1.6605388 \cdot 10^{-27}} \approx 6.022 \cdot 10^{23} .$$

Una **mole** di una sostanza è la quantità di sostanza formata da N_A unità elementari (che possono essere atomi o molecole a seconda dei casi). La massa di una mole di sostanza espressa in grammi è pari alla massa molecolare espressa in unità di massa atomica.

12.5.1 La costante dei gas perfetti

Sperimentalmente si trova che una mole di gas perfetto a $p = 1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e $\Theta = 0^\circ \text{C}$ ($T = 273.15 \text{ K}$), occupa un volume $V = 22.414$ litri. Questo permette di ricavare la costante dei gas perfetti R :

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{273.15} = \\ &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \times \text{mol}} . \end{aligned} \quad (12.43)$$

Spesso nelle applicazioni di laboratorio è comodo esprimere p in atmosfere e V in litri; in questo caso

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ litri}}{273.15} = 0.0821 \frac{\text{l} \times \text{atm}}{\text{K} \times \text{mol}}. \quad (12.44)$$

Infine riportiamo il valore della costante di Boltzmann:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.022 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K} \times \text{mol}}. \quad (12.45)$$

PROBLEMA 12.11

Trovare a quante moli corrispondono 58 g di rame.

Il peso atomico del rame è uguale a 63.5 u (unità di massa atomica), per cui una mole di rame corrisponde ad una massa di 63.5 g; da qui si ricava il numero di moli:

$$n = \frac{\text{massa}}{\text{massa molare}} = \frac{58}{63.5} = 0.913 \text{ mol}.$$

NOTARE CHE: per ricavare il numero di moli di una data massa di gas, occorre prendere in considerazione la massa molecolare e non il peso atomico. Ad esempio la molecola dell'ossigeno è O_2 (biatomica), quindi una mole di ossigeno corrisponde a 32 g di ossigeno e non a 16 g di ossigeno.

PROBLEMA 12.12

Si consideri un recipiente contenente un gas. Inizialmente il volume del recipiente è $V_1 = 2 \text{ l}$, la pressione $p_1 = 10 \text{ bar}$; indichiamo inoltre la temperatura con T_1 . Il gas viene inizialmente scaldato alla temperatura T_2 a volume costante; la pressione diventa $p_2 = 12 \text{ bar}$. Quindi viene aumentato il volume (volume finale V_2) a pressione costante, riportando la temperatura a T_1 . Si calcoli: a) il rapporto T_2/T_1 ; b) il volume V_2 .

a) Partiamo dall'equazione di stato per la condizione iniziale (pressione, volume e temperatura p_1 , V_1 e T_1) e per il sistema ottenuto alla fine del riscaldamento (p_2 , V_1 , T_2). Otteniamo

$$\begin{cases} p_1 V_1 = nRT_1 \\ p_2 V_1 = nRT_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} \\ T_2 = \frac{p_2 V_1}{nR} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_1}{nR} \frac{nR}{p_1 V_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{12 \cdot 10^5}{10 \cdot 10^5} = 1.2.$$

b) Utilizziamo l'equazione di stato per lo stato iniziale e lo stato finale (p_2 , V_2 , T_1):

$$\begin{cases} p_1 V_1 = nRT_1 \\ p_2 V_2 = nRT_1 \end{cases} \Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{10 \cdot 10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 10^5} = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1.67 \text{ l}.$$

Si considerino $n = 0.01$ moli di gas perfetto contenute in un cilindro munito di pistone di area $S = 10 \text{ cm}^2$ e massa $m = 2 \text{ kg}$, libero di muoversi verticalmente. All'esterno del cilindro la pressione è la pressione atmosferica $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Sapendo che in condizioni di equilibrio il gas ha temperatura $\Theta = 27^\circ \text{C}$ si calcoli la distanza x del pistone dal fondo del recipiente.

Calcoliamo la pressione p_{gas} esercitata dal gas sul pistone. A questo fine consideriamo le forze che agiscono sul pistone: la forza dovuta alla pressione atmosferica, $F_0 = p_0 S$, diretta verso il basso; la forza dovuta alla pressione del gas, $F_{\text{gas}} = p_{\text{gas}} S$, diretta verso l'alto; la forza peso mg , diretta verso il basso. All'equilibrio il pistone è fermo; quindi la risultante di queste forze è nulla:

$$-F_0 + F_{\text{gas}} - mg = 0 \quad \Rightarrow \quad p_{\text{gas}} = p_0 + \frac{mg}{S}.$$

Per calcolare x utilizziamo la legge dei gas perfetti; dato che il volume del gas è $V = Sx$ otteniamo

$$p_{\text{gas}} Sx = nRT,$$

da cui

$$x = \frac{nRT}{p_{\text{gas}} S} = \frac{nRT}{p_0 S + mg} = \frac{0.01 \times 8.314 \times 300.15}{1.013 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-4} + 2 \times 9.8} = 21 \text{ cm}.$$

Si ricordi che nell'equazione di stato deve essere utilizzata la temperatura assoluta, ovvero $T = \Theta + 273.15 = 300.15 \text{ K}$.

PROBLEMA 12.13

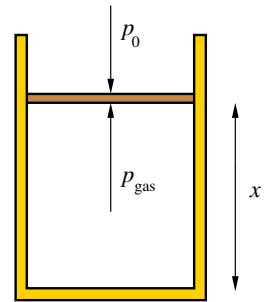


Figura 12.21

Si consideri un cilindro rigido lungo $L = 30 \text{ cm}$ diviso in due parti da una parete sottile, a tenuta stagna, parallela alle estremità e libera di muoversi. Il cilindro è libero di scambiare calore con l'ambiente esterno la cui temperatura è costante. Inizialmente la parete è fissa e divide il cilindro in due parti uguali, ciascuna delle quali contiene un gas perfetto rispettivamente a pressione $p_{1,\text{in}} = 3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ e $p_{2,\text{in}} = 9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Successivamente la parete viene lasciata libera di muoversi; si calcoli la distanza della parete dai due estremi in condizioni di equilibrio.

In condizioni di equilibrio la pressione del gas nelle due porzioni di cilindro deve essere uguale. Per raggiungere tale condizione i gas contenuti nelle due parti del cilindro compiono delle trasformazioni isoterme, dato che il cilindro scambia calore con l'ambiente esterno che ha temperatura costante. Se S è la superficie della base del cilindro, il volume iniziale delle due parti è $V_{1,\text{in}} = V_{2,\text{in}} = SL/2$. Dalla legge di Boyle-Mariotte ricaviamo:

$$p_{1,\text{in}} V_{1,\text{in}} = p_{1,\text{fin}} V_{1,\text{fin}} \quad \Rightarrow \quad p_{1,\text{fin}} = \frac{p_{1,\text{in}} SL/2}{V_{1,\text{fin}}},$$

$$p_{2,\text{in}} V_{2,\text{in}} = p_{2,\text{fin}} V_{2,\text{fin}} \quad \Rightarrow \quad p_{2,\text{fin}} = \frac{p_{2,\text{in}} SL/2}{V_{2,\text{fin}}}.$$

PROBLEMA 12.14

Richiediamo ora che le pressioni finali siano uguali: $p_{1,\text{fin}} = p_{2,\text{fin}}$; se indichiamo i volumi finali con $V_{1,\text{in}} = Sx$ e $V_{2,\text{in}} = S(L-x)$ otteniamo

$$\frac{p_{1,\text{in}}SL/2}{Sx} = \frac{p_{2,\text{in}}SL/2}{S(L-x)} \Rightarrow (L-x)p_{1,\text{in}} = xp_{2,\text{in}},$$

da cui segue

$$x = \frac{Lp_{1,\text{in}}}{p_{1,\text{in}} + p_{2,\text{in}}} = \frac{0.3 \times 3 \cdot 10^4}{3 \cdot 10^4 + 9 \cdot 10^4} = 0.075 \text{ m} = 7.5 \text{ cm}.$$

PROBLEMA 12.15

Si consideri un aerostato formato da un pallone contenente aria a $\Theta_{\text{in}} = 50^\circ\text{C}$ e da una navicella di massa M . Il volume del pallone è 1000 m^3 , la pressione è $p = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e la temperatura dell'aria esterna è $\Theta_{\text{ext}} = 10^\circ\text{C}$. Trascurando il peso dell'involucro e assumendo che la pressione interna sia uguale a quella esterna, si calcoli il valore massimo di M per cui il pallone sale. La massa di una mole d'aria è 29 g .

Sull'aerostato agiscono tre forze: la forza peso Mg della navicella, la forza peso dell'aria contenuta $M_{\text{in}}g$ e la forza d'Archimede F_A . Scelto un asse di riferimento diretto verso l'alto, la risultante delle forze è

$$R = -Mg - M_{\text{in}}g + F_A.$$

L'aerostato sale se $R > 0$. Quindi otteniamo la condizione

$$M < \frac{F_A}{g} - M_{\text{in}}.$$

Calcoliamo ora M_{in} ed F_A . La massa d'aria all'interno è data da $n_{\text{in}}M_{\text{mol}}$, dove n_{in} è il numero di moli e M_{mol} la massa di una mole d'aria. Utilizzando la legge dei gas perfetti otteniamo quindi

$$M_{\text{in}} = \frac{pV}{RT_{\text{in}}}M_{\text{mol}},$$

dove $T_{\text{in}} = \Theta_{\text{in}} + 273.15 = 323 \text{ K}$. La forza di Archimede è la forza peso del fluido spostato, ossia è uguale a $M_{\text{out}}g$, dove M_{out} è la massa di aria esterna che si troverebbe al posto del pallone. Tale massa si calcola come M_{in} : l'unica differenza è rappresentata dalla temperatura. Quindi

$$M_{\text{out}} = \frac{pV}{RT_{\text{out}}}M_{\text{mol}},$$

dove $T_{\text{out}} = \Theta_{\text{out}} + 273.15 = 283 \text{ K}$. La condizione diventa quindi

$$\begin{aligned} M &< \frac{pV}{RT_{\text{out}}}M_{\text{mol}} - \frac{pV}{RT_{\text{in}}}M_{\text{mol}} = \\ &= \frac{1.01 \cdot 10^5 \times 1000}{8.314 \times 283} \times 29 \cdot 10^{-3} - \frac{1.01 \cdot 10^5 \times 1000}{8.314 \times 323} \times 29 \cdot 10^{-3} = \\ &= 154 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Legge di Stevino per i gas

Nel paragrafo **11.3.1** abbiamo discusso la legge di Stevino: se z è la quota essa si scrive come

$$p_2 - p_1 = \rho g(z_1 - z_2) . \quad (12.46)$$

Abbiamo poi notato come essa valga solo per fluidi incomprimibili. Per un gas essa vale solo per differenze $z_2 - z_1 = dz$ infinitesime dato che ρ è anch'essa una funzione dell'altezza z . Quindi per un gas vale solo

$$dp = -\rho g dz . \quad (12.47)$$

Vogliamo ora ricavare la legge generale che vale per un gas perfetto, nell'ipotesi che il gas sia in equilibrio termico, ossia che la temperatura non dipenda da z . Se il gas è perfetto possiamo mettere in relazione p e ρ . Infatti la massa m di un gas può essere scritta come $m = M_{\text{mol}}n$, dove M_{mol} è la massa molare (spesso chiamata peso molecolare), ossia la massa di una mole di gas.

Quindi abbiamo

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M_{\text{mol}}n}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{n}{V} = \frac{\rho}{M_{\text{mol}}} .$$

Dall'equazione di stato otteniamo

$$p = \frac{nRT}{V} = RT \frac{\rho}{M_{\text{mol}}} \quad \Rightarrow \quad dp = \frac{RT}{M_{\text{mol}}} d\rho . \quad (12.48)$$

Sostituendo nella equazione (12.47) ricaviamo

$$\frac{RT}{M_{\text{mol}}} d\rho = -\rho g dz \quad \Rightarrow \quad d\rho = -\frac{M_{\text{mol}}g\rho}{RT} dz ,$$

che possiamo riscrivere

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dz}{h_T} , \quad (12.49)$$

dove abbiamo definito $h_T = RT/(M_{\text{mol}}g)$. Facciamo vedere che questa equazione è soddisfatta da

$$\rho(z) = \rho_0 e^{-z/h_T} , \quad (12.50)$$

dove $\rho_0 = \rho(z = 0)$. Infatti

$$\frac{d\rho}{dz} = \rho_0 e^{-z/h_T} \times \left(-\frac{1}{h_T}\right) = \rho(z) \times \left(-\frac{1}{h_T}\right) = -\frac{\rho(z)}{h_T} .$$

L'equazione (12.50) mostra come ρ vari significativamente con z solo se z è dell'ordine della costante h_T . Pertanto la dipendenza di ρ dalla quota può essere trascurata se si considerano quote $z \ll h_T$, come già discusso nel paragrafo **11.3.1**.

Per ricavare la pressione come funzione di z utilizziamo la legge di Stevino e l'equazione (12.49) che riscriviamo come $dz = -h_T d\rho/\rho$.

Sostituendo in (12.47) otteniamo

$$dp = gh_T d\rho = \frac{RT}{M_{\text{mol}}} d\rho$$

L'equazione di stato, scritta come in (12.48), ci permette di mettere in relazione la pressione $p(z=0) = p_0$ con ρ_0 : $p_0 = RT\rho_0/M_{\text{mol}}$. Possiamo quindi sostituire a RT/M_{mol} il rapporto p_0/ρ_0 e riscrivere la precedente equazione nella forma

$$dp = \frac{p_0}{\rho_0} d\rho .$$

Integrando questa equazione tra la quota $z = 0$ e z otteniamo

$$\int_{p_0}^{p(z)} dp = \int_{\rho_0}^{\rho(z)} \frac{p_0}{\rho_0} d\rho \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p(z) - p_0 = \frac{p_0}{\rho_0} [\rho(z) - \rho_0] \quad \Rightarrow p(z) = \frac{p_0}{\rho_0} \rho(z).$$

Inserendo la (12.50) otteniamo la **formula barometrica**:

$$p(z) = p_0 e^{-z/h_T} . \quad (12.51)$$

Per un gas in equilibrio termico la pressione diminuisce esponenzialmente come la densità. La formula barometrica viene spesso utilizzata per predire la dipendenza della pressione atmosferica dalla quota. Si noti che l'atmosfera però non è in equilibrio termico ed in effetti la temperatura diminuisce con la quota. Quindi la formula barometrica vale solo per differenze di quota non troppo grandi, in modo tale da poter trascurare la variazione di temperatura.

12.5.2 Legge di Dalton

Si abbiano m gas perfetti diversi che occupano lo stesso volume V a temperatura T , e sia N_i il numero di particelle del gas i -esimo. Il numero totale di particelle presenti nel volume V è

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_{i=1}^m N_i .$$

La pressione totale del gas ricavata dall'equazione di stato scritta nella forma (12.38) è

$$p = \frac{k_B N T}{V} = \sum_{i=1}^m \frac{k_B N_i T}{V} = \sum_{i=1}^m p_i ,$$

dove

$$p_i = \frac{k_B N_i T}{V} = \frac{n_i R T}{V} , \quad (12.52)$$

è la **pressione parziale** esercitata dal gas i -esimo e n_i è il relativo numero di moli. Come si vede dalla (12.52), ciascun gas esercita una pressione parziale proporzionale al rapporto N_i/V , cioè alla sua concentrazione; vale quindi la legge di Dalton, dal nome del chimico-fisico inglese che la formulò sulla base dei suoi esperimenti nel 1808:

se due o più gas perfetti occupano lo stesso volume, ciascuno esercita una pressione parziale proporzionale alla sua concentrazione.

Si consideri l'aria contenuta in una stanza di 60 m^3 alla pressione $p = 1.011 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Si calcoli: a) il numero di moli di aria presenti a 20°C . Si assuma che in queste condizioni l'aria si comporti come un gas perfetto e che una mole di aria sia formata approssimativamente per l'80% da azoto e per il 20% da ossigeno; b) la massa d'aria contenuta nella stanza; c) la pressione parziale dei due gas.

Il peso atomico di azoto e ossigeno è 14 u e 16 u ; le molecole di azoto e ossigeno, N_2 ed O_2 rispettivamente, sono biatomiche.

a) Consideriamo l'aria della stanza come una miscela di gas che occupano lo stesso volume. Dall'equazione di stato dei gas perfetti segue che

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.011 \cdot 10^5 \times 60}{8.314 \times (20 + 273.15)} = 2489 \text{ moli} .$$

b) Il numero di moli di ossigeno ed azoto è dato da:

$$n_{\text{O}_2} = 0.20 \times 2489 = 498 \text{ moli} , \quad n_{\text{N}_2} = 0.80 \times 2489 = 1991 \text{ moli} .$$

Dato che una mole di O_2 ha massa $2 \times 16 \text{ g}$ ed una mole di N_2 ha massa $2 \times 14 \text{ g}$, abbiamo

$$M = n_{\text{O}_2} \times 32 \cdot 10^{-3} + n_{\text{N}_2} \times 28 \cdot 10^{-3} = 72 \text{ kg} .$$

c) Le pressioni parziali si possono trovare dalla legge di Dalton (12.52):

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} = \frac{498 \times 8.314 \times (20 + 273.15)}{60} = 0.202 \cdot 10^5 \text{ Pa} ,$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{1991 \times 8.314 \times (20 + 273.15)}{60} = 0.809 \cdot 10^5 \text{ Pa} .$$

PROBLEMA 12.16

Le deviazioni dall'equazione di stato dei gas perfetti

L'equazione di stato dei gas perfetti (12.41) è un'ottima approssimazione del comportamento dei gas reali a pressione atmosferica ed a temperatura ambiente. Ricordiamo che tale equazione si basa sull'ipotesi che il gas sia perfetto, e quindi che l'energia cinetica delle molecole sia molto maggiore dell'energia potenziale di interazione tra le molecole stesse.

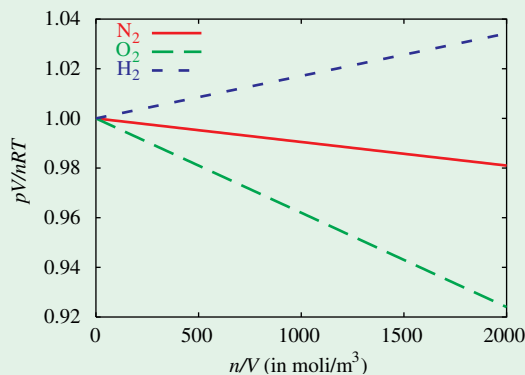
Tuttavia a pressioni maggiori di quella atmosferica la distanza media molecola-molecola diminuisce e quindi l'interazione molecolare diventa rilevante; per poter descrivere il comportamento dei gas reali è quindi necessario introdurre delle correzioni nella (12.41). Tali correzioni sono anche rilevanti a basse temperature, dato che in questo caso la velocità delle molecole diminuisce (nel prossimo paragrafo dimostreremo che il quadrato della velocità quadratica media delle molecole è proporzionale a T) e quindi il contributo di energia potenziale all'energia totale diventa sempre più importante. Questo problema è stato oggetto di studi fin dal secolo scorso e si è trovato che per pressioni non molto alte (tipicamente $P \lesssim 10^7$ Pa) e temperature non troppo basse ($T \gtrsim 150$ K), l'equazione di stato di un gas reale può essere scritta come

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{nB(T)}{V}, \quad (12.53)$$

dove $B(T)$ è una funzione della temperatura detta **secondo coefficiente del viriale**.

Figura 12.22

Deviazioni dalla legge del gas perfetto per azoto, ossigeno ed idrogeno a $T = 273$ K. Si noti che alla pressione atmosferica, $n/V \approx 44$ mol/m³.



Per avere un'idea quantitativa dell'effetto di questa correzione, consideriamo ad esempio l'azoto che è il principale componente dell'aria. A $T = 273$ K, abbiamo $B(T) = -9.5 \cdot 10^{-3}$ l/mol. Dato che a pressione atmosferica e a $T = 273$ K il volume di una mole di gas (volume molare) è approssimativamente 22.4 litri, si ha

$$\frac{nB(T)}{V} = \frac{-9.5 \cdot 10^{-3}}{22.4} \approx -4 \cdot 10^{-4},$$

quindi la correzione da apportare all'equazione di stato dei gas perfetti è dell'ordine dello 0.4 per mille. Si noti che per l'azoto $B(T)$ è negativo a $T = 273$ K e quindi per la (12.53) la pressione è minore della pressione del gas ideale. Questo comportamento non è generale: $B(T)$ è una funzione crescente

della temperatura per temperature non troppo alte ma può essere sia positivo, sia negativo. A $T = 273$ K è negativo per l'azoto, ma positivo per l'idrogeno, mentre a $T = 373$ K è positivo per entrambi (per l'azoto $B(T) = 0$ alla cosiddetta temperatura di Boyle, $T_B = 327$ K).

L'equazione di van der Waals

Nel box verde precedente abbiamo visto come bisogna correggere l'equazione di stato dei gas perfetti affinché per valori della pressione non troppo distanti dalla pressione atmosferica si possa descrivere il comportamento dei gas reali. In tale regime l'equazione (12.53) rappresenta un'ottima approssimazione del comportamento del gas reale. Però al di sotto di una temperatura critica T_c , comprimendo un gas si può ottenere un liquido e questo importante fenomeno, cioè la transizione di fase, non può essere descritto dalla (12.53). Un'equazione di stato che invece dà il comportamento qualitativamente corretto anche per la transizione di fase è l'**equazione di van der Waals**. Questa equazione modifica l'equazione di stato dei gas perfetti partendo da due osservazioni. Innanzitutto considera il fatto che per gas reali il comportamento a piccole densità è dato dalla (12.53) che può essere riscritta nel seguente modo:

$$pV - \frac{n^2 BRT}{V} = nRT \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(p - \frac{n^2 BRT}{V^2} \right) V = nRT .$$

Se si assume che il prodotto $-BRT$ sia indipendente dalla temperatura e lo si pone uguale ad una costante

$$a = -BRT , \quad (12.54)$$

si ottiene

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) V = nRT .$$

Si nota inoltre che il gas non è infinitamente comprimibile per cui una mole di gas non può avere un volume inferiore ad un certo valore b . Ciò implica che per $p \rightarrow \infty$, il volume deve tendere a nb . Per fare in modo che l'equazione di stato verifichi questa condizione si può modificare l'espressione precedente in

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT . \quad (12.55)$$

Se $p \rightarrow \infty$ il termine $(V - nb)$ deve tendere a zero (e quindi $V \rightarrow nb$), perché il prodotto $p(V - nb)$, che è uguale a nRT , deve rimanere finito. Infine, per avere una migliore rappresentazione dei dati, si sostituisce spesso la costante R con una diversa costante r , che dipende dal gas considerato. L'equazione (12.55) è detta di van der Waals, dal nome del fisico che la introdusse per primo. I parametri a , b ed r vengono usualmente fissati imponendo che l'equazione dia il comportamento corretto nell'intorno del punto critico. Per esempio per l'azoto si trova

$$a = 8.145 \cdot 10^{-2} \text{ Jm}^3/\text{mol}^2,$$

$$b = 2.98 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \quad e$$

$$r = 6.42 \text{ J/Kmol}.$$

Con questi parametri l'equazione di van der Waals descrive approssimativamente il comportamento del fluido (gas e liquido) in tutto il piano $\{pV\}$. Si noti tuttavia che nella zona in cui il gas è sufficientemente rarefatto, l'equazione di stato dei gas perfetti (12.41) descrive molto meglio della (12.55) con $r \neq R$ il comportamento del gas dato che la costante r è significativamente diversa da R .

Se usiamo l'equazione di van der Waals per l'azoto ponendo $r = R$, i valori ottimali dei parametri sono

$$a = 0.14 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2, \quad b = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

In questo caso l'equazione riproduce l'equazione di stato dei gas perfetti nel limite rarefatto $n/V \rightarrow 0$. Se invece ci allontaniamo da questo limite e quindi le correzioni diventano importanti, allora si trova che l'equazione (12.53) descrive il comportamento del gas meglio della (12.55). Per esempio, il secondo coefficiente del viriale dell'azoto calcolato dal valore di a dato sopra a $T = 273 \text{ K}$, per la (12.54) è $B = -a/RT = -62 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}$, che è 7 volte maggiore del valore corretto $B = -9.5 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}$. Da questi esempi si vede che l'equazione di van der Waals ha un valore quasi esclusivamente storico, dato che da un punto di vista quantitativo è molto poco accurata.

12.6 Teoria cinetica dei gas

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, in una mole di gas sono contenute $6.022 \cdot 10^{23}$ molecole, un numero troppo elevato per pensare di descriverne il moto singolarmente utilizzando le leggi della meccanica. Possiamo però studiare il sistema utilizzando le leggi della statistica: queste ci permettono di definire delle grandezze “di insieme”, ottenute mediando su un gran numero di particelle che, come vedre-

mo, si possono mettere in relazione con le variabili di stato, cioè con le grandezze macroscopiche che caratterizzano uno stato di equilibrio.

Nel seguito considereremo un gas perfetto, cioè un gas estremamente rarefatto per cui valgono le seguenti assunzioni:

1. il gas è composto da un numero elevatissimo di molecole, che chiameremo particelle.
2. Le particelle interagiscono fra loro e con le pareti del recipiente solo attraverso urti perfettamente elastici, in cui si conserva l'energia meccanica.
3. Sebbene durante le collisioni le molecole esercitino reciprocamente delle deboli forze, l'energia potenziale di queste interazioni è del tutto trascurabile rispetto all'energia cinetica. Questo implica che tra un urto e l'altro le particelle seguono traiettorie rettilinee.
4. Le particelle sono considerate come punti materiali e quindi la loro energia cinetica è solo **di traslazione**.
5. Sul sistema non agiscono forze esterne. Questo implica che le direzioni di moto delle particelle sono distribuite in modo **isotropo**, cioè in modo uguale, in media, in ogni direzione, e che non ci siano direzioni di moto privilegiate.

In quel che segue supporremo che il recipiente che contiene il gas sia fermo, per cui la velocità del suo centro di massa è nulla. Se il sistema si muovesse di moto uniforme, i risultati che otterremo sarebbero validi solo nel sistema di riferimento solidale con il centro di massa.

Richiamiamo ora alcune definizioni di grandezze statistiche di cui faremo uso in seguito.

12.6.1 Velocità media e velocità quadratica media

Si abbia un gas composto da N particelle uguali e sia \vec{v}_i la velocità di ciascuna di esse. Si definisce **velocità media** $\langle \vec{v} \rangle$ la seguente grandezza:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i ; \quad (12.56)$$

quindi per ottenere la velocità media bisogna sommare vettorialmente le velocità delle singole particelle.

NOTARE CHE: come discusso nel paragrafo 8.6, nel riferimento del centro di massa del sistema si ha

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^{cm} = 0 ,$$

dove m_i sono le masse delle particelle e \vec{v}_i^{cm} le velocità rispetto a questo riferimento. Dato che abbiamo assunto per ipotesi che le particelle siano uguali, $m_i = m$ è la stessa per tutte e quindi si ha

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^{cm} = m \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^{cm} \Rightarrow \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^{cm} = 0 ; \quad (12.57)$$

vale a dire: **nel riferimento del centro di massa del sistema la velocità media è nulla.**

Si definisce **velocità quadratica media** la radice quadrata della somma dei quadrati dei moduli delle velocità

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}, \quad (12.58)$$

Dato che $v_i^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2$, segue

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2] = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{z,i}^2 = \\ &= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle, \end{aligned}$$

dove abbiamo definito

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2, \\ \langle v_y^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2, \\ \langle v_z^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{z,i}^2, \end{aligned} \quad (12.59)$$

Quindi la velocità quadratica media si può scrivere come

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}. \quad (12.60)$$

NOTARE CHE: a differenza della velocità media, nel riferimento del centro di massa del sistema la velocità quadratica media **non è nulla.**

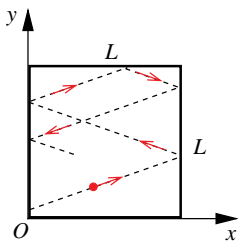
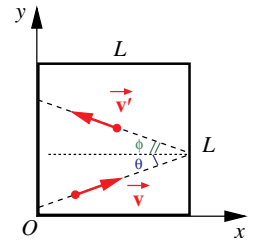


Figura 12.23

12.6.2 Interpretazione microscopica della pressione

Supponiamo che un gas perfetto sia contenuto in un recipiente cubico di lato L e supponiamo di seguire il moto di una singola particella rispetto al sistema di riferimento indicato in figura 12.23. **Tutti i risultati che otterremo in questo paragrafo e nei prossimi, si riferiscono a questo riferimento rispetto al quale il centro di massa del sistema è fermo.** La particella si muove all'interno del recipiente

e urta in maniera elastica ripetutamente contro le pareti da cui viene riflessa (facciamo l'ipotesi che non ci siano urti tra le particelle del gas); in figura 12.23 mostriamo una sezione del recipiente. Ad ogni urto, la particella inverte la direzione di moto seguendo le leggi della riflessione contro una parete che abbiamo studiato nel box verde del paragrafo 8.8.1. Riepiloghiamo i risultati di quanto mostrato in quel paragrafo, facendo riferimento alla figura 12.24, in cui una particella urta contro la parete perpendicolare all'asse x :


Figura 12.24

Urto elastico di una particella contro una parete.

- l'angolo di incidenza θ e l'angolo di riflessione ϕ sono uguali;
- il modulo della velocità prima dell'urto è uguale a quello della velocità dopo l'urto

$$v = v' ;$$

- la componente della velocità parallela alla parete non cambia:

$$v_y = v'_y ;$$

di conseguenza non varia la componente parallela alla parete della quantità di moto:

$$\Delta p_y = p'_y - p_y = mv'_y - mv_y = 0 ;$$

- la componente della velocità perpendicolare alla parete cambia di segno:

$$v'_x = -v_x ;$$

di conseguenza la componente della quantità di moto perpendicolare alla parete cambia di segno:

$$\Delta p_x = p'_x - p_x = mv'_x - mv_x = -2mv_x .$$

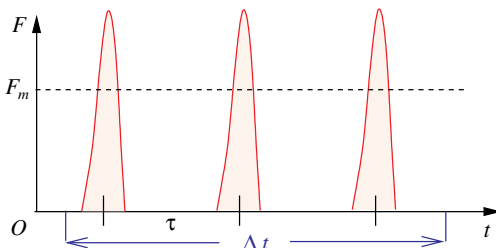
La variazione di quantità di moto della molecola è dovuta all'impulso della forza I_x^m che la parete esercita su di essa:

$$I_x^m = \Delta p_x = -2mv_x ;$$

per il terzo principio della dinamica la molecola esercita sulla parete un impulso I_x^P uguale in modulo e direzione e di verso opposto:

$$I_x^P = -I_x^m = 2mv_x .$$

La molecola che ha urtato contro la parete si muove verso la parete opposta, rimbalza su di essa e torna di nuovo verso la parete che stiamo considerando, come illustrato nella figura 12.25. Ad ogni urto la


Figura 12.25

Ad ogni urto contro la parete, una particella esercita una forza impulsiva il cui andamento in funzione del tempo è sconosciuto. In questo grafico rappresentiamo l'andamento qualitativo di tale forza.

molecola esercita sulla parete un impulso pari a $I_x^P = 2mv_x$. Se consideriamo un intervallo di tempo Δt qualsiasi, la molecola farà n urti con la parete esercitando sulla parete un impulso totale I_x uguale a:

$$I_x = nI_x^P .$$

Per ricavare n osserviamo che la molecola tra un urto ed il successivo percorre lungo l'asse x la distanza $2L$ (si muove avanti e indietro tra due pareti opposte) con velocità uguale in modulo a v_x . Il tempo τ che intercorre tra due urti è

$$\tau = \frac{2L}{v_x} ;$$

quindi il numero di urti n che la molecola fa nel tempo Δt è pari a:

$$n = \frac{\Delta t}{\tau} = \Delta t \frac{v_x}{2L} .$$

L'impulso che la molecola esercita sulla parete nell'intervallo di tempo Δt vale:

$$I_x = nI_x^P = \Delta t \frac{v_x}{2L} 2mv_x = \Delta t \frac{mv_x^2}{L} .$$

La forza media che la molecola ha esercitato sulla parete nell'intervallo di tempo Δt è pari all'impulso esercitato diviso l'intervallo di tempo:

$$F_m = \frac{I_x}{\Delta t} = \frac{\Delta t}{\Delta t} \frac{mv_x^2}{L} = \frac{mv_x^2}{L} .$$

Dato che il gas è composto da N particelle con ugual massa e con velocità diverse, la forza media totale è

$$\begin{aligned} F_{m,x}^{parete,tot} &= \frac{1}{L} \sum_i mv_{x,i}^2 = \left(\frac{Nm}{L} \right) \frac{\sum_i v_{x,i}^2}{N} = \\ &= \left(\frac{Nm}{L} \right) \langle v_x^2 \rangle , \end{aligned} \quad (12.61)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo utilizzato la (12.59). Analogamente, se consideriamo gli urti delle particelle contro le pareti perpendicolari all'asse y e all'asse z , la relativa forza media totale è

$$\begin{aligned} F_{m,y}^{parete,tot} &= \left(\frac{Nm}{L} \right) \langle v_y^2 \rangle , \\ F_{m,z}^{parete,tot} &= \left(\frac{Nm}{L} \right) \langle v_z^2 \rangle . \end{aligned} \quad (12.62)$$

Se non ci sono campi di forze esterni, come richiesto al punto 5 delle assunzioni sul gas perfetto, non ci sono direzioni privilegiate, quindi $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$ e $\langle v_z^2 \rangle$ devono avere lo stesso valore, cioè

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} . \quad (12.63)$$

Si ricordi che $v_{qm}^2 = \langle v^2 \rangle$, cioè $\langle v^2 \rangle$ è il quadrato della velocità quadratica media. Ne segue che:

$$F_{m,x}^{parete,tot} = F_{m,y}^{parete,tot} = F_{m,z}^{parete,tot} = \left(\frac{Nm}{L} \right) \frac{v_{qm}^2}{3}. \quad (12.64)$$

Poiché la pressione è la forza diviso la superficie, la pressione esercitata dalle particelle sulle pareti è

$$p = \frac{F_{m,x}^{parete,tot}}{L^2} = \left(\frac{Nm}{L^3} \right) \frac{v_{qm}^2}{3}. \quad (12.65)$$

(Attenzione a non confondere la pressione p che compare nella (12.65) con la quantità di moto delle particelle). Dato che Nm è la massa totale di gas presente nel volume $L^3 = V$, il termine $(Nm)/L^3$ è la densità del gas, per cui la (12.65) diventa

$$p = \frac{1}{3} \rho v_{qm}^2; \quad (12.66)$$

quindi **la pressione di un gas perfetto è proporzionale alla densità e al quadrato della velocità quadratica media delle particelle, calcolata rispetto al riferimento in cui il centro di massa del sistema è fermo.**

12.6.3 Interpretazione microscopica della temperatura

Sostituendo $L^3 = V$ nell'equazione (12.65) si ha

$$pV = \frac{1}{3} Nm v_{qm}^2. \quad (12.67)$$

Questa equazione è stata derivata sulla base di considerazioni puramente teoriche e afferma che il prodotto della pressione per il volume è proporzionale al quadrato della velocità quadratica media delle molecole del gas. Nel paragrafo 12.5 abbiamo visto come si deriva l'equazione di stato dei gas perfetti, che è una legge di carattere sperimentale, ed abbiamo mostrato che il prodotto pV è proporzionale alla temperatura del gas [si veda l'equazione (12.38)]; possiamo allora combinare i due risultati come segue

$$\begin{cases} pV = \frac{1}{3} Nm v_{qm}^2 \\ pV = k_B NT \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{3} Nm v_{qm}^2 = k_B NT \Rightarrow \quad (12.68)$$

$$\Rightarrow T = \frac{1}{3} \frac{m}{k_B} v_{qm}^2,$$

cioè, **in un gas perfetto la temperatura è proporzionale al quadrato della velocità quadratica media delle particelle, calcolata rispetto al riferimento in cui il centro di massa del sistema è fermo.**

Quindi l'energia cinetica media di una molecola è uguale a

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T . \quad (12.69)$$

NOTARE CHE: tramite le equazioni (12.68) e (12.69) abbiamo messo in relazione delle grandezze non osservabili, la velocità quadratica media v_{qm}^2 , e l'energia cinetica media $\langle K \rangle$, con una grandezza macroscopica e misurabile, cioè la temperatura T .

Un modo alternativo per scrivere $\langle K \rangle$ è il seguente. Sostituendo in (12.69) l'espressione della costante di Boltzmann data nella (12.45) si trova

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{nRT}{N} ,$$

cioè:

$$N \langle K \rangle = \frac{3}{2} nRT , \quad (12.70)$$

dove $N \langle K \rangle$ è **l'energia cinetica totale del gas**. Questa equazione mostra che **l'energia cinetica totale di un gas perfetto è proporzionale alla temperatura**.

NOTARE CHE: se la temperatura fosse uguale a 0 K, l'energia cinetica media delle molecole sarebbe nulla: tutte le molecole sarebbero ferme.

Dall'equazione (12.68) possiamo ricavare una relazione tra la velocità quadratica media delle molecole e la temperatura, che coinvolge solo grandezze macroscopiche; dato che la massa della molecola m è $m = M/N_A$, dove M è la massa molare, e $k_B = R/N_A$ dalla (12.68) otteniamo

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} . \quad (12.71)$$

12.6.4 Equipartizione dell'energia

Coerentemente con l'ipotesi fatta al punto 4 all'inizio del paragrafo 12.6, nei paragrafi 12.6.2 e 12.6.3 abbiamo assunto che le particelle che compongono il gas siano puntiformi e che di conseguenza il loro moto sia di pura traslazione. Questo è il caso dei gas monoatomici. Il fattore 3 che compare nell'espressione dell'energia cinetica media (12.69) e totale (12.70) deriva dal fatto che ad essa contribuiscono le tre componenti della velocità quadratica media, cioè $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$, $\langle v_z^2 \rangle$, e che queste sono uguali dato che per ipotesi le velocità sono distribuite in maniera isotropa, cioè in media uguale in tutte e tre le direzioni spaziali [si veda l'equazione (12.63)]. Quindi ne deduciamo il

principio di equipartizione dell'energia:

ogni grado di libertà associato al moto delle particelle di un gas dà un contributo pari a $\frac{1}{2}k_B T$ all'energia cinetica media delle molecole del gas.

Questo principio vale anche se il gas non è monoatomico; in questo caso le molecole possono sia traslare che ruotare.

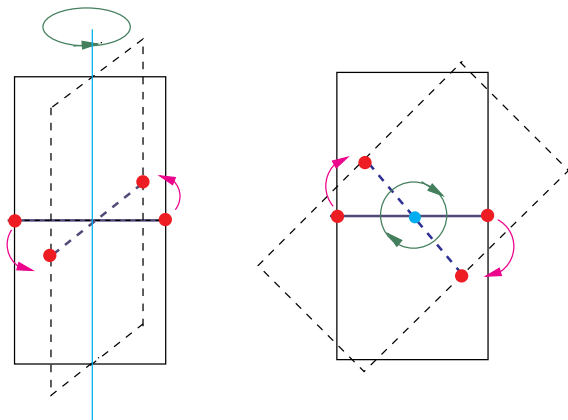


Figura 12.26
Una molecola biatomica può ruotare in due modi.

Se il gas è formato da molecole biatomiche, ogni molecola ha un moto di traslazione a cui, come abbiamo visto, sono associati tre gradi di libertà; inoltre può ruotare in due modi diversi, come mostrato in figura 12.26, quindi i gradi di libertà sono in totale $3+2=5$. L'energia cinetica si "equipartisce" sui cinque gradi di libertà, ognuno dei quali contribuisce col fattore $\frac{1}{2}k_B T$, per cui si ha

$$\langle K \rangle = \frac{5}{2}k_B T, \quad N\langle K \rangle = \frac{5}{2}nRT. \quad (12.72)$$

In generale se la molecola ha più di tre atomi i gradi di libertà sono 6 (3 di traslazione e 3 di rotazione) e si ha

$$\langle K \rangle = 3k_B T \quad N\langle K \rangle = 3nRT. \quad (12.73)$$

Quindi a parità di temperatura e di numero di moli, l'energia cinetica di un gas poliatomico è maggiore di quella di un gas monoatomico.

NOTARE CHE: a temperature elevate una molecola biatomica o poliatomica non può più essere considerata un sistema rigido e intervengono anche moti di vibrazione.

Nel prossimo paragrafo discuteremo la validità delle ipotesi 2 e 5 che abbiamo fatto all'inizio del paragrafo 12.6 sul gas perfetto e sul moto delle molecole.

12.6.5 Verifica delle ipotesi del modello

Gli urti sono elastici?

Se l'urto con la parete fosse anelastico, le particelle del gas dovrebbero cedere agli atomi della parete una certa quantità di energia. Dalla meccanica quantistica sappiamo che un atomo assorbe energia solo per quantità discrete (quanti di energia), pari alle differenze di energia tra i suoi livelli energetici. I quanti di energia sono in generale molto più grandi dell'energia cinetica che le particelle del gas possiedono a temperatura ambiente; pertanto esse non possono cedere energia alla parete negli urti. Se invece il gas si trova a temperature elevatissime, l'energia cinetica delle particelle è confrontabile con i quanti di energia e il trasferimento di energia alla parete è possibile. Quindi l'ipotesi di urti perfettamente elastici è ben verificata solo se la temperatura del gas non è troppo elevata.

NOTARE CHE: nella nostra trattazione abbiamo implicitamente assunto che le particelle urtino contro le pareti ma non urtino tra loro. Si può dimostrare che se ci sono urti tra le particelle in media si riottiene lo stesso risultato.

NOTARE CHE: l'ipotesi che ci sia un numero elevatissimo di particelle è fondamentale, altrimenti le operazioni di media non hanno significato statistico.

È lecito trascurare l'effetto della gravità?

Supponiamo che il recipiente in cui si trova il gas abbia lato $L = 1$ m e che sia riempito di idrogeno molecolare. La massa della molecola di idrogeno è $m_{\text{H}_2} = 3.4 \cdot 10^{-27}$ kg, quindi la differenza di energia potenziale tra il soffitto e il fondo della scatola è

$$\Delta E_p = m_{\text{H}_2} g \Delta z = 3.4 \cdot 10^{-27} \times 9.8 \times 1 = 34 \cdot 10^{-27} \text{ J}.$$

L'energia cinetica media alla temperatura ambiente $T = 293$ K è

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T = 1.5 \times 1.38 \cdot 10^{-23} \times 293 = 6 \cdot 10^{-21} \text{ J},$$

quindi il rapporto tra la differenza di energia potenziale e l'energia cinetica media è

$$\frac{\Delta E_p}{\langle K \rangle} \simeq 3 \cdot 10^{-6};$$

pertanto è lecito trascurare l'effetto della forza gravitazionale sul moto delle particelle. Ovviamente questo non è vero se si considerano grossi dislivelli, come avviene per esempio nell'atmosfera.

Fino a che punto è valida l'assunzione di isotropia?

Le equazioni (12.66) e (12.69) sono state ricavate utilizzando l'ipotesi che nel gas non ci siano forze esterne che fanno muovere le particelle di gas in una direzione privilegiata e che di conseguenza valga la (12.63). Potremmo però pensare di immettere le particelle nel recipiente in modo tale che tutte abbiano velocità diretta inizialmente

lungo l'asse x . Che configurazione finale si raggiungerebbe una volta che il gas raggiunge uno stato di equilibrio?

Il **teorema H di Boltzmann** stabilisce che, attendendo un tempo sufficientemente lungo, il sistema si dispone nella configurazione in cui

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle, \quad (12.74)$$

e che questa è la configurazione più probabile perché è l'unica che non varia nel tempo. In questa situazione si parla di **equilibrio dinamico o stazionario**. Pertanto all'equilibrio il sistema si dispone comunque in modo tale che le velocità quadratiche medie siano le stesse in tutte le direzioni, cioè la configurazione finale è isotropa.

Si calcoli la velocità quadratica media v_{qm} della molecola di azoto alla temperatura $T = 300$ K.

Dato che la molecola di azoto è biatomica ed il peso atomico (più propriamente massa atomica) dell'azoto è 14, la massa di una molecola di azoto è $m = 28 \text{ u} = 28 \times 1.66 \cdot 10^{-27} = 4.65 \cdot 10^{-26}$ kg. Quindi dall'equazione (12.69) otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m v_{qm}^2 &= \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow v_{qm} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \cdot 10^{-23} \times 300}{4.65 \cdot 10^{-26}}} = 517 \text{ m/s}. \end{aligned}$$

PROBLEMA 12.17

Trovare la temperatura alla quale l'idrogeno ha la stessa velocità quadratica media dell'ossigeno alla temperatura di 300 K.

L'idrogeno e l'ossigeno sono entrambi gas formati da molecole biatomiche, quindi la massa molare dell'idrogeno è 2 g (il peso atomico dell'idrogeno è 1) e la massa molare dell'ossigeno è 32 g (il peso atomico dell'ossigeno è 16). L'equazione (12.71) esprime la velocità quadratica media delle molecole in funzione della temperatura

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Indichiamo con T^H , M^H , T^O , M^O , la temperatura e la massa molare rispettivamente dell'idrogeno e dell'ossigeno; uguagliando le velocità quadratiche medie dei due gas si ottiene:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{3RT^H}{M^H}} &= \sqrt{\frac{3RT^O}{M^O}} \quad \Rightarrow \quad \frac{3RT^H}{M^H} = \frac{3RT^O}{M^O} \\ \Rightarrow T^H &= T^O \frac{M^H}{M^O} = 300 \times \frac{2}{32} = 18.75 \text{ K}. \end{aligned}$$

PROBLEMA 12.18

PROBLEMA 12.19

La velocità quadratica media delle molecole di vapore acqueo (H_2O) contenute nell'aria è di 648 m/s. Trovare la velocità quadratica media delle molecole di anidride carbonica (CO_2) presenti anch'esse nell'aria alla stessa temperatura.

Ricordiamo l'equazione (12.71) che permette di trovare la velocità quadratica media di una molecola in funzione della temperatura:

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

dove M è la massa molare del tipo di gas in esame. Ricaviamo la temperatura dell'aria dalla conoscenza della velocità quadratica media del vapore acqueo. La massa molare del vapore acqueo è 18 g (il peso atomico dell'ossigeno è 16 e quello dell'idrogeno è 1), quindi:

$$T = \frac{M}{3R} v_{\text{qm}}^2 = \frac{0.018}{3 \times 8.314} \times 648^2 = 303 \text{ K}.$$

La massa molare dell'anidride carbonica è 44 g (il peso atomico del carbonio è 12), quindi la sua velocità quadratica media alla temperatura di 303 K è:

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 303}{0.044}} = 414 \text{ m/s}.$$

Si poteva ottenere lo stesso risultato facendo il rapporto delle velocità quadratiche medie dei due gas ed utilizzando il dato che la temperatura è la stessa per entrambi i gas senza ricavarla esplicitamente:

$$\frac{v_{\text{qm}}^{\text{CO}_2}}{v_{\text{qm}}^{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}}} \Rightarrow v_{\text{qm}}^{\text{CO}_2} = v_{\text{qm}}^{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}}} = 648 \times \sqrt{\frac{18}{44}} = 414 \text{ m/s}.$$

12.6.6 Funzione di distribuzione delle velocità

In questo paragrafo discuteremo la distribuzione delle velocità delle molecole all'interno di un gas che si trova in uno stato di equilibrio. Dato che il numero di particelle nel gas è elevatissimo, non ha senso chiedere quante particelle abbiano velocità il cui modulo vale v , perché per rispondere alla domanda dovremmo conoscere la velocità di ogni particella; però possiamo calcolare quante particelle hanno velocità con modulo compreso tra v_1 e v_2 utilizzando la **funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann** che vale per un gas in equilibrio ad una data temperatura T :

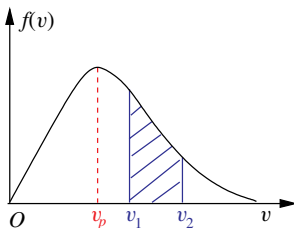


Figura 12.27

Funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann: l'area sottesa dalla curva tra v_1 e v_2 è la probabilità che una particella abbia velocità compresa tra v_1 e v_2 .

$$f(v) = C v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (12.75)$$

dove m è la massa delle particelle (che si suppongono tutte uguali) e C è una costante di normalizzazione. La funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann è mostrata in figura 12.27. **La grandezza**

$f(v)dv$ esprime la probabilità che una particella abbia velocità compresa tra v e $v + dv$.

La probabilità che una particella abbia velocità compresa tra due valori finiti v_1 e v_2 , che indichiamo con $P(v_1 \leq v \leq v_2)$, è data dall'integrale di $f(v)dv$ calcolato tra v_1 e v_2 , cioè

$$P(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv . \quad (12.76)$$

Inoltre, dato che la probabilità che una particella abbia velocità compresa tra zero e infinito è pari a uno, si ha

$$P(0 \leq v < \infty) = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1; \quad (12.77)$$

perché questa condizione sia soddisfatta la costante C deve valere

$$C = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (12.78)$$

Il valore più probabile del modulo della velocità, v_p , è dato dal valore di v per cui $f(v)$ ha un massimo; possiamo determinarlo annullando la derivata di $f(v)$ rispetto a v :

$$\begin{aligned} \frac{df}{dv} &= C \left(2ve^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} - \frac{2mv^3}{2k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow v_p &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \sim 1.41 \sqrt{\frac{k_B T}{m}} . \end{aligned}$$

Si noti che v_p è tanto più grande quanto più alta è la temperatura del gas.

NOTARE CHE: v_{qm} è sempre maggiore di v_p .

A questo punto possiamo calcolare il numero dN di particelle con velocità compresa tra v e $v+dv$; infatti esso è proporzionale al numero totale N di particelle e alla probabilità di trovare una particella con velocità compresa nell'intervallo di velocità dv ; quindi si ha

$$dN = Nf(v)dv ; \quad (12.79)$$

pertanto il numero di particelle che hanno velocità compresa tra v_1 e v_2 è

$$N(v_1 \leq v \leq v_2) = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv . \quad (12.80)$$

Vediamo ora come si calcola la velocità quadratica media utilizzando la funzione di distribuzione. Per definizione $\langle v^2 \rangle$ è

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 ; \quad (12.81)$$

dato l'elevatissimo numero di particelle (si ricordi che in una mole di gas ci sono $6.022 \cdot 10^{23}$ molecole) possiamo sostituire la somma delle v_i^2 con un integrale su termini infinitesimi $v^2 dN$, dove il termine dN serve per "contare" quante particelle sono contenute nell'intervallo dv ; quindi possiamo scrivere la (12.81) come segue

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN ; \quad (12.82)$$

sostituendo a dN l'espressione data nella (12.79) e a $f(v)$ la (12.75), otteniamo

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} . \quad (12.83)$$

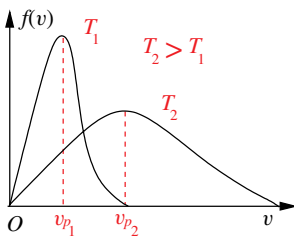


Figura 12.28
Funzione di distribuzione delle velocità per due diverse temperature: per $T_2 > T_1$ aumenta la velocità più probabile v_p , e velocità maggiori sono più probabili.

Calcolando tale integrale si trova

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} . \quad (12.84)$$

La forma della curva $f(v)$ varia al variare della temperatura; essa è mostrata in figura 12.28. Se la temperatura aumenta $f(v)$ si allarga, perché la probabilità di trovare particelle con velocità più grande è maggiore. Contemporaneamente la curva si abbassa perché a causa della (12.77) l'integrale di $f(v)$ tra zero e infinito, pari all'area sottesa dalla curva, deve essere sempre pari a 1. Inoltre aumenta il valore di v_p , cioè della velocità più probabile.

Riassumiamo

- **Calore.** Dati due corpi o sistemi termodinamici sui quali non viene compiuto lavoro, il calore è l'energia interna che essi si scambiano a causa di una differenza di temperatura.
- **Principio zero della termodinamica.** Se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo C ed un secondo corpo B è anch'esso in equilibrio termico con C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro. Il principio zero permette la definizione operativa di temperatura e di caratterizzare l'equilibrio termico: due corpi in equilibrio termico hanno la stessa temperatura.
- **Dilatazione termica.** Si consideri un liquido od un solido. Una variazione di temperatura $\Delta\Theta = \Theta_f - \Theta_i$ provoca una variazione di volume $\Delta V = V_f - V_i$ data da

$$\Delta V = \alpha V_0 \Delta\Theta ,$$

dove α è il coefficiente di dilatazione termica e V_0 può essere indifferentemente il volume iniziale V_i o quello finale V_f .

- **Temperatura assoluta** (espressa in kelvin). È legata alla temperatura Θ espressa in $^{\circ}\text{C}$ da

$$T = \Theta + 273.15 .$$

Nessun sistema fisico può raggiungere la temperatura $T = 0$.

- **Trasformazioni particolari per un gas**. Definiamo le trasformazioni:
 - a) **isocore**, in cui il volume del gas rimane costante;
 - b) **isobare**, in cui la pressione del gas rimane costante;
 - c) **isoterme**, in cui la temperatura del gas rimane costante;
 - d) **adiabatiche**, che avvengono senza scambi di calore.
- **Un gas perfetto** è un gas estremamente rarefatto, tale che l'energia cinetica delle sue molecole è molto maggiore dell'energia potenziale di interazione tra le molecole stesse.
- **Equazione di stato dei gas perfetti**. Per il gas perfetto vale

$$pV = nRT,$$

dove n è il numero di moli del gas ed R è la costante universale dei gas, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Tale legge non dipende dal tipo di gas. Si noti che nell'equazione di stato appare la temperatura assoluta T , non la temperatura Θ espressa in $^{\circ}\text{C}$. Casi particolari: a) in un'isocora P/T rimane costante; b) in un'isobara V/T rimane costante; c) in un'isoterma PV rimane costante (legge di Boyle-Mariotte).

- **Velocità quadratica media**. La velocità quadratica media v_{qm} delle molecole di un gas è legata alla temperatura da

$$\frac{1}{2}mv_{qm}^2 = \frac{3}{2}k_B T ,$$

dove m è la massa delle molecole e k_B è la costante di Boltzmann. Si ha inoltre

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} ,$$

dove M è la massa molare.

12.7 Esercizi

12.1 *Lo zero assoluto corrisponde a -273.15°C . Si trovi il suo valore espresso nella scala Fahrenheit.*

12.2 *Trovare la temperatura, espressa in kelvin, a cui la scala Celsius e la scala Fahrenheit danno lo stesso valore numerico.*

12.3 *Un termometro a gas a volume costante ha una pressione di 70.0 kPa a -15°C . Trovare quanto vale la temperatura quando la sua pressione è di 150 kPa.*

12.4 In una fonderia vengono prodotte delle lastre di alluminio che alla temperatura di $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ hanno lo spessore di 2.5 cm, la larghezza di 1.5 m e la lunghezza di 4.2 m. Trovare le misure della lastra alla temperatura ambiente di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

12.5 Un cubo di ferro ha lo spigolo che misura 25.0 cm a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trovare di quanto aumenta il suo volume e la sua superficie quando la temperatura raggiunge $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

12.6 Si vuole infilare un anello di alluminio con diametro interno di 5.0 cm a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, su una sbarra di ferro, di sezione circolare, che alla temperatura di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ha un diametro di 5.06 cm. a) Calcolare a quale temperatura occorre riscaldare l'anello per infilarlo sulla sbarra, che per ipotesi rimane alla temperatura di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) calcolare a quale temperatura anello e sbarra hanno lo stesso diametro.

12.7 Un imbuto di alluminio ha un buco circolare centrale di diametro 1.20 cm alla temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nell'imbuto viene messa una sfera di vetro che alla stessa temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ha un diametro di 1.22 cm. A quale temperatura occorre riscaldare il sistema affinché la pallina riesca a cadere nell'imbuto? (Si assuma che imbuto e pallina abbiano sempre la stessa temperatura). $\alpha_{\text{Al}} = 75 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{vetro}} = 9 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

12.8 Alla temperatura ambiente di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ si misura la lunghezza di una sbarra con un righello di alluminio e si trova che essa è lunga 18.00 cm. Successivamente la sbarra ed il righello vengono riscaldati fino alla temperatura di $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed il righello misura che la sbarra è ora lunga 18.24 cm. Calcolare il coefficiente di dilatazione lineare del materiale costituente la sbarra.

12.9 Una moneta è fatta di una lega sconosciuta. Si osserva che quando la sua temperatura aumenta di $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, il suo diametro aumenta del due per mille. Calcolare l'aumento percentuale a) della sua superficie; b) del suo volume; c) del suo spessore; d) si calcoli il suo coefficiente di dilatazione lineare.

12.10 In un palloncino vengono immessi 5.0 l di aria alla temperatura di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Successivamente il palloncino si riscalda fino alla temperatura ambiente di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quale sarà il suo volume in queste condizioni?

12.11 Una goccia di acqua distillata ha forma sferica di raggio 1.5 mm. Trovare quante molecole di acqua sono contenute nella goccia.

12.12 All'interno del tubo a vuoto di un acceleratore di particelle è presente una pressione residua di 10^{-10} Pa alla temperatura ambiente di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. In queste condizioni quante molecole per centimetro cubo sono presenti all'interno del tubo?

12.13 Trovare il numero di molecole per centimetro cubo di un gas alle condizioni di temperatura e pressione standard ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e un'atmosfera). Questo numero si chiama **numero di Loschmidt**.

12.14 In una scatola sono contenuti 4.0 g di idrogeno e 48 g di ossigeno alla temperatura di $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e alla pressione di un'atmosfera. Calcolare: a) il numero di moli dei due gas; b) le pressioni parziali dei gas; c) il volume della scatola.

12.15 Una bombola di 45 l contiene del gas alla temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e alla pressione di 15 atm al di sopra della pressione atmosferica. Una valvola viene aperta e del gas viene lasciato uscire fino a quando la pressione interna raggiunge il valore di 8 atm al di sopra della pressione esterna. Trovare il volume occupato dal gas fuoriuscito alle condizioni standard STP ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e un'atmosfera).

12.16 Sul fondo di un lago, alla profondità di 35.0 m ed alla temperatura di $4.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, si è formata una bolla d'aria di volume pari a 16.2 cm^3 . La bolla sale alla superficie dove l'acqua è alla temperatura di $18.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Determinare il volume della bolla un istante prima che esca dall'acqua. Si assuma che la temperatura della bolla sia uguale a quella dell'acqua circostante.

12.17 Un gas composto da ossigeno occupa un volume di 940 cm^3 , ha una temperatura di $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ e una pressione di 1.4 bar. Esso si espande fino a raggiungere un volume di 1210 cm^3 ed una pressione di 1.6 bar. Determinare: a) il numero di moli del gas; b) la sua temperatura finale; c) la massa del gas.

12.18 Un recipiente di metallo a forma di cubo di 20 cm di spigolo contiene aria alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 300 K. Il recipiente viene sigillato in modo che il volume sia costante e viene riscaldato fino alla temperatura di 400 K. Si trovi la forza risultante che agisce su ciascuna parete del recipiente.

12.19 Un farmacista apre un cassetto frigorifero le cui dimensioni frontali sono di $0.5\text{ m} \times 15\text{ cm}$. Durante l'apertura del cassetto, l'aria all'interno del frigorifero raggiunge la temperatura ambiente di $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una volta richiuso il cassetto, dopo un tempo molto breve, la temperatura interna raggiunge il valore di $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assumendo che non vi siano infiltrazioni d'aria dall'esterno nel frigorifero, e trattando l'aria come un gas perfetto, calcolare: a) la pressione finale raggiunta dall'aria all'interno del frigorifero; b) la forza necessaria che occorre applicare al cassetto per aprire di nuovo il frigorifero (si trascurino tutti gli attriti).

12.20 Un gas ha la temperatura di $72.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e la pressione di 1.37 kPa. In queste condizioni la sua densità è di $1.20 \cdot 10^{-5}\text{ g/cm}^3$. Determinare: a) la velocità quadratica media delle molecole del gas; b) la massa molare del gas.

12.21 La velocità quadratica media di una molecola di ossigeno ad una data temperatura è di 1400 m/s. a) Determinare la temperatura del gas; b) calcolare la velocità quadratica media del vapore acqueo alla stessa temperatura.

12.22 Un gas perfetto si trova all'interno di un cilindro e le sue molecole hanno una velocità quadratica media pari a 1500 m/s. Se il numero di moli di gas presenti nel cilindro venisse raddoppiato, a parità di pressione e di volume, a) come cambierebbe la temperatura del gas? b) Quale sarebbe la nuova velocità quadratica media delle molecole?

12.23 Calcolare la temperatura di un gas costituito da molecole di anidride carbonica (CO_2) che hanno una velocità quadratica media di 524 m/s.

