CAPITOLO

9

I gas perfetti e la teoria cinetica

Un gas è una folla di molecole che non si ferma mai: la pressione che leggiamo su un manometro è il rumore di fondo dei loro urti.

OBIETTIVI

1. Descrivere lo stato di un gas con le variabili di stato e usare correttamente le unità di pressione, volume e temperatura.
2. Applicare la legge di Boyle e le leggi di Gay-Lussac, e spiegare come l'estrapolazione porta allo zero assoluto.
3. Usare la mole, il numero di Avogadro e la massa molare per contare le molecole di un campione.
4. Applicare l'equazione di stato del gas perfetto, $pV = nRT$, e riconoscerne i limiti per i gas reali.
5. Ricavare la pressione di un gas dagli urti delle molecole con le pareti e interpretare la temperatura come energia cinetica media.
6. Calcolare la velocità quadratica media delle molecole e l'energia interna di un gas perfetto monoatomico.

INDICE DEL CAPITOLO

9.1 Lo stato di un gas 2
9.2 Le leggi dei gas 3
9.3 L'equazione di stato del gas perfetto 8
9.4 La teoria cinetica dei gas 11
9.5 Temperatura ed energia delle molecole 14

Fisica 4 · Parte IV · La termodinamica · versione 1.0
Capitolo 9: I gas perfetti e la teoria cinetica · pagine 241–266 del volume completo · estratto per lo studio

Un palloncino gonfiato in una stanza calda e poi messo nel congelatore si affloscia; tolto dal freddo, torna a gonfiarsi da solo. Gli pneumatici di un'auto, controllati al mattino e di nuovo dopo un lungo viaggio in autostrada, segnano pressioni diverse. Una bottiglia di plastica vuota, chiusa in cima a una montagna, arriva a valle accartocciata. In tutti questi casi c'è un gas chiuso in un recipiente, e tre grandezze che cambiano insieme: la pressione, il volume e la temperatura.

Il gas è il sistema più semplice della termodinamica. In questo capitolo seguirai due strade che si incontrano: quella delle misure, che fra il Seicento e l'inizio dell'Ottocento portò a leggi semplici valide per tutti i gas, e quella del modello, che immagina il gas come uno sciame di molecole in moto disordinato e ricava quelle leggi dai loro urti. Capirai così che cosa sia lo zero assoluto e che cosa misuri, davvero, la temperatura che hai imparato a misurare nei capitoli 6 e 7.

9.1 Lo stato di un gas

9.1.1 Le variabili di stato

Un solido ha una forma e un volume propri, un liquido almeno un volume proprio. Un gas no: occupa tutto il recipiente che lo contiene, e si lascia comprimere con facilità. Per dire «in che condizioni» si trova una certa quantità di gas basta allora dare tre numeri: la pressione p che esercita sulle pareti, il volume V che occupa (quello del recipiente) e la temperatura T. Sono le **variabili di stato** del gas: conoscendole, insieme alla quantità di gas, ne conosciamo lo stato, e tutte le altre proprietà macroscopiche (la densità, per esempio) ne seguono.

Le unità del Sistema Internazionale sono il pascal (Pa) per la pressione, il metro cubo (m^3) per il volume e il kelvin (K) per la temperatura. Nella pratica si usano spesso anche il litro (1 L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3), il bar (1 bar = 10^5 Pa) e l'atmosfera (1 atm = 101 325 Pa). Per la temperatura, invece, nelle leggi di questo capitolo *non* si può usare il grado Celsius: vedremo presto perché.

DA RICORDARE

Dal volume del terzo anno: la pressione

La pressione è il rapporto fra la forza perpendicolare a una superficie e l'area della superficie, $p = F/S$; si misura in pascal (1 Pa = 1 N/m^2). Al livello del mare l'atmosfera esercita in media 101 325 Pa, la pressione che nel barometro di Torricelli sostiene una colonna di mercurio alta 76 cm. Il manometro di un gommista misura la *pressione relativa*, cioè la differenza rispetto a quella atmosferica: la pressione vera, o assoluta, è $p_{ass} = p_{atm} + p_{rel}$ (Fisica 3, capitolo 9).

Le variabili di stato hanno un significato preciso solo se hanno lo stesso valore in tutto il gas. Subito dopo una spinta brusca sullo stantuffo di una siringa chiusa, il gas vicino allo stantuffo è più compresso e più caldo di quello in fondo; quando pressione e temperatura si sono uniformate e non cambiano più, diciamo che il gas è in uno **stato di equilibrio**: pressione e temperatura sono uguali in ogni punto e costanti nel tempo. Tutte le leggi di questo capitolo valgono per stati di equilibrio.

9.2 Le leggi dei gas

9.2.1 La legge di Boyle

Nel 1662 Robert Boyle, filosofo naturale nato in Irlanda e attivo in Inghilterra, pubblicò i risultati di un esperimento semplice ed elegante. Prese un tubo di vetro piegato a J, chiuso all'estremità del ramo corto, e vi versò un po' di mercurio, in modo da intrappolare nel ramo corto una colonna d'aria a pressione atmosferica (Figura 9.1a). Aggiungendo mercurio dal ramo aperto, l'aria veniva compressa: la sua pressione era quella atmosferica più quella del dislivello Δh di mercurio, il suo volume proporzionale alla lunghezza della colonna d'aria. Boyle trovò che, quando il dislivello eguagliava la colonna del barometro, cioè quando la pressione era raddoppiata, la colonna d'aria si era ridotta alla metà (Figura 9.1b); con la pressione tripla, a un terzo.

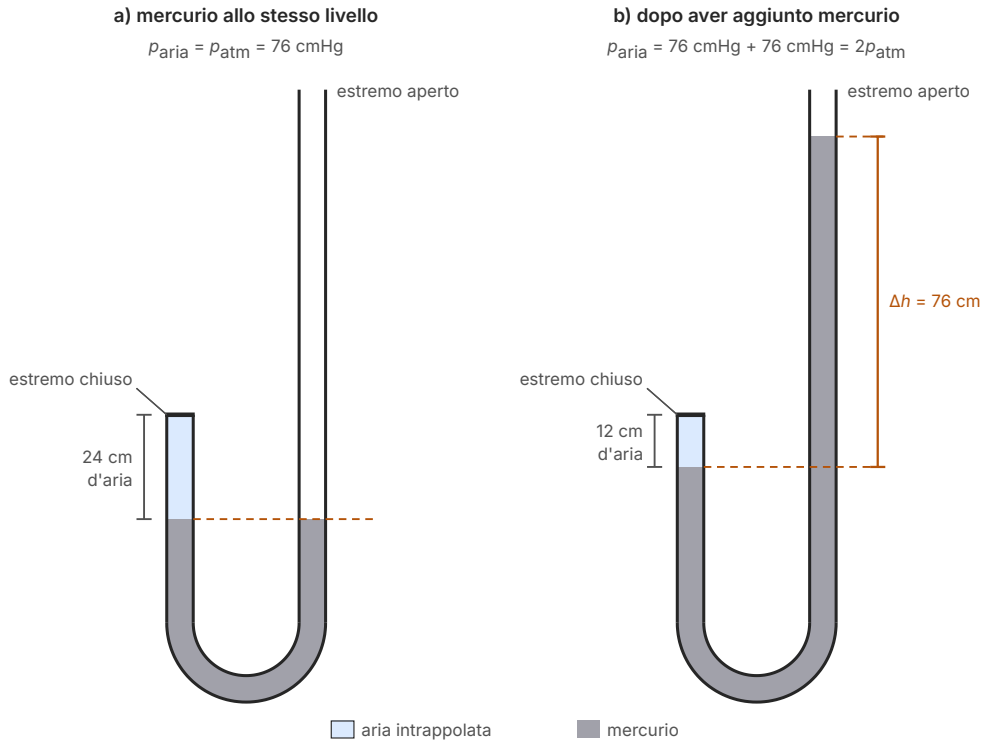


Figura 9.1 Lo schema dell'esperimento di Boyle (lunghezze in proporzione). a) Con il mercurio allo stesso livello nei due rami, l'aria intrappolata nel ramo chiuso è alla pressione atmosferica e la colonna d'aria è lunga 24 cm. b) Aggiungendo mercurio fino a un dislivello di 76 cm, pari alla colonna del barometro, la pressione dell'aria raddoppia e la colonna si dimezza: 12 cm.

Una quindicina d'anni dopo, nel 1676, in Francia Edme Mariotte arrivò allo stesso risultato in modo indipendente: per questo molti testi parlano di legge di Boyle-Mariotte. La **legge di Boyle** dice che, per una data quantità di gas a temperatura costante, il prodotto della pressione per il volume resta costante:

$$pV = \text{costante} \qquad \text{cioè} \qquad p_1V_1 = p_2V_2 \qquad (T \text{ costante})$$

Pressione e volume sono inversamente proporzionali: nel piano p–V il grafico è un ramo di iperbole, la curva $y = k/x$ che conosci (Fisica 3, capitolo 4). Una trasformazione in cui la temperatura del gas resta costante si chiama **trasformazione isoterma**, e la curva corrispondente *isoterma*. Come mostra la Figura 9.2, per la stessa quantità di gas a temperatura più alta il prodotto pV è più grande e l'isoterma si allontana dall'origine.

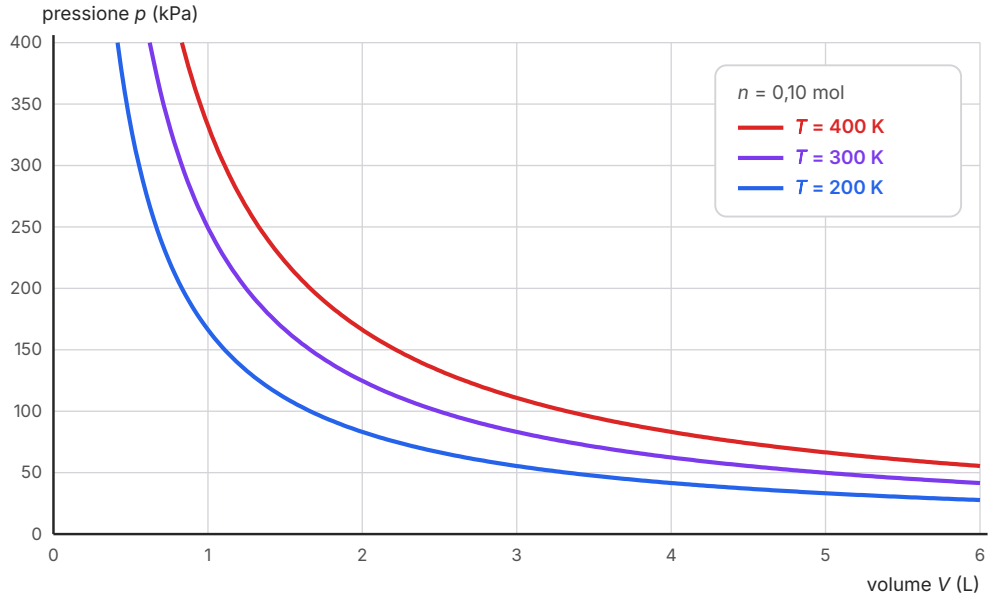


Figura 9.2 Tre isoterme di 0,10 mol di gas perfetto, calcolate con $pV = nRT$. Su ciascuna il prodotto pV è costante: 166 J a 200 K, 249 J a 300 K, 333 J a 400 K (1 kPa · 1 L = 1 J). A parità di volume la pressione è proporzionale alla temperatura assoluta.

ESEMPIO SVOLTO

La bolla del subacqueo

Problema. Un subacqueo, a 10,0 m di profondità in un lago, espira una bolla d'aria di 2,0 cm^3. Quale volume ha la bolla quando arriva in superficie? La temperatura dell'acqua è la stessa a tutte le profondità; la pressione atmosferica è $1{,}013 \times 10^5$ Pa e la densità dell'acqua $1{,}00 \times 10^3$ kg/m^3.

Il modello. L'aria della bolla non si mescola con l'acqua e la sua temperatura non cambia: è una trasformazione isoterma di una quantità fissata di gas, e vale la legge di Boyle. La pressione della bolla è quella dell'acqua che la circonda, data dalla legge di Stevino (Fisica 3, capitolo 9).

Pressione a 10,0 m: $p_1 = p_{atm} + \rho g h = 1{,}013 \times 10^5 \text{ Pa} + 1{,}00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9{,}8 \text{ m/s}^2 \cdot 10{,}0 \text{ m} \approx 1{,}99 \times 10^5$ Pa, quasi il doppio della pressione in superficie, $p_2 = 1{,}013 \times 10^5$ Pa.

Volume in superficie: $V_2 = V_1 \cdot \dfrac{p_1}{p_2} = 2{,}0 \text{ cm}^3 \cdot \dfrac{1{,}99 \times 10^5 \text{ Pa}}{1{,}013 \times 10^5 \text{ Pa}} \approx 3{,}9 \text{ cm}^3$.

Controllo. Le unità di pressione si semplificano, e il volume resta in cm^3: nella legge di Boyle basta usare la stessa unità ai due membri. Il risultato è ragionevole: la pressione quasi si dimezza, il volume quasi raddoppia.

9.2.2 Le leggi di Gay-Lussac

Che cosa succede se si scalda un gas lasciandone libera l'espansione, in modo che la pressione resti costante? Alla fine del Settecento il francese Jacques Charles osservò, senza pubblicarlo, che gas diversi si dilatano tutti allo stesso modo; nel 1802 Joseph-Louis Gay-Lussac ne fece misure accurate e le rese note. Il risultato è sorprendente: a pressione costante il volume di *qualunque* gas cresce linearmente con la temperatura, e per ogni grado in più aumenta di circa 1/273 del volume che aveva a 0 °C. In formule, con la temperatura t in gradi Celsius:

$$V = V_0\left(1 + \frac{t}{273{,}15\ °\text{C}}\right) \quad (p \text{ costante})$$

dove V_0 è il volume a 0 °C. Una trasformazione a pressione costante si chiama **trasformazione isobara**. Rispetto alla dilatazione dei liquidi e dei solidi (capitolo 6) ci sono due differenze: il coefficiente è molto più grande (circa $3{,}7 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$, circa diciassette volte quello dell'acqua a 20 °C) ed è lo stesso per tutti i gas.

Il grafico del volume in funzione di t è una retta (Figura 9.3). Proviamo a prolungarla verso le basse temperature, oltre l'intervallo in cui si è misurato: è l'operazione che si chiama estrapolazione (Fisica 3, capitolo 4). La retta incontra l'asse orizzontale, dove il volume si annullerebbe, a $t = -273{,}15$ °C. E lo stesso fanno le rette di *tutti* i gas, qualunque sia il loro volume iniziale. Ecco la strada storica verso lo zero assoluto: una temperatura sotto la quale un gas dovrebbe avere volume negativo, cioè una temperatura che non si può raggiungere né superare.

Attenzione a non leggere troppo nel grafico. Nessun gas reale arriva davvero a volume zero: molto prima diventa liquido, e la legge smette di valere. L'estrapolazione dice dove *porterebbe* la legge, non che cosa fa il gas; il suo significato fisico lo capiremo con la teoria cinetica.

Se ora misuriamo la temperatura in kelvin, $T = t + 273{,}15$, la legge diventa una proporzionalità diretta: il volume è proporzionale alla temperatura assoluta. È la **prima legge di Gay-Lussac**:

$$\frac{V}{T} = \text{costante} \qquad \text{cioè} \qquad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (p \text{ costante})$$

Allo stesso modo, se il gas è chiuso in un recipiente rigido, il volume resta costante e a crescere con la temperatura è la pressione. Anche in questo caso la crescita è lineare, con lo stesso coefficiente, e in kelvin si ha una proporzionalità diretta, la **seconda legge di Gay-Lussac**: $\frac{p}{T}$ = costante a volume costante. Una trasformazione a volume costante si chiama **trasformazione isocora**. Per questo la pressione di un gas chiuso è un'ottima proprietà termometrica (capitolo 6), che non dipende dalla natura del gas.

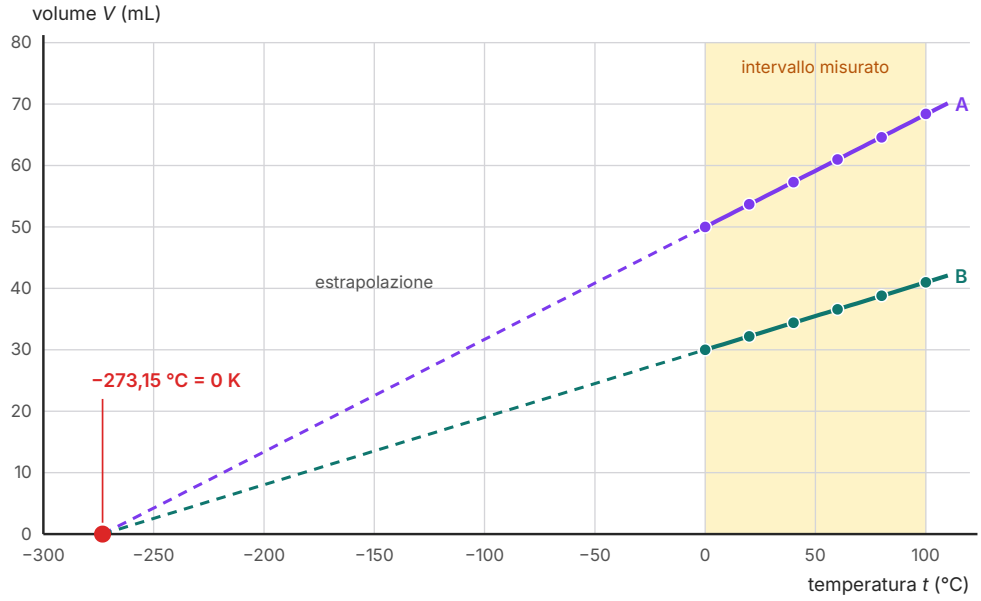


Figura 9.3 Volume di due campioni di gas a pressione costante in funzione della temperatura. I punti del campione A sono le misure dell'esempio svolto; il campione B ha a 0 °C un volume di 30 mL. Prolungate fuori dall'intervallo misurato (tratteggio), le due rette, come quelle di qualunque gas, incontrano l'asse delle temperature nello stesso punto, −273,15 °C, lo zero assoluto.

ERRORE FREQUENTE

Gradi Celsius e pressione relativa

Le leggi di Gay-Lussac sono proporzionalità solo con la temperatura in **kelvin**. Un gas a 10 °C portato a 20 °C a volume costante non raddoppia la pressione: la temperatura assoluta passa da 283,15 K a 293,15 K, e la pressione aumenta di circa il 3,5%.

Nelle leggi dei gas la pressione è quella **assoluta**. Uno pneumatico gonfiato a 2,2 bar (pressione relativa, letta sul manometro) a 15 °C contiene aria a 2,2 + 1,0 = 3,2 bar circa. Se dopo un viaggio l'aria è a 45 °C e il volume è rimasto quasi lo stesso, la pressione assoluta diventa 3,2 bar · 318 K/288 K ≈ 3,5 bar, e il manometro segna circa 2,5 bar. Il conto sbagliato, 2,2 bar · 45/15 = 6,6 bar, sbaglia due volte: usa i gradi Celsius e la pressione relativa.

ESEMPIO SVOLTO

Misurare lo zero assoluto

Problema. Un campione di gas, chiuso in una siringa di vetro con lo stantuffo libero di scorrere (pressione costante, quella atmosferica), viene immerso in acqua a temperature diverse. Le misure sono nella Tabella 9.1, con un'incertezza di ± 0,2 mL sui volumi; la temperatura è nota con un'incertezza trascurabile. Ricava dai dati la temperatura dello zero assoluto, con la sua incertezza.

Tabella 9.1 Volume di un campione di gas a pressione costante (dati tipici).

t (°C)	V (mL)
0	50,0
20	53,7
40	57,3
60	61,0
80	64,6
100	68,4

Il grafico. I punti, riportati nel piano t–V (sono i punti del campione A nella Figura 9.3), stanno su una retta entro le barre d'errore. La retta di miglior accordo passa per (0 °C; 50,0 mL) e per (100 °C; 68,3 mL): la sua pendenza è (68,3 − 50,0) mL / 100 °C = 0,183 mL/°C.

L'estrapolazione. Il volume si annullerebbe dopo una diminuzione di 50,0 mL, cioè alla temperatura $t_0 = -(50{,}0\ \text{mL})/(0{,}183\ \text{mL/°C}) \approx -273$ °C.

L'incertezza. Le rette di massima e di minima pendenza compatibili con le barre d'errore (Fisica 3, capitolo 4) passano una per (0 °C; 49,8 mL) e (100 °C; 68,5 mL), pendenza 0,187 mL/°C, l'altra per (0 °C; 50,2 mL) e (100 °C; 68,2 mL), pendenza 0,180 mL/°C. Esse incontrano l'asse delle temperature a −266 °C e a −279 °C. Il risultato è $t_0 = (-273 \pm 7)$ °C, compatibile con il valore −273,15 °C.

9.3 L'equazione di stato del gas perfetto

9.3.1 La mole e il numero di Avogadro

Le leggi di Boyle e di Gay-Lussac valgono per una quantità *fissata* di gas. Per confrontare quantità diverse non conviene usare la massa: un grammo di idrogeno e un grammo di ossigeno con-

tengono numeri di molecole molto diversi, perché le molecole dell'ossigeno sono sedici volte più pesanti. Conviene contare le molecole, «a pacchi», come le uova a dozzine.

Il pacco della fisica e della chimica è la **mole** (simbolo mol), l'unità del Sistema Internazionale della **quantità di sostanza** n. Una mole contiene esattamente 6,022 140 76 × 10^{23} entità elementari (atomi, molecole…): questo numero, che indicheremo con il valore arrotondato N_A = 6,022 × 10^{23} mol^{-1}, è il **numero di Avogadro**. Un campione di N molecole contiene quindi $n = N/N_A$ moli.

La massa di una mole è la **massa molare** M: in grammi ha lo stesso valore numerico della massa della molecola in unità di massa atomica (scienze). Per l'elio M = 4,0 g/mol, per l'azoto N_2 28 g/mol, per l'ossigeno O_2 32 g/mol, per l'acqua 18 g/mol. Nelle formule M va in kg/mol, e $n = m/M$, con m la massa del campione.

Per i gas c'è un fatto in più. Nel 1811 Amedeo Avogadro, professore a Vercelli e poi a Torino, propose un'ipotesi destinata a diventare un principio: volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, contengono lo stesso numero di molecole. È il **principio di Avogadro**. Ne segue che a 0 °C e 1 atm una mole di *qualunque* gas occupa lo stesso volume, il **volume molare** di 22,4 L: un cubo di circa 28 cm di lato, che contiene 2 g di idrogeno, 28 g di azoto o 44 g di anidride carbonica.

9.3.2 Una sola legge per tutti i gas

Le tre leggi dei gas si riassumono in una sola. Per una quantità fissata di gas, la legge di Boyle dice che pV non cambia se T resta costante, le leggi di Gay-Lussac che V e p sono proporzionali a T: tutte sono casi particolari della relazione $\frac{pV}{T}$ = costante. E per il principio di Avogadro, a parità di p e T, il volume è proporzionale al numero di moli. La costante è dunque proporzionale a n, con un coefficiente uguale per tutti i gas, che si indica con R. Si ottiene così l'**equazione di stato del gas perfetto**:

$$pV = nRT$$

La **costante universale dei gas** vale R = 8,314 J/(mol·K), arrotondato a 8,31 negli esercizi. Le unità tornano: un pascal per un metro cubo è un newton per metro, cioè un joule. Usando i valori di riferimento, a 0 °C e 1 atm si ritrova il volume molare: $V/n = RT/p$ = 8,314 J/(mol·K) · 273,15 K / 101 325 Pa ≈ 0,0224 m^3/mol = 22,4 L/mol.

Se invece delle moli si contano le molecole, $n = N/N_A$, e l'equazione diventa $pV = N\,(R/N_A)\,T$. Il rapporto fra due costanti universali è una nuova costante universale, la **costante di Boltzmann**:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K} \qquad pV = Nk_BT$$

Nessun gas reale segue queste leggi alla perfezione. Il **gas perfetto** (o gas ideale) è un modello: il gas che obbedirebbe esattamente all'equazione di stato. I **gas reali** ci si avvicinano molto quando sono rarefatti e lontani dalle condizioni in cui diventano liquidi, cioè a bassa pressione

e ad alta temperatura: l'aria della stanza o l'elio di un palloncino sono ottimi gas perfetti. Ad alte pressioni e basse temperature le molecole sono vicine, si attraggono e il loro volume non è più trascurabile: le deviazioni crescono, finché il gas si liquefà.

ESEMPIO SVOLTO

Quanta aria c'è in un'aula?

Problema. Un'aula misura 8,0 m × 6,0 m × 3,0 m. L'aria è a 20 °C e alla pressione di $1{,}013 \times 10^5$ Pa. Quante moli e quante molecole contiene? Qual è la sua massa, se la massa molare media dell'aria è 29 g/mol?

Dati in unità SI. $V = 8{,}0\ \text{m} \cdot 6{,}0\ \text{m} \cdot 3{,}0\ \text{m} = 144\ \text{m}^3$; $T = 20 + 273{,}15 = 293{,}15$ K, circa 293 K.

Moli. $n = \dfrac{pV}{RT} = \dfrac{1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} \cdot 144\ \text{m}^3}{8{,}31\ \text{J/(mol·K)} \cdot 293\ \text{K}} \approx 5{,}99 \times 10^3$ mol, circa seimila moli.

Molecole. $N = n\,N_A \approx 5{,}99 \times 10^3\ \text{mol} \cdot 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \approx 3{,}6 \times 10^{27}$.

Massa. $m = n\,M \approx 5{,}99 \times 10^3\ \text{mol} \cdot 0{,}029\ \text{kg/mol} \approx 1{,}7 \times 10^2$ kg. L'aria di un'aula pesa quanto due o tre persone: la sua densità, $m/V \approx 1{,}2\ \text{kg/m}^3$, è il valore che si trova nelle tabelle, e il conto lo conferma.

COLLEGAMENTI

Le parole della fisica

Gas è una parola inventata: la coniò nel Seicento il medico e chimico fiammingo Jan Baptist van Helmont, ricalcandola sul greco χάος, il «caos», lo spazio informe da cui per Esiodo ha origine il mondo. Gli sembrava il nome giusto per una sostanza senza forma né confini, che si espande dappertutto.

Atomo viene dal greco ἄτομος, «indivisibile» (da ἀ- privativo e τέμνω, «tagliare»): è la parola di Leucippo e Democrito, e poi di Epicuro e di Lucrezio, per i corpi ultimi di cui è fatta la materia. Oggi sappiamo che gli atomi si possono dividere, ma il nome è rimasto.

Molecola è un diminutivo del latino moderno, *molecula*, da *moles*, «massa»: una «piccola massa», il gruppo di atomi legati che si comporta come un'unica particella.

Cinetica viene dal greco κινητικός, «capace di muovere», dal verbo κινέω, «muovere»: la stessa radice dell'energia cinetica e del cinema. La teoria cinetica è la teoria dei gas come materia in movimento.

9.4 La teoria cinetica dei gas

9.4.1 Le ipotesi del modello

Perché tutti i gas, così diversi chimicamente, seguono la stessa legge? La risposta arriva da un modello meccanico. Già nel 1738 lo svizzero Daniel Bernoulli, nella sua *Hydrodynamica*, aveva spiegato la pressione dell'aria con gli urti di innumerevoli particelle in moto rapido; l'idea fu ripresa e sviluppata a metà dell'Ottocento da Rudolf Clausius e James Clerk Maxwell, e divenne la **teoria cinetica dei gas**. Le sue ipotesi sono poche e precise:

- il gas è formato da un numero enorme N di molecole identiche, di massa m;
- le molecole sono così piccole rispetto alle distanze fra loro che si possono trattare come punti materiali: il loro volume complessivo è trascurabile rispetto a quello del recipiente;
- si muovono in modo disordinato, in tutte le direzioni con uguale probabilità, e seguono le leggi della dinamica di Newton;
- fra un urto e l'altro non si esercitano forze: si muovono di moto rettilineo uniforme;
- gli urti fra le molecole e con le pareti sono elastici: l'energia cinetica totale si conserva (capitolo 2).

Le ipotesi sono ragionevoli per un gas rarefatto. A 0 °C e 1 atm ci sono $N/V = p/(k_B T) \approx 2{,}7 \times 10^{25}$ molecole in ogni metro cubo: a ciascuna spetta in media un cubetto di circa 3,3 nm di lato, una decina di volte il diametro di una molecola d'azoto o d'ossigeno, che è di qualche decimo di nanometro. Il gas è davvero quasi tutto vuoto.

9.4.2 La pressione è fatta di urti

Ricaviamo dal modello la pressione del gas. Chiudiamo N molecole in un cubo di lato L e seguiamone una, che si muove verso la parete di destra con velocità di componente v_x lungo l'asse x (Figura 9.4). L'urto è elastico e la parete è ferma: la molecola rimbalza con la componente cambiata di segno, $-v_x$, mentre le altre due componenti non cambiano. Come la palla che rimbalza del capitolo 1, la sua quantità di moto lungo x varia di

$$\Delta p_{\text{molecola}} = m(-v_x) - m v_x = -2 m v_x$$

Per il teorema dell'impulso, questa variazione è l'impulso che la parete ha dato alla molecola; per il terzo principio la molecola ha dato alla parete un impulso opposto, $+2mv_x$. Poi la molecola attraversa il cubo, rimbalza sulla parete opposta e torna: colpisce di nuovo la stessa parete dopo aver percorso $2L$ lungo x, cioè dopo un tempo $\Delta t = 2L/v_x$. (Gli urti con le altre pareti non cambiano v_x, e gli urti fra molecole non cambiano il risultato: conservano la quantità di moto totale, e quindi, in media, non modificano l'impulso che il gas trasferisce alle pareti.)

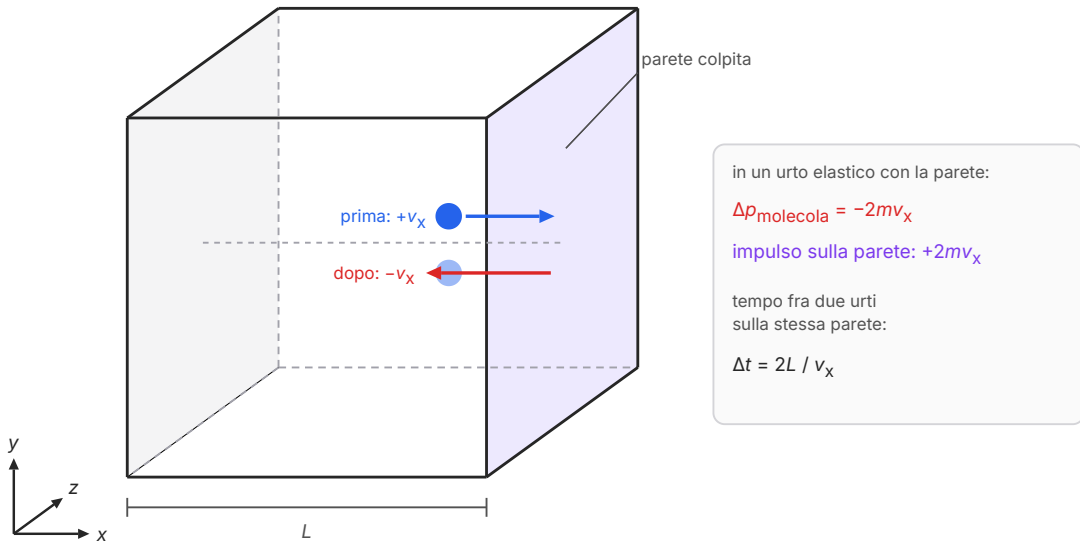


Figura 9.4 Una molecola nel cubo di lato L (schema). Nell'urto elastico con la parete colpita la componente v_x cambia segno: la quantità di moto della molecola varia di $-2mv_x$ e la parete riceve un impulso $+2mv_x$. La molecola torna a colpire la stessa parete dopo un tempo $2L/v_x$.

La forza media che una molecola esercita sulla parete è l'impulso di un urto diviso per il tempo fra due urti (capitolo 1):

$$F_{\text{m}} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^{\,2}}{L}$$

Gli urti di una sola molecola sono colpi isolati; ma le molecole sono miliardi di miliardi, e i loro colpi si susseguono così fitti che la parete sente una forza praticamente costante. Per averla sommiamo i contributi di tutte le N molecole: al posto di $v_x^{\,2}$ compare N volte il suo valore medio $\langle v_x^{\,2}\rangle$. Dividendo per l'area L^2 della parete, e ricordando che $L^3 = V$, si ottiene la pressione: $p = Nm\langle v_x^{\,2}\rangle/V$.

Resta da legare $\langle v_x^{\,2}\rangle$ alla velocità vera delle molecole. Per il teorema di Pitagora, applicato due volte nello spazio, il quadrato della velocità è $v^2 = v_x^{\,2} + v_y^{\,2} + v_z^{\,2}$. E poiché nessuna direzione è privilegiata, le tre medie sono uguali: ciascuna è un terzo di $\langle v^2\rangle$. È come se, delle N molecole, un terzo si muovesse avanti e indietro lungo ciascuno dei tre assi. Il risultato è la relazione fondamentale della teoria cinetica:

$$p = \frac{1}{3}\,\frac{N}{V}\,m\,\langle v^2\rangle$$

Una grandezza macroscopica è espressa con grandezze microscopiche. La pressione cresce se le molecole sono più numerose (urti più frequenti) e se sono più veloci (urti più frequenti *e* più forti: per questo compare il quadrato della velocità). Spiega anche la legge di Boyle: a velocità invariate, dimezzando il volume raddoppia N/V, e con esso la pressione.

ERRORE FREQUENTE

La media dei quadrati non è il quadrato della media

Nella formula compare $\langle v^2 \rangle$: prima si eleva al quadrato la velocità di ogni molecola, poi si fa la media. Non è la stessa cosa che fare la media delle velocità e poi elevarla al quadrato. Tre molecole con velocità di 1, 2 e 3 m/s hanno velocità media 2 m/s, il cui quadrato è 4 m^2/s^2; la media dei quadrati è invece $(1 + 4 + 9)/3 \approx 4{,}67$ m^2/s^2. Le molecole più veloci pesano di più nella media dei quadrati: le due medie coincidono solo se tutte le velocità sono uguali.

COLLEGAMENTI

Lucrezio e la polvere nel raggio di sole

Circa diciannove secoli prima della teoria cinetica, il poeta latino Lucrezio, seguace di Epicuro, cercava nel *De rerum natura* un'immagine visibile del moto invisibile degli atomi. La trovò in una stanza buia attraversata da un raggio di sole:

contemplator enim, cum solis lumina cumque
inserti fundunt radii per opaca domorum:
multa minuta modis multis per inane videbis
corpora misceri radiorum lumine in ipso (II, 114–117)

«Osserva infatti, ogni volta che i raggi del sole penetrano e spandono la loro luce nell'ombra delle case: vedrai molti corpi minuscoli mescolarsi in molti modi nel vuoto, nella luce stessa dei raggi» (traduzione della redazione). Poco dopo Lucrezio aggiunge che quei corpuscoli, colpiti da urti invisibili, cambiano strada e rimbalzano in ogni direzione, e che il loro agitarsi rivela i moti nascosti della materia.

L'esempio non è il migliore: quei granelli sono troppo grandi per risentire visibilmente dei singoli urti molecolari, e si muovono soprattutto per le correnti d'aria. Ma l'idea è giusta. Nel 1827 il botanico Robert Brown osservò al microscopio che particelle minutissime liberate dai granuli di polline, sospese nell'acqua, si agitano incessantemente: è il **moto browniano**. Nel 1905 Albert Einstein lo spiegò con gli urti disordinati delle molecole d'acqua, e le misure di Jean Perrin, pochi anni dopo, confermarono la teoria e convinsero quasi tutti gli scettici dell'esistenza degli atomi.

9.5 Temperatura ed energia delle molecole

9.5.1 Che cosa misura la temperatura

Mettiamo a confronto la teoria e l'esperimento. Moltiplicando per V la relazione fondamentale e ricordando che l'energia cinetica di una molecola è $\tfrac{1}{2}mv^2$, si ottiene $pV = \tfrac{2}{3}\,N\,\langle K\rangle$, dove $\langle K\rangle = \tfrac{1}{2}m\langle v^2\rangle$ è l'energia cinetica media di una molecola. L'equazione di stato, ricavata dalle misure, dice invece $pV = Nk_{\mathrm{B}}T$. Le due espressioni devono essere uguali, e questo è possibile solo se

$$\langle K\rangle = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T$$

È uno dei risultati più importanti della fisica dell'Ottocento: *la temperatura assoluta di un gas è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle sue molecole*. Ciò che il termometro misura, e che le nostre mani percepiscono come caldo e freddo, è l'agitazione delle molecole. Si capisce allora perché la temperatura non dipende da quanto gas c'è: è una media, una proprietà di ogni molecola «tipica», non della somma.

Due conseguenze. Prima: alla stessa temperatura le molecole di tutti i gas hanno la stessa energia cinetica media, a 300 K circa $6{,}2 \times 10^{-21}$ J. In una miscela come l'aria, quindi, le molecole più leggere sono in media più veloci. Seconda: lo zero assoluto trova il suo significato. A $T = 0$ l'energia cinetica media sarebbe nulla, le molecole sarebbero ferme; e poiché un'energia cinetica non può essere negativa, non può esistere una temperatura più bassa. (È l'immagine classica: la fisica quantistica la corregge, ma lo zero assoluto resta un limite irraggiungibile.)

9.5.2 La velocità quadratica media

Dalla relazione fra temperatura ed energia si ricava quanto sono veloci le molecole. La radice quadrata di $\langle v^2\rangle$ è una velocità, la **velocità quadratica media** v_{qm}: da $\tfrac{1}{2}mv_{\mathrm{qm}}{}^2 = (3/2)k_{\mathrm{B}}T$, moltiplicando numeratore e denominatore per N_{A} (con $N_{\mathrm{A}}m = M$ e $N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}} = R$),

$$v_{\mathrm{qm}} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{(3k_{\mathrm{B}}T/m)} = \sqrt{(3RT/M)}$$

con la massa molare M in kg/mol. La velocità quadratica media cresce con la radice quadrata della temperatura assoluta (per raddoppiarla bisogna quadruplicare T) e diminuisce con la radice quadrata della massa molare (Tabella 9.2).

Tabella 9.2 Velocità quadratica media delle molecole di alcuni gas a 300 K, calcolata con $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M)}$.

Gas	M (g/mol)	v_{qm} a 300 K (m/s)
idrogeno, H_2	2,0	1930
elio, He	4,0	1370
vapore acqueo, H_2O	18	645
azoto, N_2	28	517
ossigeno, O_2	32	484
argon, Ar	40	432
anidride carbonica, CO_2	44	412

ESEMPIO SVOLTO

Quanto corrono le molecole dell'aria?

Problema. Calcola l'energia cinetica media e la velocità quadratica media delle molecole di azoto (M = 28 g/mol) e di ossigeno (M = 32 g/mol) nell'aria a 20 °C. Confronta il risultato con la velocità del suono nell'aria, 343 m/s.

Energia cinetica media. È la stessa per i due gas: $\langle K \rangle = (3/2)\, k_B T = 1{,}5 \cdot 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K $\cdot$ 293 K $\approx 6{,}07 \times 10^{-21}$ J.

Azoto. $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M)} = \sqrt{(3 \cdot 8{,}31 \text{ J/(mol·K)} \cdot 293 \text{ K} / 0{,}028 \text{ kg/mol})} \approx \sqrt{(2{,}61 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2)} \approx 511$ m/s.

Ossigeno. Allo stesso modo $v_{qm} \approx 478$ m/s. Il rapporto delle velocità, 511/478 ≈ 1,07, è la radice del rapporto inverso delle masse molari, $\sqrt{(32/28)}$.

Controllo e commento. Le unità: J/kg = (kg·m^2/s^2)/kg = m^2/s^2, e la radice dà m/s. Le molecole dell'aria corrono a circa 500 m/s, 1800 km/h: lo stesso ordine di grandezza della velocità del suono, che si trasmette proprio con gli urti delle molecole (capitolo 13).

Le velocità delle singole molecole sono distribuite intorno alla media. Nell'alta atmosfera, calda e rarefatta, una piccola frazione delle molecole più leggere supera la velocità di fuga, circa 11 km/s (capitolo 5), e si perde nello spazio: per questo l'atmosfera terrestre contiene pochissimo idrogeno ed elio liberi.

9.5.3 L'energia interna del gas perfetto

Nel capitolo 7 hai definito l'energia interna di un corpo come la somma delle energie cinetiche e potenziali delle sue particelle. Nel gas perfetto le molecole non si attraggono e non si respingono, se non durante gli urti: non c'è energia potenziale. Se poi le molecole sono singoli atomi,

come nell'elio, nel neon e nell'argon (i gas *monoatomici*), la loro energia è solo cinetica di traslazione. L'energia interna è allora N volte l'energia cinetica media, $U = N \cdot (3/2)k_B T$, cioè

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad \text{(gas perfetto monoatomico)}$$

Per esempio, una mole di elio a 300 K ha un'energia interna di 1,5 · 8,31 J/(mol·K) · 300 K ≈ 3,74 kJ. Soprattutto, *l'***energia interna del gas perfetto** *dipende soltanto dalla temperatura* (e dalla quantità di gas), non dalla pressione né dal volume: se un gas perfetto torna alla temperatura iniziale, anche la sua energia interna torna quella di prima. Per i gas formati da molecole di due atomi, come l'azoto e l'ossigeno, le molecole possono anche ruotare, e a temperatura ambiente l'energia interna diventa $U = (5/2)nRT$; dipende ancora soltanto da T. Questo fatto sarà la chiave del primo principio della termodinamica, nel capitolo 10.

APPROFONDIMENTO

Maxwell e la distribuzione delle velocità

Nella teoria cinetica le molecole non hanno tutte la stessa velocità: gli urti continui la cambiano di continuo, e in ogni istante alcune sono quasi ferme, altre velocissime. Nel 1860 lo scozzese James Clerk Maxwell si chiese quante molecole, in media, abbiano una velocità compresa in un certo intervallo, e trovò la risposta con un ragionamento di probabilità: fu uno dei primi casi in cui il calcolo delle probabilità entrava in una legge fondamentale della fisica.

La sua distribuzione ha la forma della Figura 9.5. Le molecole quasi ferme sono pochissime; la curva sale fino a un massimo e poi scende con una lunga «coda» verso le alte velocità, perciò non è simmetrica. Scaldando il gas la curva si sposta verso destra e si abbassa, perché l'area sotto la curva, che rappresenta il totale delle molecole, resta la stessa. La coda spiega fenomeni che le sole medie non spiegano: l'evaporazione di un liquido a qualunque temperatura (capitolo 8), dovuta alle molecole più veloci, o la fuga dei gas leggeri dall'atmosfera.

Qualche anno dopo l'austriaco Ludwig Boltzmann generalizzò il risultato e ne fece il fondamento della meccanica statistica, che ritroverai nel capitolo 11.

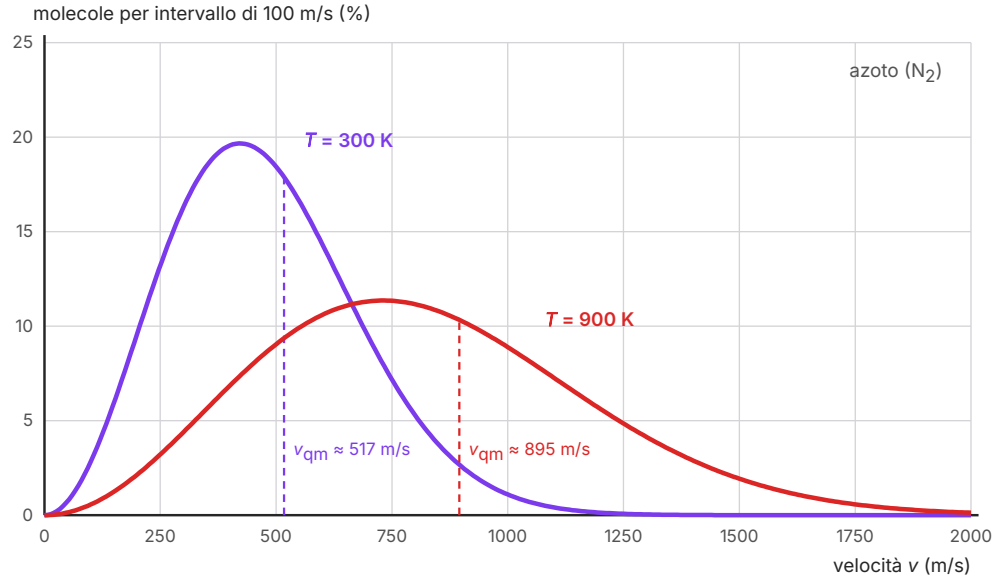


Figura 9.5 Distribuzione delle velocità delle molecole di azoto a 300 K e a 900 K, calcolata con la legge di Maxwell: per ogni velocità, la percentuale di molecole con velocità in un intervallo di 100 m/s intorno a quel valore. Le linee tratteggiate segnano la velocità quadratica media, 517 m/s e 895 m/s: triplicando la temperatura assoluta, v_{qm} cresce di $\sqrt{3} \approx 1{,}73$ volte.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: la legge di Boyle con una siringa

Materiali. Una siringa di plastica da 60 mL, con scala graduata al millilitro, senza ago; un sensore di pressione assoluta (o un manometro) collegato all'ugello della siringa con un raccordo cortissimo, di volume trascurabile; un po' di vaselina per lo stantuffo.

Procedimento. Con il raccordo staccato, porta lo stantuffo a 40 mL: l'aria nella siringa è alla pressione atmosferica. Collega il sensore, poi spingi o tira lo stantuffo fino ai volumi 20, 25, 30, …, 60 mL, *lentamente*, e aspetta qualche secondo prima di leggere la pressione: una compressione rapida scalda l'aria (lo vedrai nel capitolo 10), e la legge di Boyle vale a temperatura costante. Leggi il volume al bordo dello stantuffo (incertezza ± 0,5 mL) e la pressione sul sensore (incertezza ± 0,5 kPa).

Tabella 9.3 Volume e pressione dell'aria nella siringa a temperatura ambiente (20 °C; dati tipici). Incertezze: ± 0,5 mL sul volume, ± 0,5 kPa sulla pressione.

V (mL)	p (kPa)	$1/V$ (mL^{-1})	pV (kPa·mL)
20	201,9	0,0500	4 038
25	161,3	0,0400	4 033
30	134,8	0,0333	4 044
35	115,1	0,0286	4 029
40	101,0	0,0250	4 040
45	89,7	0,0222	4 037
50	80,4	0,0200	4 020
55	73,5	0,0182	4 043
60	67,0	0,0167	4 020

Che cosa concludere. Che il grafico di p in funzione di V sia un'iperbole (Figura 9.6a) è difficile dirlo a occhio. Conviene *linearizzare* (Fisica 3, capitolo 4): se $p = k/V$, il grafico di p in funzione di $1/V$ è una retta passante per l'origine con pendenza k. I punti si dispongono proprio così (Figura 9.6b), e la pendenza della retta di miglior accordo è circa $4{,}04 \times 10^3$ kPa·mL. Anche il prodotto pV, nell'ultima colonna, è costante: il valore medio è $4{,}03 \times 10^3$ kPa·mL e la semidispersione massima è 12 kPa·mL, lo 0,3%, meno dell'incertezza di ciascun prodotto (fra l'1,6% e il 2,8%). La legge di Boyle è verificata entro le incertezze. (Con 1 kPa·mL = 10^{-3} J e $pV = nRT$, la siringa contiene circa $1{,}7 \times 10^{-3}$ mol d'aria.)

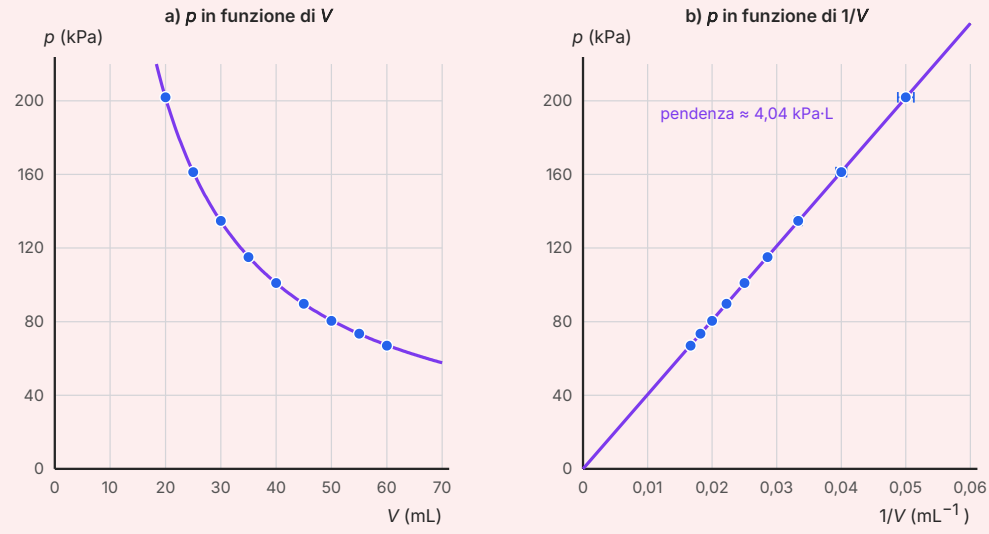


Figura 9.6 I dati della Tabella 9.3. a) La pressione in funzione del volume, con l'iperbole $p = k/V$ di miglior accordo. b) La pressione in funzione di $1/V$: i punti, con le barre d'errore su $1/V$, stanno su una retta per l'origine, di pendenza $k \approx 4{,}04$ kPa·L. (Le barre d'errore sulla pressione sono più piccole dei punti.)

Sicurezza. Non superare la pressione massima indicata per il sensore e non puntare l'ugello verso il viso: se il raccordo si stacca durante una compressione, lo stantuffo scatta in avanti.

Per la relazione. Segui lo schema di Fisica 3, capitolo 4: tabella con le incertezze, i due grafici, la pendenza della retta con le rette di massima e minima pendenza, il confronto fra i valori di pV, e una discussione delle cause d'errore (il volume del raccordo, la temperatura che cambia con la compressione, piccole fughe d'aria dallo stantuffo).

IN SINTESI

Le formule del capitolo e il loro significato

Legge di Boyle: pV = costante a T costante (isoterma): pressione e volume sono inversamente proporzionali.

Leggi di Gay-Lussac: V/T = costante a p costante (isobara); p/T = costante a V costante (isocora). T sempre in kelvin, p sempre assoluta.

Quantità di sostanza: $n = N/N_A = m/M$, in moli; $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$; M in kg/mol.

Equazione di stato: $pV = nRT = Nk_BT$, con $R = 8{,}31$ J/(mol·K) e $k_B = R/N_A = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K: lega le tre variabili di stato di qualunque gas rarefatto. A 0 °C e 1 atm una mole occupa 22,4 L.

Pressione e urti: $p = \frac{1}{3}\,(N/V)\,m\langle v^2\rangle$: la pressione è l'effetto medio degli urti delle molecole sulle pareti.

Temperatura ed energia: $\langle K\rangle = (3/2)\,k_BT$: la temperatura assoluta misura l'energia cinetica media di traslazione di una molecola, in joule.

Velocità quadratica media: $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M)}$, in m/s: cresce con $\sqrt{T}$ e diminuisce con $\sqrt{M}$.

Energia interna: $U = (3/2)\,nRT$ per il gas perfetto monoatomico, $(5/2)\,nRT$ per quello biatomico a temperatura ambiente: dipende soltanto dalla temperatura.

Il gas perfetto è ora un sistema che sappiamo descrivere in due modi: dall'esterno, con le variabili di stato e la loro equazione, e dall'interno, con le molecole e la loro energia. Nel prossimo capitolo lo useremo per capire che cosa succede quando un gas scambia calore e lavoro con l'ambiente: sarà il primo principio della termodinamica.

SINTESI

- Lo stato di equilibrio di una quantità di gas è descritto dalle variabili di stato: pressione p, volume V e temperatura T.
- Legge di Boyle: a temperatura costante pV = costante; nel piano p–V l'isoterma è un ramo di iperbole.
- Leggi di Gay-Lussac: a pressione costante V/T = costante (isobara), a volume costante p/T = costante (isocora), con T in kelvin.
- Estrapolate, le rette volume–temperatura di tutti i gas incontrano l'asse delle temperature a −273,15 °C: è la via storica allo zero assoluto.
- Nelle leggi dei gas si usano la temperatura assoluta (in K) e la pressione assoluta, mai i gradi Celsius né la pressione relativa del manometro.
- La mole contiene $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ entità; la massa molare M è la massa di una mole; $n = N/N_A = m/M$.
- Principio di Avogadro: volumi uguali di gas diversi, alla stessa T e alla stessa p, contengono lo stesso numero di molecole; a 0 °C e 1 atm una mole di gas occupa 22,4 L.
- Equazione di stato del gas perfetto: $pV = nRT = Nk_BT$; i gas reali la seguono bene a bassa pressione e alta temperatura.
- Teoria cinetica: la pressione è dovuta agli urti elastici delle molecole sulle pareti, $p = \frac{1}{3}\,(N/V)\,m\langle v^2\rangle$.
- La temperatura assoluta misura l'energia cinetica media di traslazione delle molecole: $\langle K\rangle = (3/2)\,k_BT$, uguale per tutti i gas alla stessa temperatura.
- La velocità quadratica media è $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M)}$: per l'aria a temperatura ambiente circa 500 m/s; le velocità delle singole molecole sono distribuite intorno a questo valore.
- L'energia interna del gas perfetto monoatomico è $U = (3/2)\,nRT$ e dipende soltanto dalla temperatura.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Quali sono le variabili di stato di un gas?
   - **A.** massa, densità e velocità
   - **B.** pressione, volume e temperatura
   - **C.** calore, lavoro ed energia interna
   - **D.** pressione, forza e superficie

2. ● Una quantità fissata di gas viene compressa a temperatura costante fino a metà del volume iniziale. La sua pressione:

   A. raddoppia
   B. resta la stessa
   C. si dimezza
   D. quadruplica

3. ● Nelle leggi di Gay-Lussac e nell'equazione di stato la temperatura va espressa:

   A. in kelvin
   B. in gradi Celsius
   C. in gradi Fahrenheit
   D. in qualunque scala, purché sempre la stessa

4. ● Una mole di una sostanza contiene:

   A. 22,4 g di sostanza
   B. $6{,}022 \times 10^{23}$ entità elementari
   C. un numero di molecole che dipende dalla sostanza
   D. tante molecole quanti sono i grammi della sua massa molare

5. ●● Nel grafico volume–temperatura (in °C) di un gas a pressione costante, la retta prolungata incontra l'asse delle temperature a:

   A. 0 °C
   B. −100 °C
   C. −373,15 °C
   D. −273,15 °C

6. ● Secondo la teoria cinetica, la temperatura assoluta di un gas è proporzionale:

   A. alla velocità media delle molecole
   B. al numero di molecole
   C. all'energia cinetica media di traslazione delle molecole
   D. alla quantità di moto media delle molecole

7. ●● A 0 °C e 1 atm, una mole di anidride carbonica occupa circa:

   A. 1,0 L
   B. 8,3 L
   C. 22,4 L
   D. 44 L

8. ●● Un gas reale si comporta in modo molto simile a un gas perfetto:
   A. ad alta pressione e bassa temperatura
   B. vicino alle condizioni in cui si liquefà
   C. solo alla temperatura di 0 °C
   D. a bassa pressione e alta temperatura

Vero o falso

9. ● In una trasformazione isocora, la pressione di un gas raddoppia se la sua temperatura passa da 20 °C a 40 °C. V / F

10. ● Alla stessa temperatura, le molecole di idrogeno e quelle di ossigeno hanno in media la stessa energia cinetica di traslazione. V / F

11. ● Due recipienti uguali, uno pieno di elio e l'altro di azoto, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, contengono lo stesso numero di molecole. V / F

12. ●● Se si raddoppia la temperatura assoluta di un gas, la velocità quadratica media delle sue molecole raddoppia. V / F

13. ● La pressione di un gas chiuso in un recipiente è dovuta al peso delle molecole che premono sul fondo. V / F

Applicare

14. ● Esprimi in unità SI: a) 2,5 L; b) 750 mL; c) 3,0 bar; d) 1,5 atm (in kPa); e) 27 °C.

15. ● Un gas alla pressione di 120 kPa occupa 3,0 L. Viene compresso a temperatura costante fino a 1,8 L. Qual è la nuova pressione?

16. ● Un palloncino contiene 2,0 L d'aria a 27 °C. Lo si scalda a pressione costante fino a 77 °C. Qual è il nuovo volume?

17. ●● Quante moli e quante molecole ci sono in 64 g di ossigeno (O_2, M = 32 g/mol)? Quale volume occuperebbero a 0 °C e 1 atm?

18. ●● Leggi nella Figura 9.2 la pressione a V = 2,0 L su ciascuna delle tre isoterme. Verifica che a volume costante la pressione è proporzionale alla temperatura assoluta, e controlla il valore a 300 K con l'equazione di stato.

19. ● Calcola l'energia cinetica media di traslazione di una molecola dell'aria che respiri, a 37 °C.

20. ●● Calcola la velocità quadratica media degli atomi di elio (M = 4,0 g/mol) a 300 K. Di quante volte supera quella dell'azoto alla stessa temperatura?

Problemi

21. ●● Al mattino, a 7 °C, il manometro di uno pneumatico segna 2,0 bar (pressione relativa). Dopo un lungo tratto di autostrada l'aria nella gomma è a 47 °C, e il volume della gomma è praticamente invariato. Che cosa segna ora il manometro? Considera la pressione atmosferica di 1,0 bar.

22. ●● Una bombola da sub di 12 L contiene aria alla pressione assoluta di 200 bar, a 20 °C. a) Quante moli d'aria contiene? b) Qual è la massa dell'aria (M = 29 g/mol)? c) Quale volume occuperebbe la stessa aria a 1 atm e alla stessa temperatura?

23. ●●● Una bolla di gas di 1,2 cm^3 si stacca dal fondo di un lago profondo 15 m, dove l'acqua è a 7 °C, e risale fino alla superficie, dove l'acqua è a 22 °C. Quale volume ha quando arriva in superficie? Supponi che il gas della bolla sia sempre alla temperatura dell'acqua che la circonda; pressione atmosferica $1{,}013 \times 10^5$ Pa, densità dell'acqua $1{,}00 \times 10^3$ kg/m^3 (Fisica 3, capitolo 9).

24. ●● Una stanza di 7,0 m × 6,0 m × 3,0 m viene riscaldata da 10 °C a 20 °C. Le fessure di porte e finestre lasciano uscire l'aria, così la pressione resta quella atmosferica, $1{,}013 \times 10^5$ Pa. a) Quante moli d'aria c'erano nella stanza a 10 °C? b) Quante moli escono durante il riscaldamento, e quale frazione dell'aria iniziale rappresentano?

25. ●●● Un recipiente di 1,0 L contiene $2{,}0 \times 10^{22}$ atomi di argon (M = 40 g/mol), la cui velocità quadratica media è 430 m/s. a) Calcola la massa di un atomo. b) Calcola la pressione con la relazione fondamentale della teoria cinetica. c) Ricava la temperatura dall'equazione di stato, e controlla il risultato con la formula di v_{qm}.

26. ●●● Una molecola d'azoto ($m = 4{,}65 \times 10^{-26}$ kg) che viaggia a 500 m/s urta perpendicolarmente una parete e rimbalza in modo elastico. a) Quale impulso riceve la parete (capitolo 1)? b) Quanti urti di questo tipo dovrebbero avvenire ogni secondo su 1,0 cm^2 di parete per produrre la pressione di $1{,}0 \times 10^5$ Pa?

Ragionare e argomentare

27. ●● Chiudi con il tappo una bottiglia di plastica vuota in cima a una montagna, a 2000 m di quota; a valle la trovi accartocciata. Spiega il fenomeno con le leggi dei gas. Che cosa succederebbe facendo il viaggio inverso?

28. ●● Trova l'errore. «Un gas a 15 °C viene scaldato fino a 30 °C a volume costante. Poiché la temperatura raddoppia, per la seconda legge di Gay-Lussac anche la pressione raddoppia.» Correggi il ragionamento e calcola di quanto aumenta davvero la pressione.

29. ●●● Stima di Fermi. Quante molecole d'aria entrano nei tuoi polmoni in un respiro tranquillo (circa 0,5 L d'aria, a 37 °C e alla pressione atmosferica)? Quanto distano in media due molecole vicine? Confronta con la dimensione di una molecola, qualche decimo di nanometro.

30. ●●● Commenta la fonte. Lucrezio, parlando dei corpuscoli che danzano in un raggio di sole, scrive: «vedrai infatti molti di essi, mossi da urti invisibili, cambiare strada e tornare indietro respinti, ora di qua ora di là, in ogni direzione» (*De rerum natura*, II, 129–131, traduzione della redazione). Che cosa afferma il passo? Quali ipotesi della teoria cinetica anticipa? È corretto come spiegazione del moto della polvere nella luce? Come si potrebbe osservare davvero l'effetto che Lucrezio immagina?

PER APPROFONDIRE

- [FEY] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: il capitolo sulla teoria cinetica dei gas ricava la pressione dagli urti delle molecole con lo stesso ragionamento di questo capitolo, e lo porta più lontano.
- [EIN] A. Einstein, L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*: le pagine sulla teoria cinetica della materia e sul moto browniano raccontano, senza formule, come un modello meccanico abbia spiegato le proprietà dei gas.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sulla teoria cinetica dei gas tratta il gas perfetto, la velocità quadratica media e la distribuzione di Maxwell, con molti problemi numerici.

Glossario del capitolo

Costante di Boltzmann
$k_B = R/N_A = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K, la costante dei gas riferita a una molecola.

Costante universale dei gas
$R = 8{,}314$ J/(mol·K), uguale per tutti i gas.

Energia interna del gas perfetto
La somma delle energie cinetiche delle molecole; per un gas monoatomico $U = (3/2)\,nRT$, e dipende solo dalla temperatura.

Equazione di stato del gas perfetto
$pV = nRT = Nk_BT$: lega pressione, volume, temperatura e quantità di gas.

Gas perfetto
Modello di gas che segue esattamente l'equazione di stato $pV = nRT$; i gas reali gli somigliano a bassa pressione e alta temperatura.

Legge di Boyle
Per una quantità fissata di gas a temperatura costante, pV = costante.

Leggi di Gay-Lussac
Per una quantità fissata di gas, V/T = costante a pressione costante e p/T = costante a volume costante, con T in kelvin.

Massa molare
La massa di una mole di una sostanza, M, in g/mol o kg/mol.

Mole
Unità della quantità di sostanza: contiene esattamente $6{,}022\,140\,76 \times 10^{23}$ entità elementari.

Moto browniano
Il moto incessante e disordinato di particelle microscopiche sospese in un fluido, dovuto agli urti delle molecole.

Numero di Avogadro
Il numero di entità in una mole, $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

Principio di Avogadro
Volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, contengono lo stesso numero di molecole.

Stato di equilibrio
Stato in cui pressione e temperatura del gas sono uguali in ogni punto e costanti nel tempo.

Teoria cinetica dei gas
Modello che spiega le proprietà dei gas con il moto disordinato e gli urti elastici di molecole puntiformi.

Trasformazione isobara
Trasformazione a pressione costante.

Trasformazione isocora
Trasformazione a volume costante.

Trasformazione isoterma
Trasformazione a temperatura costante; per un gas perfetto è un ramo di iperbole nel piano p–V.

Variabili di stato
Le grandezze che descrivono lo stato di equilibrio di un gas: pressione, volume e temperatura.

Velocità quadratica media
La radice quadrata della media dei quadrati delle velocità delle molecole: $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M)}$.

Volume molare
Il volume di una mole di gas: 22,4 L a 0 °C e 1 atm.

Soluzioni

1. B. Pressione, volume e temperatura, con la quantità di gas, determinano lo stato di equilibrio.

2. A. Per la legge di Boyle $p_2 = p_1 V_1 / V_2 = 2p_1$.

3. A. Le proporzionalità $V \propto T$ e $p \propto T$ valgono solo con la temperatura assoluta.

4. B. È la definizione della mole: $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ entità, per qualunque sostanza.

5. D. Lo zero assoluto: tutte le rette dei gas convergono a −273,15 °C.

6. C. $\langle K \rangle = (3/2)\, k_B T$; la velocità media non è proporzionale a T.

7. C. Per il principio di Avogadro il volume molare a 0 °C e 1 atm è lo stesso per tutti i gas (in buona approssimazione): 22,4 L. 44 è la massa molare in grammi.

8. D. Il gas è rarefatto e lontano dalla liquefazione: le molecole sono distanti e quasi non interagiscono.

9. F. La temperatura assoluta passa da 293 K a 313 K: la pressione aumenta solo del 7% circa (313/293 ≈ 1,07). Per raddoppiarla bisognerebbe arrivare a 586 K, cioè 313 °C.

10. V. $\langle K \rangle = (3/2)\, k_B T$ non dipende dalla massa delle molecole; le molecole di idrogeno, più leggere, sono però più veloci.

11. V. È il principio di Avogadro: $N = pV/(k_B T)$ è lo stesso per i due gas.

12. F. v_{qm} è proporzionale a $\sqrt{T}$: raddoppiando T aumenta di $\sqrt{2} \approx 1{,}41$ volte. Per raddoppiarla bisogna quadruplicare T.

13. F. È dovuta agli urti delle molecole su tutte le pareti, ed è la stessa sulle pareti laterali, sul fondo e sul coperchio; il peso del gas è trascurabile.

14. a) $2{,}5 \times 10^{-3}$ m^3; b) $7{,}50 \times 10^{-4}$ m^3; c) $3{,}0 \times 10^5$ Pa; d) 1,5 · 101,325 kPa ≈ 152 kPa; e) 27 + 273,15 ≈ 300 K.

15. Isoterma: $p_2 = p_1 V_1 / V_2 = 120$ kPa · 3,0 L / 1,8 L = $2{,}0 \times 10^2$ kPa.

16. Isobara: $V_2 = V_1 T_2 / T_1 = 2{,}0$ L · 350 K / 300 K ≈ 2,3 L.

17. $n = m/M = 64$ g / 32 g/mol = 2,0 mol; $N = nN_A = 2{,}0$ mol · $6{,}022 \times 10^{23}$ mol$^{-1} \approx 1{,}2 \times 10^{24}$ molecole; $V = 2{,}0$ mol · 22,4 L/mol = 44,8 L ≈ 45 L.

18. Dal grafico: circa 85 kPa a 200 K, 125 kPa a 300 K, 165 kPa a 400 K. I rapporti p/T sono tutti circa 0,42 kPa/K: proporzionalità diretta. Controllo: $p = nRT/V$ = 0,10 mol · 8,31 J/(mol·K) · 300 K / ($2{,}0 \times 10^{-3}$ m^3) ≈ $1{,}25 \times 10^5$ Pa = 125 kPa.

19. $T = 37 + 273 = 310$ K; $\langle K \rangle = (3/2)\, k_B T = 1{,}5 \cdot 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K · 310 K ≈ $6{,}42 \times 10^{-21}$ J.

20. $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M)} = \sqrt{(3 \cdot 8{,}31 \text{ J/(mol·K)} \cdot 300 \text{ K} / 0{,}0040 \text{ kg/mol})} \approx 1{,}37 \times 10^3$ m/s. Rapporto con l'azoto: $\sqrt{(28/4{,}0)} \approx 2{,}6$ (1370 m/s contro 517 m/s).

21. Isocora con pressioni assolute: $p_1 = 2{,}0 + 1{,}0 = 3{,}0$ bar, $T_1 = 280$ K, $T_2 = 320$ K. $p_2 = p_1 T_2 / T_1 = 3{,}0$ bar · 320 K / 280 K ≈ 3,4 bar assoluti; il manometro segna circa 3,4 − 1,0 = 2,4 bar.

22. a) $n = pV/(RT) = 2{,}00 \times 10^7$ Pa · 0,012 m^3 / (8,31 J/(mol·K) · 293 K) ≈ 98,6 mol, circa 99 mol. b) $m = nM$ ≈ 98,6 mol · 0,029 kg/mol ≈ 2,9 kg. c) Isoterma: $V_2 = 12$ L · $2{,}00 \times 10^7$ Pa / $1{,}013 \times 10^5$ Pa ≈ $2{,}4 \times 10^3$ L = 2,4 m^3.

23. Pressione sul fondo: $p_1 = 1{,}013 \times 10^5$ Pa + $1{,}00 \times 10^3 \cdot 9{,}8 \cdot 15$ Pa ≈ $2{,}48 \times 10^5$ Pa. La quantità di gas non cambia, quindi $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$: $V_2 = 1{,}2$ cm^3 · ($2{,}48 \times 10^5 / 1{,}013 \times 10^5$) · (295 K/280 K) ≈ 3,1 cm^3.

24. a) $V = 126$ m^3; $n_1 = pV/(RT_1) = 1{,}013 \times 10^5$ Pa · 126 m^3 / (8,31 J/(mol·K) · 283 K) ≈ $5{,}43 \times 10^3$ mol. b) A p e V costanti, n è inversamente proporzionale a T: $n_2 = n_1 \cdot 283$ K / 293 K. Escono $n_1(1 - 283/293) \approx 0{,}034\, n_1 \approx 1{,}9 \times 10^2$ mol, il 3,4% circa dell'aria iniziale.

25. a) $m = M/N_A = 0{,}040$ kg/mol / $6{,}022 \times 10^{23}$ mol$^{-1} \approx 6{,}64 \times 10^{-26}$ kg. b) $p = \frac{1}{3}\, (N/V)\, m\, v_{qm}^{\,2} = \frac{1}{3} \cdot (2{,}0 \times 10^{22} / 1{,}0 \times 10^{-3}$ m^3) · $6{,}64 \times 10^{-26}$ kg · (430 m/s)$^2 \approx 8{,}2 \times 10^4$

Pa. c) $T = pV/(Nk_B) = 8{,}2 \times 10^4$ Pa · $1{,}0 \times 10^{-3}$ m^3 / ($2{,}0 \times 10^{22} \cdot 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K) ≈ 297 K. Controllo: $T = Mv_{qm}^2/(3R) = 0{,}040 \cdot 430^2 / (3 \cdot 8{,}31)$ K ≈ 297 K.

26. a) Δp della molecola = $-2mv = -2 \cdot 4{,}65 \times 10^{-26}$ kg · 500 m/s = $-4{,}65 \times 10^{-23}$ kg·m/s; la parete riceve $+4{,}65 \times 10^{-23}$ N·s. b) Forza su 1,0 cm^2: $F = pS = 1{,}0 \times 10^5$ Pa · $1{,}0 \times 10^{-4}$ m^2 = 10 N, cioè 10 N·s di impulso ogni secondo. Urti al secondo: 10 N·s / $4{,}65 \times 10^{-23}$ N·s ≈ $2{,}2 \times 10^{23}$. (Un conto indicativo: le molecole vere arrivano con velocità e direzioni diverse.)

27. In cima la pressione atmosferica è minore (circa 80 kPa a 2000 m): la bottiglia chiusa contiene aria a quella pressione. Scendendo, la pressione esterna aumenta fino a circa 101 kPa, mentre la quantità d'aria nella bottiglia non cambia: la bottiglia viene schiacciata finché, per la legge di Boyle (a temperatura circa costante), il volume interno è diminuito quanto basta perché la pressione interna eguagli quella esterna. Nel viaggio inverso, una bottiglia chiusa a valle si gonfierebbe in cima, tesa dalla pressione interna maggiore di quella esterna. (Una differenza di temperatura fra monte e valle cambia poco il risultato.)

28. L'errore è usare i gradi Celsius: la proporzionalità vale con la temperatura assoluta, che passa da 288 K a 303 K e non raddoppia. $p_2/p_1 = 303{,}15/288{,}15 \approx 1{,}052$: la pressione aumenta del 5% circa.

29. $N = pV/(k_B T) = 1{,}013 \times 10^5$ Pa · 5×10^{-4} m^3 / ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K · 310 K) ≈ 1×10^{22} molecole ($1{,}2 \times 10^{22}$). Volume per molecola: $V/N \approx 4 \times 10^{-26}$ m^3; la distanza media è la sua radice cubica, circa $3{,}5 \times 10^{-9}$ m, cioè 3–4 nm, una decina di volte la dimensione di una molecola: il gas è quasi tutto vuoto, come suppone il modello.

30. Traccia: il passo afferma che il moto disordinato dei corpuscoli visibili è causato da urti di particelle invisibili, che li spingono in direzioni sempre diverse. Anticipa due idee della teoria cinetica: la materia è fatta di particelle in moto incessante e disordinato, in tutte le direzioni, e i loro effetti visibili sono il risultato di urti. Come spiegazione della polvere nel raggio di sole non è corretto: quei granelli sono troppo grandi, e si muovono soprattutto per le correnti d'aria. L'effetto immaginato esiste però per particelle molto più piccole: è il moto browniano, che si osserva al microscopio con particelle di circa un micrometro sospese in un liquido fermo (Brown, 1827), in assenza di correnti; la teoria di Einstein (1905) prevede come cresce in media lo spostamento delle particelle nel tempo, e le misure di Perrin la confermarono.