CAPITOLO

14

Le leggi dei gas

«...le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.» «...il numero delle molecole integranti in gas qualsiasi è sempre lo stesso a volume uguale, ossia è sempre proporzionale ai volumi.» — Amedeo Avogadro, Journal de physique (1811); traduzione della redazione

OBIETTIVI

1. Descrivere lo stato di un gas con le variabili di stato e rappresentare nel piano p–V le trasformazioni isoterme, isobare e isocore.
2. Enunciare e applicare la legge di Boyle e le due leggi di Gay-Lussac, anche nella forma con la temperatura assoluta.
3. Spiegare come le leggi dei gas conducano allo zero assoluto e stimarlo da una serie di misure.
4. Usare la mole, la costante di Avogadro e la massa molare per contare le molecole di un gas.
5. Ricavare e applicare l'equazione di stato dei gas perfetti, $pV = nRT = Nk_{\mathrm{B}}T$, anche per calcolare la densità di un gas.
6. Riconoscere i limiti del modello del gas perfetto, calcolare le pressioni parziali di una miscela e confrontare in laboratorio la legge di Boyle con le misure.

INDICE DEL CAPITOLO

14.1 Ripartiamo da temperatura e dilatazione 2
14.2 Lo stato di un gas 2
14.3 La legge di Boyle 4
14.4 Le leggi di Gay-Lussac e lo zero assoluto 9
14.5 La mole e l'equazione di stato dei gas perfetti 14
14.6 Gas reali e miscele di gas 18

Fisica 3 · Parte V · I gas e la teoria cinetica · versione 1.0
Capitolo 14: Le leggi dei gas · pagine 389–414 del volume completo · estratto per lo studio

Una bombola da subacqueo di dodici litri contiene l'aria che in superficie riempirebbe più di duemila litri. Una mongolfiera si alza da terra senza nessun gas speciale, soltanto scaldando aria. Un pallone sonda, salendo nell'atmosfera, si gonfia fino a scoppiare. Sono tre situazioni diverse, ma le governano le stesse poche leggi: quelle che legano la pressione, il volume e la temperatura di un gas.

Fra gli stati della materia il gas è il più semplice da descrivere. Per conoscere lo stato di un campione di gas bastano quattro grandezze, legate da un'unica equazione, l'equazione di stato dei gas perfetti. In questo capitolo la costruirai un passo alla volta, come è stata costruita nella storia: dalla legge di Boyle (1662) alle leggi di Gay-Lussac (1802) e all'ipotesi di Avogadro (1811). Nel prossimo capitolo la teoria cinetica ne darà la spiegazione in termini di molecole in moto.

14.1 Ripartiamo da temperatura e dilatazione

Nel volume dello scorso anno (*Fisica 2*, capitolo 11) hai imparato che la temperatura si misura con un termometro tarato su due punti fissi e che, accanto alla scala Celsius, la fisica usa la scala Kelvin, il cui zero è lo zero assoluto, −273,15 °C. Il passaggio da una scala all'altra è una traslazione, $T = T_C + 273{,}15$; una differenza di temperatura vale lo stesso in kelvin e in gradi Celsius, e non si scrive mai «°K». In questo capitolo T indica sempre la temperatura assoluta, in kelvin, e T_C la temperatura in gradi Celsius.

Hai visto poi che i corpi si dilatano quando la temperatura sale. Il volume di un gas dipende fortemente anche dalla pressione, ma a pressione costante tutti i gas si dilatano in modo molto simile: di circa 1/273 del volume che hanno a 0 °C per ogni grado. Quel numero, così vicino a 273,15, non era una coincidenza, e qui scoprirai perché.

Dal primo volume (*Fisica 1*, capitoli 12 e 13) ti servono la pressione, $p = F/S$, misurata in pascal (1 Pa = 1 N/m^2), la pressione atmosferica normale, 1 atm = 101 325 Pa, e la distinzione fra pressione assoluta e pressione relativa, quella che indicano i manometri: la differenza fra la pressione del gas e quella atmosferica. Nei problemi sott'acqua userai la legge di Stevino, $p = p_0 + dgh$.

14.2 Lo stato di un gas

14.2.1 Le variabili di stato

Un solido ha forma e volume propri, un liquido ha almeno un volume proprio; un gas no: occupa tutto il recipiente che lo contiene, e il suo volume è il volume del recipiente. Per questo un gas si descrive bene con poche grandezze che riguardano il campione nel suo insieme, senza seguire le singole molecole: la pressione p che il gas esercita sulle pareti; il volume V, che si mi-

sura in metri cubi o, più comodamente, in litri (1 L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3); la temperatura assoluta T; la quantità di gas, che per ora puoi pensare come la sua massa e che più avanti esprimeremo con il numero di moli n. Sono le **variabili di stato** del gas.

Le variabili di stato hanno un valore ben definito soltanto se il gas si trova in uno **stato di equilibrio**: pressione e temperatura sono le stesse in ogni punto del campione e non cambiano nel tempo. Subito dopo che hai gonfiato una gomma da bicicletta, l'aria vicino alla valvola è più calda di quella lontana, e parlare della «temperatura dell'aria nella gomma» non ha un senso preciso; dopo qualche minuto la temperatura si è uniformata e il gas è in equilibrio. In questo capitolo considereremo sempre gas in equilibrio, e trascureremo la piccola differenza di pressione dovuta al peso del gas stesso, che diventa apprezzabile solo su dislivelli di decine di metri.

14.2.2 Il piano *p*–*V*

Le variabili di stato non sono indipendenti. Se fissi la quantità di gas e scegli il volume e la temperatura, la pressione non si può più scegliere: è determinata. La relazione che le lega si chiama equazione di stato, e scriverla è lo scopo di questo capitolo. Intanto ne segue una conseguenza utile: per una quantità fissata di gas bastano due variabili per individuare uno stato. Si usa allora il **piano *p*–*V***, detto anche piano di Clapeyron, con il volume in ascissa e la pressione in ordinata: ogni stato di equilibrio è un punto del piano, e la sua temperatura è determinata dalla posizione del punto.

14.2.3 Le trasformazioni

Una **trasformazione** è il passaggio di un gas da uno stato di equilibrio a un altro. Se avviene abbastanza lentamente, il gas attraversa una successione di stati di equilibrio e la trasformazione si rappresenta con una linea nel piano p–V. Tre trasformazioni sono particolarmente semplici, perché una delle variabili resta costante:

- una **trasformazione isoterma** avviene a temperatura costante: per esempio, l'aria di una siringa chiusa compressa lentamente mentre la siringa è immersa in una bacinella d'acqua, che ne mantiene costante la temperatura;
- una **trasformazione isobara** avviene a pressione costante: il gas in un cilindro chiuso da un pistone libero di scorrere, scaldato lentamente, si espande spingendo il pistone, ma la sua pressione resta quella che equilibra il peso del pistone e la pressione atmosferica;
- una **trasformazione isocora** avviene a volume costante: l'aria di una bottiglia di vetro ben tappata, lasciata al sole, si scalda e la sua pressione aumenta, mentre il volume resta quello della bottiglia.

Nel piano p–V un'isobara è un segmento orizzontale e un'isocora un segmento verticale; un'isoterma, come vedrai fra poco, è un ramo di iperbole (Figura 14.1). In questo volume le trasfor-

mazioni ci interessano solo come cambiamenti di stato: il lavoro e il calore scambiati in queste trasformazioni sono l'oggetto del volume del quarto anno.

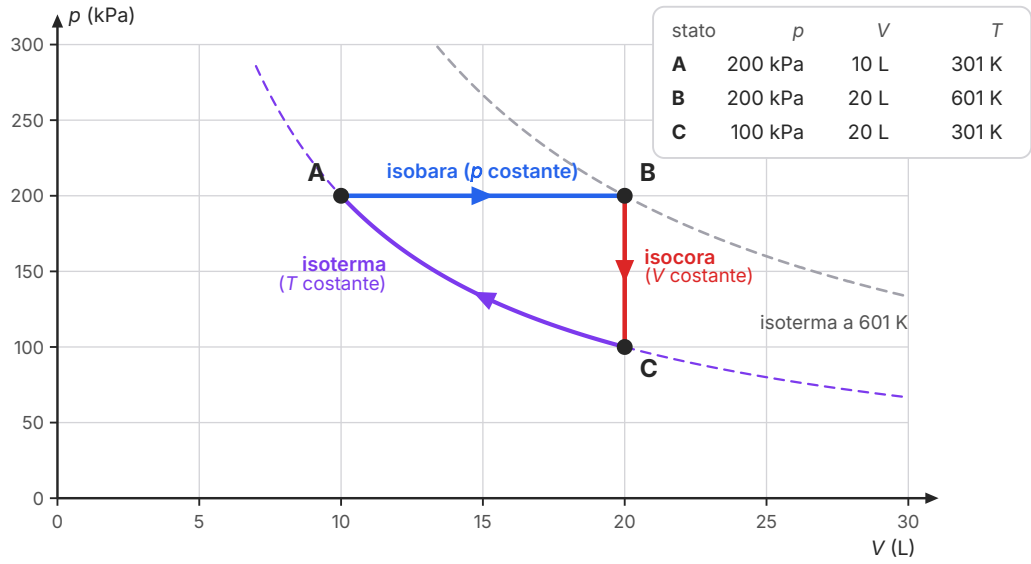

Figura 14.1 Tre trasformazioni di 0,800 mol di gas perfetto nel piano p–V. A → B: isobara a 200 kPa; B → C: isocora a 20 L; C → A: isoterma a 301 K, un ramo di iperbole (tratteggiato il suo prolungamento). In grigio l'isoterma a 601 K, che passa per B. Le temperature degli stati sono calcolate con l'equazione di stato $pV = nRT$.

14.3 La legge di Boyle

14.3.1 Comprimere un gas a temperatura costante

Chiudi con un dito l'estremità di una siringa piena d'aria e spingi lo stantuffo: più il volume diminuisce, più forte devi spingere, e se lasci andare lo stantuffo torna indietro. L'aria si comporta come una molla, e la sua «elasticità» fu il tema delle prime ricerche quantitative sui gas, nel Seicento. Per trasformare l'osservazione in una legge bisogna misurare la pressione dell'aria in funzione del volume tenendo costanti la temperatura e la quantità di gas: la siringa non deve perdere aria, e la compressione deve essere abbastanza lenta, o la siringa immersa in acqua, perché la temperatura del gas non cambi.

Le misure danno un risultato semplice: se il volume si dimezza, la pressione raddoppia; se il volume si riduce a un terzo, la pressione triplica. Pressione e volume sono inversamente proporzionali, cioè il loro prodotto resta costante. È la **legge di Boyle**, enunciata dal fisico e chimico anglo-irlandese Robert Boyle nel 1662 e ritrovata in modo indipendente, pochi anni dopo,

dal francese Edme Mariotte; per questo in Italia si chiama spesso anche legge di Boyle-Mariotte:

$$pV = \text{costante (a } T \text{ costante, per una quantità fissata di gas)}$$

In una trasformazione isoterma fra uno stato 1 e uno stato 2 si scrive allora

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

Per usare questa forma non serve conoscere la costante: basta che il gas sia lo stesso, nella stessa quantità e alla stessa temperatura. Pressioni e volumi si possono esprimere in qualunque unità, purché la stessa nei due membri. Nota anche che il prodotto pV si misura in $\text{Pa}\cdot\text{m}^3 = (\text{N/m}^2)\cdot\text{m}^3 = \text{N}\cdot\text{m} = \text{J}$: ha le dimensioni di un'energia. Non è un caso, e nel prossimo capitolo scoprirai di quale energia si tratta.

14.3.2 Le isoterme

Il grafico di p in funzione di V a temperatura costante si chiama isoterma. Poiché $p = \text{costante}/V$, è un ramo di iperbole equilatera, la curva $y = k/x$ che studi quest'anno in matematica, nel primo quadrante. Quando il volume diventa molto grande la pressione si avvicina a zero; quando il volume diventa molto piccolo la pressione cresce senza limite. La costante non è la stessa per tutte le isoterme: a parità di volume, lo stesso gas più caldo ha una pressione maggiore, e le sue isoterme si allontanano dagli assi quando la temperatura cresce (Figura 14.2).

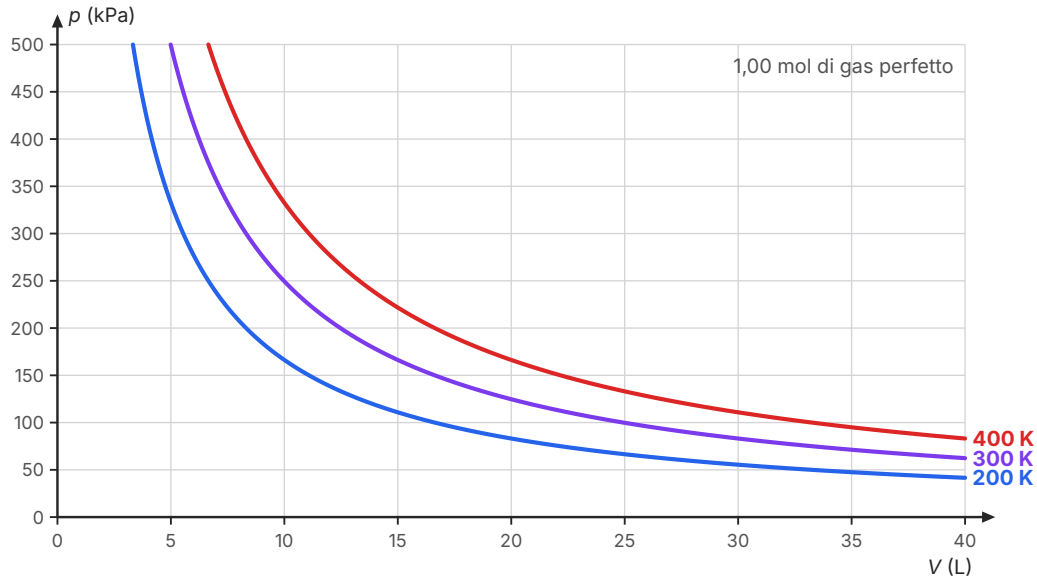

Figura 14.2 Isoterme di 1,00 mol di gas perfetto a 200 K, 300 K e 400 K, calcolate con $p = nRT/V$. Ognuna è un ramo di iperbole equilatera; più alta è la temperatura, più la curva è lontana dagli assi.

C'è un modo più sicuro di verificare la legge di Boyle che riconoscere a occhio un'iperbole: riportare p in funzione di $1/V$. Se pV è costante, p è direttamente proporzionale a $1/V$, e i punti devono allinearsi su una retta che passa per l'origine. È la tecnica di linearizzazione che hai usato nel primo volume per le leggi di proporzionalità inversa; la applicherai nel laboratorio di questo capitolo.

14.3.3 Sott'acqua, nel pallone, nella pompa

Un subacqueo che scende in mare sente la pressione crescere di circa 1 atm ogni 10 m. L'aria nella maschera e nei polmoni viene compressa, e l'erogatore gli fornisce aria alla stessa pressione dell'acqua che lo circonda, così che i polmoni mantengano il loro volume. In risalita succede il contrario: l'aria si espande. È la ragione della prima regola dell'immersione con le bombole: in risalita non si trattiene mai il respiro.

ESEMPIO SVOLTO

Una bolla che sale

Problema. Un subacqueo a 20,0 m di profondità in mare espira una bolla d'aria di 2,0 cm^3. a) Qual è la pressione alla sua profondità? b) Quale volume ha la bolla quando arriva in superficie? c) Se il subacqueo risalisse trattenendo nei polmoni 6,0 L d'aria, quale volume tenderebbe ad assumere quell'aria in superficie? Supponi che la temperatura dell'acqua sia la stessa a tutte le profondità; $d_{mare} = 1025\ kg/m^3$, $p_{atm} = 1{,}013 \times 10^5$ Pa.

Soluzione. a) Per la legge di Stevino $p = p_{atm} + dgh = 1{,}013 \times 10^5\ Pa + 1025\ kg/m^3 \times 9{,}8\ m/s^2 \times 20{,}0\ m = 1{,}013 \times 10^5\ Pa + 2{,}009 \times 10^5\ Pa = 3{,}02 \times 10^5$ Pa, circa 3 atm.

b) L'aria della bolla è una quantità fissata di gas, e la temperatura non cambia: vale la legge di Boyle. $V_2 = V_1 p_1/p_2 = 2{,}0\ cm^3 \times (3{,}02 \times 10^5\ Pa)/(1{,}013 \times 10^5\ Pa) = 2{,}0\ cm^3 \times 2{,}98 = 6{,}0\ cm^3$. Il volume quasi triplica.

c) Il rapporto fra le pressioni è lo stesso: $V_2 = 6{,}0\ L \times 2{,}98 = 18$ L. È circa il triplo della capacità polmonare di un adulto: i polmoni non possono dilatarsi tanto, e trattenere il respiro durante una risalita può lacerarli. Per questo, in risalita, si espira con continuità.

Commento. Nella legge di Boyle conta solo il rapporto fra le pressioni, ed è lo stesso per la bolla e per i polmoni. I primi 10 m sotto la superficie sono i più delicati: lì la pressione passa da 2 atm a 1 atm e i volumi raddoppiano, mentre fra 30 m e 20 m aumentano solo di un terzo.

Anche una pompa da bicicletta funziona per compressione. Quando spingi il pistone l'aria del cilindro viene compressa e la sua pressione cresce; finché resta inferiore a quella della camera d'aria la valvola rimane chiusa, e l'aria entra nella gomma solo quando la pressione nel cilindro la supera. Se la pressione assoluta nella gomma è $4{,}0 \times 10^5$ Pa, l'aria del cilindro, che parte da $1{,}0 \times 10^5$ Pa, entra solo quando il suo volume si è ridotto a un quarto: tre quarti della corsa servono soltanto a comprimerla. Per questo, con la gomma già dura, il primo tratto della spinta sembra «a vuoto». (Il conto vale a temperatura costante; in realtà l'aria compressa in fretta si scalda, e lo senti toccando la pompa.)

ERRORE FREQUENTE

Pressione assoluta o pressione del manometro?

Il manometro di un distributore indica 2,0 bar. Quale pressione va messa nella legge di Boyle? Non 2,0 bar: il manometro misura la **pressione relativa**, cioè di quanto la pressione nella gomma supera quella atmosferica. La pressione assoluta è circa 2,0 bar + 1,0 bar = 3,0 bar. Le leggi dei gas valgono solo per la pressione assoluta: una gomma a terra, in cui il manometro segna zero, contiene ancora aria, a pressione atmosferica.

Un esempio mostra quanto conta. Un pallone da calcio di 5,0 L è gonfiato alla pressione relativa di 0,80 bar. Che volume occuperebbe la sua aria a pressione atmosferica (1,013 bar), alla stessa temperatura? Con la pressione assoluta: V = 5,0 L × (0,80 + 1,013) bar/1,013 bar = 8,9 L. Con la pressione relativa, per sbaglio, si otterrebbe 5,0 L × 0,80/1,013 = 3,9 L: meno del volume del pallone stesso, un risultato assurdo.

APPROFONDIMENTO

Boyle e la «molla dell'aria»

Quando Boyle cominciò i suoi esperimenti, l'esperienza di Torricelli (*Fisica 1*, capitolo 13) aveva mostrato che l'aria ha un peso e che può sostenere una colonna di mercurio alta circa 76 cm. Con una pompa pneumatica costruita insieme al giovane Robert Hooke, Boyle studiò che cosa accade all'aria quando la si rarefà, e descrisse i risultati in un libro sulla «molla dell'aria» (in inglese *spring of the air*), cioè sulla tendenza dell'aria compressa a espandersi.

Il gesuita Franciscus Linus obiettò che l'aria non poteva avere tanta forza. Per rispondergli, nella seconda edizione del libro, del 1662, Boyle descrisse un esperimento con un lungo tubo di vetro piegato a forma di J e chiuso all'estremità del ramo corto (Figura 14.3). Versando mercurio nel ramo lungo intrappolava una colonna d'aria nel ramo corto, con i due livelli del mercurio alla stessa altezza: l'aria era a pressione atmosferica. Poi aggiungeva mercurio un poco alla volta, misurando la lunghezza della colonna d'aria, proporzionale al suo volume perché il tubo ha sezione costante, e il dislivello fra i due rami. Quando la colonna d'aria si era ridotta alla metà, il mercurio nel ramo aperto stava circa 76 cm più in alto che nell'altro: la pressione dell'aria intrappolata era quella atmosferica più quella di una colonna barometrica, cioè il doppio.

Boyle riportò le sue misure in una tabella, accanto ai valori che la pressione avrebbe dovuto avere secondo l'ipotesi di una proporzionalità inversa fra pressione e volume, e le due colonne erano in buon accordo. Boyle stesso attribuì quell'ipotesi a Richard Towneley, che con il medico Henry Power aveva fatto misure sull'aria e ne aveva discusso con lui. La legge nacque dunque da un confronto fra una previsione e una misura: lo stesso confronto che farai nel laboratorio di questo capitolo.

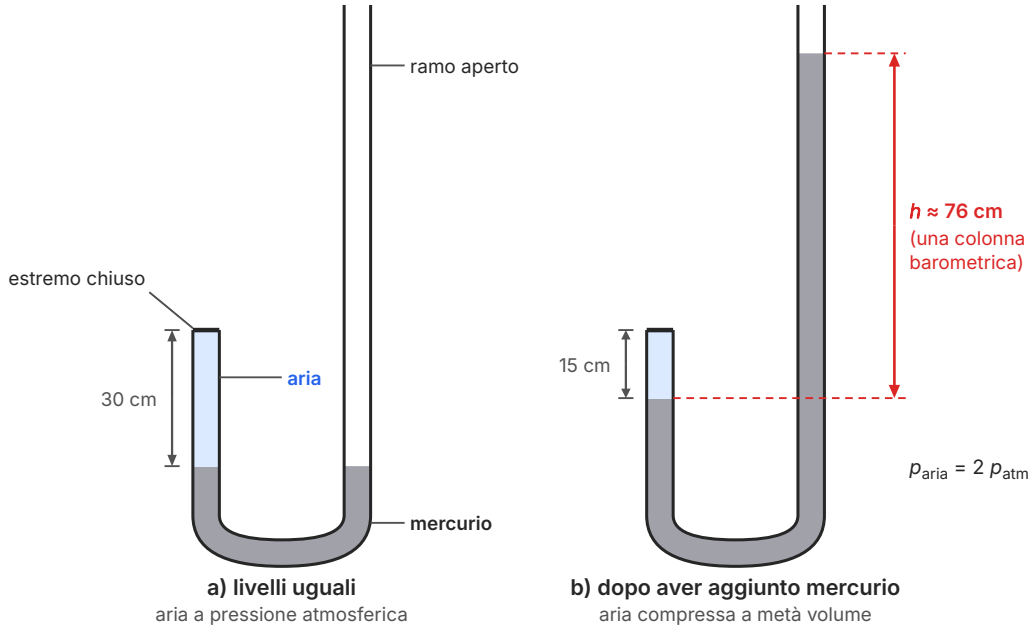

Figura 14.3 Schema dell'esperimento di Boyle con il tubo a J (scala verticale rispettata, larghezze non in scala). a) L'aria è intrappolata nel ramo chiuso a pressione atmosferica, con i livelli del mercurio uguali. b) Aggiungendo mercurio nel ramo aperto, la colonna d'aria si dimezza quando il dislivello è di circa 76 cm: la pressione dell'aria è raddoppiata.

14.4 Le leggi di Gay-Lussac e lo zero assoluto

14.4.1 Scaldare un gas a pressione costante

Prendi un tubo di vetro sottile, chiuso a un'estremità, con una goccia d'olio che separa l'aria interna da quella esterna e che può scorrere senza attrito apprezzabile. Con il tubo orizzontale, la pressione dell'aria intrappolata resta quella atmosferica qualunque sia la posizione della goccia. Immergi il tubo in bagni d'acqua a temperature diverse, aspetta l'equilibrio e ricava il volume dell'aria dalla posizione della goccia: troverai che il volume cresce linearmente con la temperatura Celsius. Ripetendo la misura con gas diversi e quantità diverse si trova sempre una retta e, fatto notevole, la variazione relativa del volume per ogni grado è la stessa per tutti i gas.

È la **prima legge di Gay-Lussac**: a pressione costante, il volume di una quantità fissata di gas varia con la temperatura Celsius secondo la legge

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

dove V_0 è il volume del gas a 0 °C, alla stessa pressione. Il coefficiente $1/(273{,}15\ °C) \approx 3{,}661 \times 10^{-3}\ °C^{-1}$ è il valore preciso del «circa 1/273 per grado» del volume dello scorso anno: ogni grado in più fa crescere il volume di 1/273,15 del volume a 0 °C, per qualunque gas. In molti paesi questa legge si chiama legge di Charles; nei testi italiani porta il nome di Gay-Lussac, che la pubblicò nel 1802.

14.4.2 Scaldare un gas a volume costante

Se invece il gas è chiuso in un recipiente rigido, per esempio un pallone di vetro collegato a un manometro, scaldandolo cresce la pressione. Anche questa crescita è lineare nella temperatura Celsius, con lo stesso coefficiente per tutti i gas. È la **seconda legge di Gay-Lussac**:

$$p = p_0 \left(1 + \frac{T_C}{273{,}15\ °C}\right) \text{ (a } V \text{ costante)}$$

dove p_0 è la pressione a 0 °C. Il coefficiente è lo stesso della prima legge, e non per caso: le due leggi, insieme a quella di Boyle, discendono da un'unica equazione di stato, come vedrai fra poco. Le leggi di Gay-Lussac valgono tanto meglio quanto più il gas è rarefatto e lontano dalla temperatura alla quale si condensa.

14.4.3 Lo zero assoluto

Nella Figura 14.4 i volumi di tre campioni di gas diversi sono riportati in funzione della temperatura Celsius, a pressione costante. Le rette hanno pendenze diverse, perché i volumi a 0 °C sono diversi, ma prolungate verso le basse temperature incontrano l'asse delle ascisse tutte nello stesso punto: $V = 0$ per $T_C = -273{,}15$ °C. Lo stesso accade per le rette pressione–temperatura a volume costante. È la temperatura che hai incontrato l'anno scorso come zero assoluto: le leggi dei gas ne danno una prima definizione operativa.

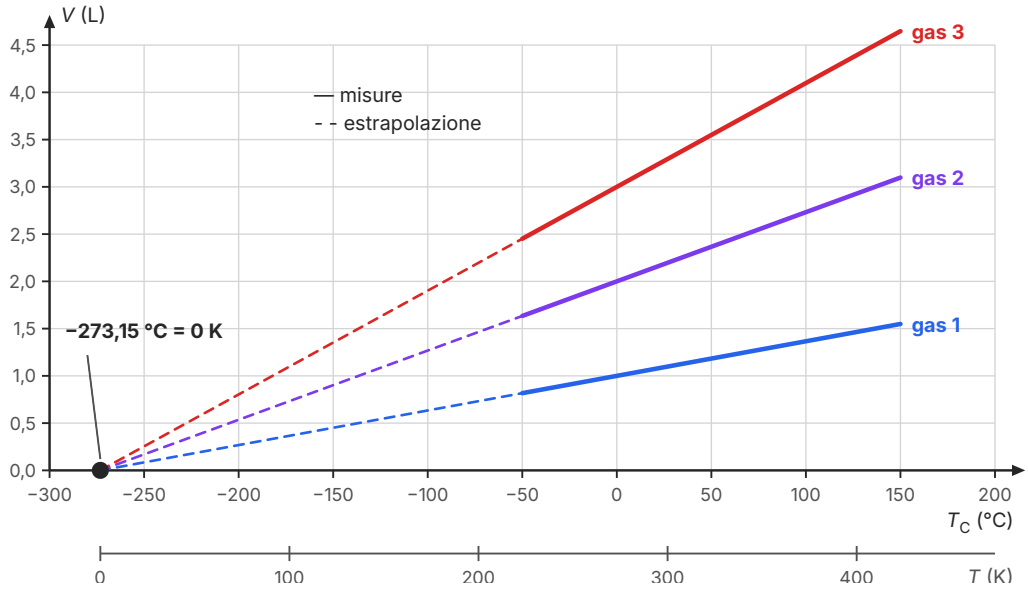

Figura 14.4 Volume in funzione della temperatura Celsius per tre campioni di gas a pressione costante (rette calcolate con la prima legge di Gay-Lussac, V_0 = 1,0 L, 2,0 L e 3,0 L). Le linee continue coprono un intervallo in cui si può misurare; i prolungamenti tratteggiati si incontrano a −273,15 °C, cioè a 0 K (scala in basso).

Attenzione al significato di quel prolungamento. Nessun gas arriva davvero a volume nullo: molto prima, raffreddandosi, ogni gas si condensa in liquido e le leggi dei gas smettono di valere (l'azoto, per esempio, a pressione atmosferica diventa liquido a circa −196 °C). Le rette tratteggiate sono un'estrapolazione: dicono a quale temperatura si annullerebbe il volume di un gas che continuasse a seguire la legge. Che questa temperatura sia la stessa per tutti i gas suggerisce che lo zero assoluto sia una proprietà della temperatura stessa, non di un gas particolare: è la temperatura più bassa possibile, e nel prossimo capitolo ne scoprirai il significato microscopico.

14.4.4 Le leggi con la temperatura assoluta

Le leggi di Gay-Lussac diventano molto più semplici se si usa la temperatura assoluta. Il passaggio è svolto nell'esempio che segue; il risultato è che, a pressione costante, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta, e a volume costante lo è la pressione:

$$\frac{V}{T} = \text{costante (a } p \text{ costante)} \quad \frac{p}{T} = \text{costante (a } V \text{ costante)}$$

Per due stati di un'isobara si scrive quindi $V_1/T_1 = V_2/T_2$, per due stati di un'isocora $p_1/T_1 = p_2/T_2$. Raddoppiare la temperatura assoluta, a pressione costante, raddoppia il volume; nel piano che

ha in ascissa la temperatura in kelvin, la prima legge è una retta per l'origine.

ESEMPIO SVOLTO

Dalla temperatura Celsius alla temperatura assoluta

Obiettivo. Riscrivere la prima legge di Gay-Lussac, $V = V_0(1 + T_C/273{,}15\ °C)$, usando la temperatura assoluta.

Passo 1: denominatore comune. Scriviamo 1 come (273,15 °C)/(273,15 °C): $V = V_0\ (273{,}15\ °C + T_C)/(273{,}15\ °C)$.

Passo 2: riconoscere le temperature assolute. Il numeratore, espresso in kelvin, è la temperatura assoluta del gas, $T = T_C + 273{,}15$; il denominatore è la temperatura assoluta di 0 °C, $T_0 = 273{,}15$ K. Dunque $V = V_0T/T_0$.

Passo 3: separare le variabili. Dividendo per T: $V/T = V_0/T_0$. Il secondo membro dipende solo dallo stato a 0 °C, che è fissato: V/T ha lo stesso valore in tutti gli stati dell'isobara.

Passo 4: la seconda legge. Con gli stessi passaggi $p = p_0T/T_0$, cioè $p/T = p_0/T_0$ a volume costante.

Controllo. Per $T = T_0$ si ritrova $V = V_0$; per $T = 0$ K si ottiene $V = 0$, il punto d'incontro delle rette della Figura 14.4.

ERRORE FREQUENTE

Le temperature Celsius nelle leggi dei gas

Un gas a pressione costante passa da 20 °C a 40 °C. «La temperatura raddoppia, quindi raddoppia il volume»: sbagliato. Le proporzionalità V/T = costante e p/T = costante valgono solo con la temperatura assoluta. In kelvin la temperatura passa da 293,15 K a 313,15 K, cioè cresce di un fattore 1,068: il volume aumenta di meno del 7%. Con le temperature Celsius si arriva perfino a risultati senza senso: un gas raffreddato da 10 °C a −10 °C avrebbe un volume negativo.

Regola pratica: in ogni rapporto o prodotto che contiene una temperatura, converti prima in kelvin. Solo nelle differenze di temperatura, e nella forma $V_0(1 + T_C/273{,}15\ °C)$, che è costruita apposta per i gradi Celsius, puoi usare T_C.

ESEMPIO SVOLTO

Stimare lo zero assoluto da una serie di misure

Problema. Un pallone di vetro rigido pieno d'aria, collegato a un sensore di pressione, viene immerso in bagni d'acqua a temperature diverse. La Tabella 14.1 riporta le misure (incertezze: 0,2 kPa sulla pressione, 0,5 °C sulla temperatura). Verifica che p varia linearmente con T_C e stima la temperatura alla quale la pressione si annullerebbe.

Tabella 14.1 Pressione dell'aria in un pallone di vetro rigido a diverse temperature (dati tipici).

T_C (°C)	5,0	20,0	35,0	50,0	65,0	80,0
p (kPa)	96,8	101,8	107,4	112,3	117,7	122,7

Soluzione. Le temperature sono equidistanti, quindi basta guardare le differenze di pressione fra misure successive: 5,0; 5,6; 4,9; 5,4; 5,0 kPa. Sono uguali entro le incertezze (ciascuna differenza è incerta di circa 0,4 kPa): i punti stanno su una retta. La retta di miglior accordo, calcolata con un foglio di calcolo, ha pendenza a = (0,347 ± 0,003) kPa/°C e intercetta b = (95,0 ± 0,1) kPa, che è la pressione a 0 °C.

La pressione si annullerebbe per $T_C = -b/a = -(95{,}0\ \text{kPa})/(0{,}347\ \text{kPa/°C}) = -274$ °C. Sommando le incertezze relative, 0,1/95,0 ≈ 0,1% e 0,003/0,347 ≈ 0,9%, il risultato è incerto dell'1% circa, cioè di 3 °C: T_C = (−274 ± 3) °C.

Confronto. Il valore −273,15 °C cade nell'intervallo da −277 °C a −271 °C: la stima è compatibile con lo zero assoluto. Un controllo con le temperature assolute: p/T vale 96,8 kPa/278,15 K = 0,348 kPa/K alla prima misura e 122,7 kPa/353,15 K = 0,347 kPa/K all'ultima, costante entro le incertezze.

Commento. Le misure coprono 75 °C e il risultato sta a più di 270 °C di distanza: l'estrapolazione amplifica le incertezze. Per questo servono misure precise e un intervallo di temperature il più ampio possibile.

APPROFONDIMENTO

Gay-Lussac, Charles e il numero 273

Nel 1802 Joseph Louis Gay-Lussac pubblicò misure accurate della dilatazione dell'aria e di diversi altri gas e vapori, e mostrò che fra la temperatura del ghiaccio fondente e quella dell'acqua bollente tutti aumentano di volume della stessa frazione. Nel suo lavoro ricordava che Jacques Charles aveva notato lo stesso comportamento anni prima, senza pubblicare i risultati.

Il valore trovato da Gay-Lussac per l'aumento fra 0 °C e 100 °C era 0,375 del volume iniziale, cioè 1/266,7 per grado. Misure più precise, fatte nel corso dell'Ottocento (fra le altre quelle del francese Henri Victor Regnault), lo corressero a circa 0,366, cioè 1/273 per grado: il numero che lo scorso anno ti è stato presentato come un dato di osservazione. Da quel numero nacque l'idea di una scala di temperatura con lo zero a circa −273 °C. Per un gas rarefatto la pressione a volume costante è proporzionale alla temperatura assoluta, e il termometro a gas a volume costante, che misura la temperatura attraverso una pressione, è diventato uno strumento di riferimento della termometria.

14.5 La mole e l'equazione di stato dei gas perfetti

14.5.1 Contare le molecole: la mole

Le leggi di Boyle e di Gay-Lussac valgono «per una quantità fissata di gas». Per scrivere un'unica legge che valga per qualunque quantità bisogna decidere come misurarla. La massa non è la scelta migliore: un grammo di idrogeno e un grammo di ossigeno, alla stessa temperatura e nello stesso recipiente, hanno pressioni molto diverse. Conta invece il numero di molecole, e per contarle si usa l'unità che hai incontrato in *Scienze 1*: la mole.

Dal 2019 la **mole** (simbolo mol), unità della quantità di sostanza nel Sistema Internazionale, è definita come la quantità di sostanza che contiene esattamente $6{,}02214076 \times 10^{23}$ entità elementari (atomi, molecole, ioni...). Il numero di entità per mole è la **costante di Avogadro**, $N_A = 6{,}02214076 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$, esatta; negli esercizi useremo $6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$. Un campione che contiene N molecole contiene $n = N/N_A$ moli.

La **massa molare** M_{mol} di una sostanza è la massa di una mole: 32,00 g/mol per l'ossigeno O_2, 28,01 g/mol per l'azoto N_2, 4,003 g/mol per l'elio (Tabella A.6 dell'appendice). Un campione di massa m_{tot} contiene $n = m_{tot}/M_{mol}$ moli, e la massa di una molecola è $m = M_{mol}/N_A$: per l'ossigeno, $m = (32{,}00 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})/(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 5{,}32 \times 10^{-26}$ kg. Nelle formule la massa molare va espressa in kg/mol: 32,00 g/mol = $32{,}00 \times 10^{-3}$ kg/mol.

14.5.2 Il principio di Avogadro

Nel 1811 il fisico torinese Amedeo Avogadro propose un'ipotesi audace per spiegare perché i gas si combinano fra loro in rapporti di volume semplici, come avevano mostrato le misure dello stesso Gay-Lussac: volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, contengono lo stesso numero di molecole. È il **principio di Avogadro**, che leggi nelle parole originali in apertura di questo capitolo. L'ipotesi fu a lungo trascurata, finché a metà Ottocento Stanislao Cannizzaro ne mostrò l'importanza per la chimica; nel prossimo capitolo la teoria cinetica ne darà la ragione.

Ne segue che una mole di qualunque gas, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, occupa lo stesso volume, il **volume molare**. A 0 °C e 1 atm (le cosiddette condizioni normali) vale 22,41 L; a 20 °C e 1 atm vale 24,1 L. Il valore 22,41 L vale solo in quelle condizioni: a un'altra temperatura o pressione va ricalcolato con le leggi dei gas.

14.5.3 L'equazione di stato

Ora possiamo mettere insieme tutto. Ciascuna delle tre leggi trovate finora riguarda due variabili, con la terza costante. Per collegare due stati qualsiasi di una quantità fissata di gas, 1 (p_1, V_1, T_1) e 2 (p_2, V_2, T_2), immagina di passare dall'uno all'altro in due tappe: prima un'isoterma alla temperatura T_1, fino a uno stato intermedio che ha già la pressione finale p_2; poi un'isobara alla pressione p_2, fino alla temperatura T_2. Nell'isoterma, per la legge di Boyle, il volume intermedio è $V^* = p_1V_1/p_2$. Nell'isobara, per la prima legge di Gay-Lussac, $V_2/T_2 = V^*/T_1$. Sostituendo V^* si ottiene $V_2/T_2 = p_1V_1/(p_2T_1)$, cioè

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Il rapporto pV/T ha lo stesso valore in tutti gli stati di una quantità fissata di gas. È la forma combinata delle leggi dei gas, e le contiene tutte come casi particolari: con T, p o V costante si ritrovano la legge di Boyle e le due leggi di Gay-Lussac.

Da che cosa dipende la costante? Se raddoppi la quantità di gas tenendo fissi p e T, il volume raddoppia: dunque pV/T è proporzionale al numero di moli, $pV/T = nR$. La costante di proporzionalità R è la stessa per tutti i gas, ed è qui che interviene il principio di Avogadro: una mole di qualsiasi gas a 0 °C e 1 atm occupa lo stesso volume. Con il valore più preciso del volume molare, 22,414 L,

$$R = \frac{p_0V_m}{T_0} = \frac{(101\,325\ \text{Pa})(22{,}414 \times 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{mol})}{273{,}15\ \text{K}} = 8{,}314\ \text{J/(mol·K)}$$

R è la **costante dei gas**. In chimica si usa spesso anche il valore 0,0821 L·atm/(mol·K), comodo quando i volumi sono in litri e le pressioni in atmosfere. Si arriva così all'**equazione di stato dei gas perfetti**:

$$pV = nRT$$

Un **gas perfetto**, o ideale, è un gas che obbedisce esattamente a questa equazione in ogni stato. È un modello: i gas reali la seguono tanto meglio quanto più sono rarefatti, come vedrai nell'ultimo paragrafo. Usandola ricorda le unità: p in pascal, V in metri cubi, T in kelvin e n in moli; allora nRT è in joule, come pV.

14.5.4 La forma molecolare

Scrivendo $n = N/N_A$, l'equazione di stato diventa $pV = N(R/N_A)T$. Il rapporto fra le due costanti è la **costante di Boltzmann**, $k_B = R/N_A = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K; dal 2019 il suo valore è fissato esattamente, $1{,}380649 \times 10^{-23}$ J/K. Si ottiene

$$pV = Nk_BT$$

È la stessa legge, con le molecole al posto delle moli: k_B è la costante dei gas «per una molecola», e questa forma sarà il punto di partenza della teoria cinetica, nel prossimo capitolo. Per avere un'idea dei numeri, in un litro d'aria a 20 °C e 1 atm ci sono $N = pV/(k_BT) = (1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa})(1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)/(1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K} \times 293\ \text{K}) = 2{,}5 \times 10^{22}$ molecole.

14.5.5 La densità di un gas

Dall'equazione di stato si ricava anche la densità. Un campione di n moli ha massa nM_{mol}, quindi $d = nM_{mol}/V$, e con $n/V = p/(RT)$:

$$d = \frac{pM_{mol}}{RT}$$

A pressione fissata la densità di un gas è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta; a temperatura fissata è proporzionale alla pressione. Per l'aria secca ($M_{mol} = 28{,}96$ g/mol) a 20 °C e 1 atm: $d = (101\,325\ \text{Pa})(28{,}96 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 293{,}15\ \text{K}) = 1{,}20\ \text{kg/m}^3$, il valore della Tabella A.5. Un gas di massa molare minore, come l'elio, è meno denso dell'aria alla stessa pressione e temperatura: per questo un palloncino pieno di elio sale.

ESEMPIO SVOLTO

La bombola del subacqueo

Problema. Una bombola da 12,0 L contiene aria alla pressione assoluta di 200 bar ($2{,}00 \times 10^7$ Pa), a 20 °C. a) Quante moli e quanti kilogrammi d'aria contiene? b) Quale volume occuperebbe quell'aria in superficie, a $1{,}013 \times 10^5$ Pa e 20 °C? c) In superficie un subacqueo respira 20 L d'aria al minuto, volume misurato alla pressione a cui respira. A 20 m di profondità l'erogatore gli fornisce aria a $3{,}02 \times 10^5$ Pa (come nell'esempio della bolla) e il subacqueo respira lo stesso volume al minuto: per quanto tempo gli basta la bombola? d) Dimenticata al sole, la bombola si scalda a 45 °C: quale pressione raggiunge?

Soluzione. a) Il gas nella bombola è in equilibrio e si comporta, con buona approssimazione, come un gas perfetto: $n = pV/(RT) = (2{,}00 \times 10^7\ \text{Pa})(12{,}0 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 293{,}15\ \text{K}) = 98{,}5$ mol. La massa è $nM_{\text{mol}} = 98{,}5\ \text{mol} \times 28{,}96 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol} = 2{,}85$ kg.

b) Stessa quantità di gas alla stessa temperatura: legge di Boyle. $V = 12{,}0\ \text{L} \times (2{,}00 \times 10^7\ \text{Pa})/(1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa}) = 2{,}37 \times 10^3\ \text{L} = 2{,}37\ \text{m}^3$, l'aria di un cubo alto più di un metro e trenta.

c) A 20 m, alla pressione di respirazione, l'aria della bombola occupa $V = 12{,}0\ \text{L} \times (2{,}00 \times 10^7\ \text{Pa})/(3{,}02 \times 10^5\ \text{Pa}) = 795$ L, a temperatura costante. A 20 L al minuto basta per (795 L)/(20 L/min) ≈ 40 min, contro (2370 L)/(20 L/min) ≈ 118 min in superficie: tre volte meno, perché ogni respiro in profondità contiene tre volte più molecole. (Il conto trascura l'aria che resta comunque nella bombola e la riserva con cui si deve risalire.)

d) Volume costante: seconda legge di Gay-Lussac con le temperature assolute. $p_2 = p_1T_2/T_1 = 200\ \text{bar} \times 318{,}15\ \text{K}/293{,}15\ \text{K} = 217$ bar. Un riscaldamento di 25 °C fa crescere la pressione dell'8,5%: per questo le bombole non si lasciano al sole.

COLLEGAMENTI

Perché sale una mongolfiera

Una mongolfiera non contiene un gas più leggero dell'aria: contiene aria, ma più calda. L'involucro è aperto in basso, quindi l'aria interna ha la stessa pressione di quella esterna, e a pari pressione la densità è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta.

Prendiamo un involucro di 2500 m^3, aria esterna a 15 °C e aria interna a 100 °C, alla pressione di 1 atm. Con $d = pM_{\text{mol}}/(RT)$ si ottiene $d_{\text{est}} = 1{,}225\ \text{kg/m}^3$ e $d_{\text{int}} = 0{,}946\ \text{kg/m}^3$. La spinta di Archimede (*Fisica 1*, capitolo 14) vale $d_{\text{est}}Vg$, il peso dell'aria calda $d_{\text{int}}Vg$: la differenza, $(1{,}225 - 0{,}946)\ \text{kg/m}^3 \times 2500\ \text{m}^3 \approx 700$ kg, è la massa che il pallone può sollevare, cioè involucro, cesto, bruciatori, combustibile e passeggeri.

Scaldando di più l'aria la spinta netta cresce, ma il tessuto dell'involucro sopporta temperature limitate; d'inverno, con l'aria esterna fredda e densa, il pallone solleva di più. Salendo di quota la densità dell'aria esterna diminuisce e, a parità di temperatura interna, diminuisce anche la spinta netta: il pilota regola la quota con il bruciatore.

14.6 Gas reali e miscele di gas

14.6.1 Quando un gas è perfetto

L'equazione di stato è un modello, e come ogni modello ha un campo di validità. I gas reali la seguono con ottima approssimazione quando sono rarefatti, cioè a pressioni non troppo alte, e quando la temperatura è ben più alta di quella alla quale si condensano. L'aria, l'azoto, l'ossigeno e l'elio, a pressione e temperatura ambiente, si comportano come gas perfetti con scarti inferiori all'uno per cento: per questo il modello è così utile.

Un gas reale si allontana dal modello in due situazioni. Ad alta pressione le molecole sono così vicine che il loro volume proprio non è più trascurabile rispetto a quello del recipiente, e le forze di attrazione fra le molecole cominciano a contare. A bassa temperatura, vicino alla condensazione, le attrazioni diventano decisive: comprimendo il gas, a un certo punto non si ottiene più un aumento di pressione ma la formazione di liquido. Un esempio quotidiano è l'anidride carbonica degli estintori: a 20 °C, compressa fino a circa 57 bar, diventa liquida, e nell'estintore c'è infatti CO_2 liquida in equilibrio con il suo vapore. In queste condizioni la legge di Boyle non vale affatto: spingendo uno stantuffo si condensa altro gas e la pressione resta quella del vapore, la tensione di vapore che hai studiato in *Fisica 2*, capitolo 13. Il prossimo capitolo spiegherà questi scostamenti con il modello molecolare.

14.6.2 Le miscele di gas e la legge di Dalton

L'aria è una miscela di gas. Come si calcola la pressione di una miscela di gas perfetti? Nel modello del gas perfetto ogni componente si comporta come se gli altri non ci fossero. Si chiama **pressione parziale** di un componente la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume della miscela, alla stessa temperatura: $p_i = n_i RT/V$. La **legge di Dalton**, dal chimico inglese John Dalton che la enunciò all'inizio dell'Ottocento, afferma che la pressione totale di una miscela di gas perfetti è la somma delle pressioni parziali:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Poiché tutte le pressioni parziali sono proporzionali al numero di moli, la pressione parziale di un componente è la pressione totale moltiplicata per la sua **frazione molare**, $x_i = n_i/n_{tot}$: $p_i = x_i p$. Per gas perfetti la frazione molare coincide con la frazione in volume, quella che si usa di solito per l'aria. L'aria secca contiene, in volume, il 78,08% di azoto, il 20,95% di ossigeno e lo 0,93% di argon, più tracce di altri gas, fra cui l'anidride carbonica. Al livello del mare, a 101,3 kPa, la pressione parziale dell'ossigeno è quindi 0,2095 × 101,3 kPa = 21,2 kPa, quella dell'azoto 79,1 kPa.

COLLEGAMENTI

Respirare in montagna e in aereo

Salendo di quota la frazione di ossigeno nell'aria resta praticamente la stessa, ma la pressione totale diminuisce, e con essa la pressione parziale dell'ossigeno, che è la grandezza che governa il passaggio dell'ossigeno dagli alveoli al sangue. La Tabella 14.2 usa i valori dell'atmosfera standard internazionale (ISA), un modello di riferimento per l'atmosfera media.

Tabella 14.2 Pressione atmosferica e pressione parziale dell'ossigeno in funzione della quota (atmosfera standard ISA; frazione di ossigeno 20,95%).

Quota (m)	p (kPa)	p_{O_2} (kPa)	rispetto al livello del mare
0	101,3	21,2	100%
1000	89,9	18,8	89%
2000	79,5	16,7	78%
3000	70,1	14,7	69%
4000	61,6	12,9	61%
5000	54,0	11,3	53%

A 3000 m la pressione parziale dell'ossigeno è il 69% di quella al livello del mare, a 5000 m poco più della metà. Il corpo compensa respirando più in fretta e, nel giro di giorni o settimane, producendo più globuli rossi: è l'acclimatazione. La cabina di un aereo di linea, che vola a 10–12 km di quota, viene pressurizzata, ma non fino alla pressione del livello del mare: le norme fissano per la «quota di cabina» un massimo di 8000 piedi, circa 2400 m, dove la pressione è circa 75 kPa. Per questo in volo un sacchetto di patatine chiuso a terra si gonfia: l'aria al suo interno segue la legge di Boyle.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: la legge di Boyle con una siringa

Materiali. Una siringa di plastica da 60 mL con scala graduata (risoluzione 1 mL, incertezza di lettura ±0,5 mL); un sensore di pressione assoluta (risoluzione 0,1 kPa, incertezza ±0,5 kPa) collegato all'ugello della siringa con un corto tubo di plastica; un sistema di acquisizione dati, o uno smartphone che legge il sensore; un termometro.

Procedimento. 1) Con il tubo staccato porta lo stantuffo a 60 mL, poi collega il tubo: l'aria intrappolata è a pressione atmosferica. Leggi la pressione iniziale e la temperatura dell'aula. 2) Spingi lo stantuffo a 50, 40, 30, 25 e 20 mL; a ogni posizione aspetta una decina di secondi, perché il gas torni alla temperatura ambiente, prima di leggere la pressione. Tieni la siringa il meno possibile in mano: la mano la scalda. 3) Ripeti la serie tornando indietro, per controllare che non ci siano perdite: le pressioni devono coincidere entro l'incertezza. 4) Calcola $1/V$ e il prodotto pV, con le loro incertezze $\delta(pV)/(pV) = \delta p/p + \delta V/V$), e completa la Tabella 14.3.

Tabella 14.3 Compressione isoterma dell'aria in una siringa (dati tipici di una prova a 21 °C).

V (mL)	p (kPa)	$1/V$ (L^{-1})	pV (J)
60	101,3	16,7 ± 0,1	6,08 ± 0,08
50	121,3	20,0 ± 0,2	6,07 ± 0,09
40	149,7	25,0 ± 0,3	5,99 ± 0,09
30	198,3	33,3 ± 0,6	5,95 ± 0,11
25	234,8	40,0 ± 0,8	5,87 ± 0,13
20	290,2	50,0 ± 1,2	5,80 ± 0,16

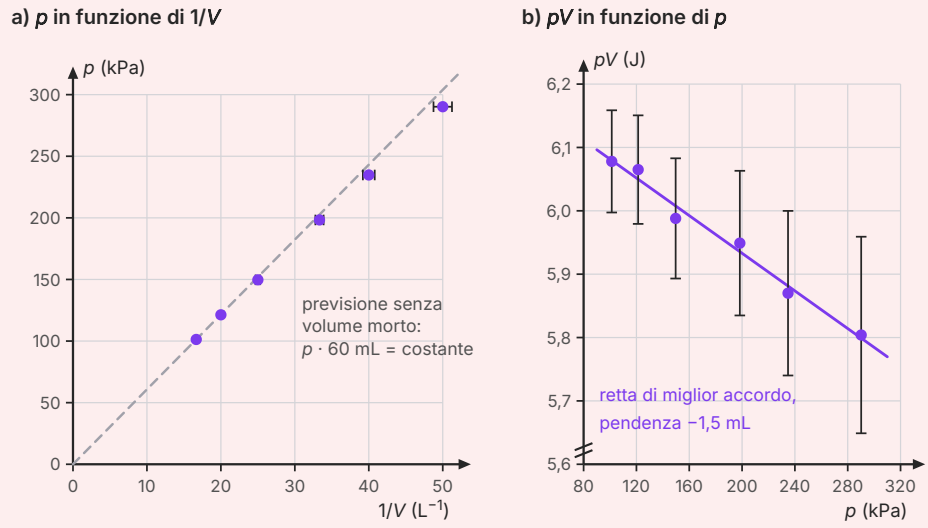

Figura 14.5 I dati della Tabella 14.3. a) La pressione in funzione di $1/V$: i punti stanno su una retta, ma un po' sotto la previsione tratteggiata, che non tiene conto del volume morto. b) Il prodotto pV in funzione della pressione (la scala verticale non parte da zero): diminuisce più di quanto permettano le barre d'errore, e la pendenza della retta di miglior accordo è il volume morto cambiato di segno.

Confronto teoria–esperimento. Se la legge di Boyle vale, partendo da 60 mL a 101,3 kPa la pressione prevista a 20 mL è 101,3 kPa × 60/20 = 304 kPa, con un'incertezza relativa di 0,5/101,3 + 0,5/60 + 0,5/20 ≈ 3,8%, cioè ±12 kPa: fra 292 kPa e 316 kPa. La misura, (290,2 ± 0,5) kPa, cade appena fuori dall'intervallo: previsione e misura **non** sono compatibili. Anche la Figura 14.5b mostra un andamento sistematico: pV non è costante, ma diminuisce regolarmente al crescere della pressione.

Che cosa concludere. La differenza ha una causa sistematica: il gas non occupa soltanto il volume letto sulla scala, ma anche quello dell'ugello, del tubo e del sensore, il *volume morto* V_t, che la scala non vede. Il gas segue la legge di Boyle con il volume vero, $p(V + V_t)$ = costante; riscritta come pV = costante − $V_t p$, dice che il grafico di pV in funzione di p è una retta con pendenza $-V_t$. La retta di miglior accordo della figura ha pendenza (−1,5 ± 0,1) mL: il volume morto è circa 1,5 mL. Con questa correzione la previsione per 20 mL diventa 101,3 kPa × 61,5/21,5 = 290 kPa, con un'incertezza di circa ±11 kPa, compatibile con la misura. L'esperimento conferma la legge di Boyle e, insieme, misura un errore sistematico dell'apparato.

Sicurezza. Non superare la pressione massima indicata dal costruttore del sensore; tieni la siringa diretta verso il banco, perché lo stantuffo può sfuggire quando lo rilasci.

Per la relazione. Riporta la tabella con le incertezze e i grafici di p in funzione di V, di p in funzione di $1/V$ e di pV in funzione di p. Discuti se la retta p–$1/V$ passa per l'origine. Stima il volume morto in due modi, dalla pendenza e misurando lunghezza e diametro interno del tubo, e confronta i risultati. Proponi infine come verificare la seconda legge di Gay-Lussac con lo stesso

sensore e un pallone di vetro in bagni d'acqua a temperature diverse, e come tenere conto dell'aria del tubo che resta fuori dall'acqua.

IN SINTESI

Le formule del capitolo

pV = costante, cioè $p_1V_1 = p_2V_2$ — legge di Boyle: vale a temperatura costante, per una quantità fissata di gas; pressione e volume sono inversamente proporzionali e l'isoterma è un ramo di iperbole equilatera. p è sempre la pressione assoluta.

$V = V_0(1 + T_C/273{,}15\ °C)$ e $p = p_0(1 + T_C/273{,}15\ °C)$ — prima e seconda legge di Gay-Lussac, a pressione costante e a volume costante; V_0 e p_0 sono i valori a 0 °C.

V/T = costante (p costante), p/T = costante (V costante) — le stesse leggi con la temperatura assoluta, in kelvin: volume e pressione sono direttamente proporzionali a T, e si annullerebbero a 0 K = −273,15 °C.

$p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$ — forma combinata, per una quantità fissata di gas.

$n = N/N_A = m_{tot}/M_{mol}$ — numero di moli; $N_A = 6{,}02214076 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ (esatta); M_{mol} in kg/mol nelle formule.

$pV = nRT = Nk_BT$ — equazione di stato dei gas perfetti; $R = 8{,}314$ J/(mol·K), $k_B = R/N_A = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K. Unità SI: Pa, m^3, K, mol. Vale per gas rarefatti, lontani dalla condensazione.

$d = pM_{mol}/(RT)$ — densità di un gas perfetto (kg/m^3); volume molare 22,41 L/mol solo a 0 °C e 1 atm.

$p = p_1 + p_2 + \ldots$, $p_i = x_ip$ — legge di Dalton per una miscela di gas perfetti; x_i è la frazione molare.

SINTESI

- Lo stato di equilibrio di un gas è descritto dalle variabili di stato: pressione, volume, temperatura assoluta e quantità di gas. Per una quantità fissata bastano due variabili, e uno stato è un punto del piano p–V.
- Una trasformazione è il passaggio fra due stati di equilibrio; isoterma, isobara e isocora avvengono a temperatura, pressione e volume costanti. In questo volume le studiamo solo come cambiamenti di stato.
- Legge di Boyle: a temperatura costante pV = costante. Le isoterme sono rami di iperbole equilatera, più lontani dagli assi a temperature più alte; il grafico di p in funzione di $1/V$ è una retta per l'origine.
- Nelle leggi dei gas compare sempre la pressione assoluta, non quella relativa indicata dai manometri.
- Leggi di Gay-Lussac: a pressione costante il volume, a volume costante la pressione crescono linearmente con la temperatura Celsius, con lo stesso coefficiente 1/(273,15 °C) per tutti i gas.
- Con la temperatura assoluta le leggi diventano proporzionalità dirette, V/T = costante e p/T = costante; le rette estrapolate si annullano allo zero assoluto, −273,15 °C, che le leggi dei gas definiscono in modo operativo.
- La mole contiene esattamente $6{,}02214076 \times 10^{23}$ entità; la massa molare è la massa di una mole. Per il principio di Avogadro, volumi uguali di gas alla stessa pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole: il volume molare è 22,41 L a 0 °C e 1 atm.
- Le tre leggi si combinano in pV/T = costante e, con il principio di Avogadro, nell'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT = Nk_{\mathrm{B}}T$.
- La densità di un gas perfetto è $d = pM_{\mathrm{mol}}/(RT)$: a pari pressione l'aria calda è meno densa di quella fredda, e su questo si basa la mongolfiera.
- Il gas perfetto è un modello: i gas reali lo seguono bene se rarefatti e lontani dalla condensazione, se ne allontanano ad alta pressione e a bassa temperatura.
- In una miscela di gas perfetti la pressione totale è la somma delle pressioni parziali (legge di Dalton), e ciascuna è la pressione totale per la frazione molare del componente.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Quale delle seguenti grandezze **non** è una variabile di stato di un gas?
   A. La pressione
   B. La temperatura assoluta
   C. Il volume
   D. La velocità di una singola molecola

2. ● In una trasformazione isocora resta costante:
   A. il volume
   B. la pressione
   C. la temperatura
   D. il prodotto pV

3. ● Secondo la legge di Boyle, se il volume di un gas a temperatura costante si riduce a un terzo, la pressione:
   A. si riduce a un terzo
   B. triplica
   C. aumenta di 3 Pa
   D. resta la stessa

4. ● Nel piano p–V una trasformazione isobara è rappresentata da:
   A. un ramo di iperbole
   B. un segmento verticale
   C. un segmento orizzontale
   D. una retta che passa per l'origine

5. ●● Un gas a pressione costante viene scaldato da 27 °C a 327 °C. Il suo volume:
   A. raddoppia
   B. diventa 12 volte più grande
   C. aumenta del 12%
   D. non cambia

6. ●● La costante di Boltzmann è uguale a:
   A. RN_A
   B. N_A/R
   C. $1/R$
   D. R/N_A

7. ●● Due recipienti uguali, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, contengono uno elio e l'altro ossigeno. I due gas hanno:
   A. la stessa massa
   B. lo stesso numero di molecole
   C. lo stesso numero di molecole solo se le masse sono uguali
   D. la stessa densità

8. ●● In una miscela di gas perfetti, la pressione parziale di un componente è:
   A. la pressione totale divisa per il numero di componenti
   B. la pressione che il componente ha a 0 °C
   C. la pressione che il componente eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume, alla stessa temperatura
   D. la differenza fra la pressione totale e quella atmosferica

Vero o falso

9. ● Raffreddando abbastanza un gas si può raggiungere lo zero assoluto, dove il suo volume si annulla. V / F

10. ● Se un gas a pressione costante passa da 30 °C a 60 °C, il suo volume raddoppia. V / F

11. ●● Una mole di qualsiasi gas perfetto a 0 °C e 1 atm occupa 22,41 L. V / F

12. ●● Il prodotto pV di un gas ha le dimensioni di un'energia. V / F

13. ●● La legge di Boyle si può applicare anche se, durante la compressione, una parte del gas sfugge dalla siringa. V / F

Applicare

14. ● Esprimi in unità SI: a) un volume di 2,5 L; b) una pressione di 750 mmHg (1 mmHg = 133,3 Pa); c) una temperatura di −40 °C.

15. ● Un gas occupa 3,0 L alla pressione di $1{,}0 \times 10^5$ Pa. Viene compresso a temperatura costante fino a 1,2 L. Quale pressione raggiunge?

16. ● A pressione costante, 4,00 L di gas a 17 °C vengono scaldati a 87 °C. Calcola il volume finale.

17. ● La pressione assoluta dell'aria in un pneumatico è 3,2 bar a 10 °C. Se il volume non cambia, quale pressione assoluta raggiunge l'aria a 40 °C?

18. ●● Quante moli e quante molecole d'aria ci sono in 1,0 m^3 a 20 °C e $1{,}013 \times 10^5$ Pa?

19. ●● Leggi nella Figura 14.2 la pressione di 1,00 mol di gas a 300 K quando occupa 10 L, e verifica il valore con l'equazione di stato.

20. ●● Completa: «In una trasformazione isobara il volume di un gas perfetto è direttamente proporzionale alla _____ assoluta; in una trasformazione isoterma è inversamente proporzionale alla _____.»

21. ●● La massa molare dell'anidride carbonica è 44,01 g/mol. Calcola la massa di una molecola di CO_2 e la densità del gas a 20 °C e 1 atm. È più o meno densa dell'aria?

22. ●● Un recipiente di 10,0 L a 25 °C contiene 0,200 mol di azoto e 0,050 mol di ossigeno. Calcola le pressioni parziali e la pressione totale.

Problemi

23. ●● In un lago, a 15 m di profondità, dove l'acqua è a 8 °C, si forma una bolla di gas di 1,5 cm^3. Quale volume ha la bolla quando arriva in superficie, dove l'acqua è a 20 °C? ($p_{atm} = 1{,}013 \times 10^5$ Pa; supponi che la bolla sia sempre alla temperatura dell'acqua che la circonda.)

24. ●●● Una bombola di 50 L contiene elio alla pressione assoluta di 150 bar, a 20 °C. a) Quante moli e quanti grammi di elio contiene? b) Quanti palloncini da 5,0 L, gonfiati alla pressione di 1,05 bar e alla stessa temperatura, si possono riempire? Tieni conto che la bombola non si svuota del tutto: quando la sua pressione è scesa a 1,05 bar non esce più gas.

25. ●●● Un'aula è lunga 5,0 m, larga 4,0 m e alta 3,0 m. Al mattino l'aria è a 15 °C, nel pomeriggio a 25 °C; la pressione resta $1{,}013 \times 10^5$ Pa perché l'aula non è sigillata. Quanti kilogrammi d'aria escono dall'aula? Che percentuale dell'aria iniziale rappresentano?

26. ●●● Una mongolfiera ha un involucro di 2200 m^3; la massa di involucro, cesto, bruciatori e passeggeri è 520 kg. L'aria esterna è a 10 °C e alla pressione di $1{,}00 \times 10^5$ Pa. a) Qual è la temperatura minima dell'aria interna perché il pallone si stacchi da terra? b) Se l'aria interna è a 90 °C, quale accelerazione ha il pallone nell'istante in cui si stacca? (Trascura la resistenza dell'aria e il volume del cesto e dei passeggeri.)

27. ●● Una siringa contiene 20,0 mL d'aria alla pressione atmosferica di $1{,}01 \times 10^5$ Pa; l'ugello è chiuso. Lo stantuffo ha una sezione di 2,0 cm^2. Quale forza devi esercitare sullo stantuffo per tenere l'aria compressa a 12,0 mL, a temperatura costante? (Trascura l'attrito.)

28. ●●● Al mattino, a 15 °C, il manometro indica per un pneumatico una pressione relativa di 2,2 bar. Dopo un tratto di autostrada l'aria nel pneumatico è a 45 °C e il volume interno è aumentato del 2%. a) Che cosa indica ora il manometro? b) Un automobilista, vedendo questo valore, sgonfia il pneumatico caldo fino a 2,2 bar: che cosa indicherà il manometro il mattino dopo, a 15 °C e con il volume iniziale? ($p_{atm} = 1{,}013$ bar)

29. ●●● Un cilindro verticale con l'asse verticale, chiuso in basso, contiene aria sotto un pistone di massa 1,00 kg e sezione 10,0 cm^2, che scorre senza attrito; all'equilibrio la colonna d'aria è alta 20,0 cm e sopra il pistone c'è l'atmosfera ($p_{atm} = 1{,}013 \times 10^5$ Pa). a) Quale pressione ha l'aria all'equilibrio? b) Se il pistone viene abbassato di un piccolo tratto x, a temperatura costante, mostra che la forza risultante su di esso è di richiamo e vale circa kx con $k = pS/h$ (usa l'approssimazione $1/(1 - \varepsilon) \approx 1 + \varepsilon$ per ε piccolo). c) Calcola il periodo delle piccole oscillazioni del pistone (capitolo 4).

30. ●● In una prova di laboratorio un gas a pressione costante ha questi volumi: 50,0 mL a 0 °C; 54,6 mL a 25 °C; 59,2 mL a 50 °C; 63,7 mL a 75 °C; 68,3 mL a 100 °C. a) Verifica che il volume cresce linearmente con la temperatura e calcola la pendenza della retta. b) A quale temperatura il volume si annullerebbe? c) Quale volume prevedi a −20 °C?

Ragionare e argomentare

31. ●● Perché le rette volume–temperatura dei gas non si possono misurare fino allo zero assoluto, e che cosa giustifica allora l'estrapolazione?

32. ●●● Stima di Fermi. Con un respiro inspiri circa 0,5 L d'aria, a una temperatura (nei polmoni) di 37 °C. a) Quante molecole contiene? b) La massa dell'atmosfera si può stimare come $p_{atm} \cdot 4\pi R_T^2/g$, con $R_T = 6{,}37 \times 10^6$ m: quante molecole contiene l'atmosfera? c) Se le molecole di un respiro di un personaggio storico si fossero mescolate uniformemente in tutta l'atmosfera, quante di esse ci sarebbero, in media, in un tuo respiro? Discuti le ipotesi.

33. ●● Trova l'errore. «Un palloncino contiene 2,0 L d'aria a 20 °C. Lo scaldo a pressione costante fino a 60 °C. Poiché $V_2 = V_1 T_2/T_1$, il volume diventa 2,0 L × 60/20 = 6,0 L.»

34. ●●● Progetta un esperimento per verificare la prima legge di Gay-Lussac e stimare lo zero assoluto con un tubo capillare chiuso a un'estremità e un indice di liquido, un righello, un termometro e bagni d'acqua. Indica le grandezze da misurare, il grafico da tracciare, come ricavare lo zero assoluto e le principali fonti di errore.

PER APPROFONDIRE

- [MAX] J. C. Maxwell, *Theory of Heat*: i capitoli sulle proprietà dei gas, con la legge di Boyle, la dilatazione dei gas e la scala assoluta di temperatura, raccontati da uno dei fondatori della teoria cinetica.
- [FEY] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: i capitoli sulla teoria cinetica dei gas, che ricavano dal moto delle molecole le leggi studiate qui.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sui gas perfetti, con molti problemi sull'equazione di stato.
- [HEW] P. G. Hewitt, *Conceptual Physics*: i capitoli sui gas e sull'atmosfera, con esempi tratti dalla subacquea, dal volo e dalla meteorologia.
- [TAY] J. R. Taylor, *Introduzione all'analisi degli errori*: i capitoli sulla retta di miglior accordo e sulla propagazione delle incertezze, utili per il laboratorio di questo capitolo.

Glossario del capitolo

Costante dei gas
Costante $R = 8{,}314$ J/(mol·K) dell'equazione di stato dei gas perfetti, uguale per tutti i gas.

Costante di Avogadro
Numero di entità contenute in una mole: $N_A = 6{,}02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}, valore esatto dal 2019.

Costante di Boltzmann
Costante dei gas riferita a una molecola: $k_B = R/N_A = 1{,}380649 \times 10^{-23}$ J/K, valore esatto dal 2019.

Equazione di stato dei gas perfetti
Relazione $pV = nRT = Nk_BT$ fra le variabili di stato di un gas perfetto.

Frazione molare
Rapporto fra il numero di moli di un componente e il numero totale di moli di una miscela; per gas perfetti coincide con la frazione in volume.

Gas perfetto
Modello di gas che obbedisce esattamente all'equazione di stato $pV = nRT$; i gas reali lo approssimano bene se rarefatti e lontani dalla condensazione.

Legge di Boyle
Per una quantità fissata di gas a temperatura costante, la pressione è inversamente proporzionale al volume: pV = costante.

Legge di Dalton
La pressione totale di una miscela di gas perfetti è la somma delle pressioni parziali dei componenti.

Leggi di Gay-Lussac
Per una quantità fissata di gas, il volume a pressione costante (prima legge) e la pressione a volume costante (seconda legge) crescono linearmente con la temperatura Celsius, con coefficiente 1/(273,15 °C); con la temperatura assoluta: V/T = costante, p/T = costante.

Massa molare
Massa di una mole di una sostanza, M_{mol}, in g/mol (in kg/mol nelle formule).

Mole
Unità SI della quantità di sostanza: la quantità che contiene esattamente $6{,}02214076 \times 10^{23}$ entità elementari.

Piano p–V
Piano cartesiano con il volume in ascissa e la pressione in ordinata (piano di Clapeyron); per una quantità fissata di gas ogni stato di equilibrio è un suo punto.

Pressione parziale
Pressione che un componente di una miscela di gas eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume, alla stessa temperatura.

Principio di Avogadro
Volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e alla stessa pressione, contengono lo stesso numero di molecole (Avogadro, 1811).

Stato di equilibrio
Stato in cui pressione e temperatura sono uguali in ogni punto del gas e non cambiano nel tempo; solo allora le variabili di stato hanno un valore definito.

Trasformazione isobara
Trasformazione a pressione costante; nel piano p–V è un segmento orizzontale.

Trasformazione isocora
Trasformazione a volume costante; nel piano p–V è un segmento verticale.

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

Variabili di stato
Grandezze che descrivono un campione di gas nel suo insieme: pressione, volume, temperatura assoluta e quantità di gas.

Volume molare
Volume occupato da una mole di gas perfetto: 22,41 L a 0 °C e 1 atm, lo stesso per tutti i gas.

Soluzioni

1. D. Pressione, volume e temperatura descrivono il gas nel suo insieme; la velocità di una molecola non è una variabile di stato.

2. A. Isocora significa «a volume costante».

3. B. pV = costante: se V diventa $V/3$, p diventa $3p$.

4. C. A pressione costante il punto si sposta parallelamente all'asse dei volumi.

5. A. In kelvin la temperatura passa da 300,15 K a 600,15 K, cioè raddoppia (fattore 1,9995), e con essa il volume (V/T = costante).

6. D. $k_B = R/N_A = (8{,}314\ \text{J/(mol·K)})/(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K.

7. B. È il principio di Avogadro. Le masse sono diverse, perché le molecole di ossigeno hanno massa maggiore; quindi sono diverse anche le densità.

8. C. È la definizione di pressione parziale; la somma delle pressioni parziali dà la pressione totale (legge di Dalton).

9. F. Ogni gas si condensa molto prima di arrivare a 0 K; lo zero assoluto è il punto in cui si annullerebbe il volume di un gas perfetto, ottenuto per estrapolazione, e non si può raggiungere.

10. F. La proporzionalità vale con le temperature assolute: 333,15 K/303,15 K = 1,099, il volume aumenta di circa il 10%.

11. V. Per il principio di Avogadro il volume molare è lo stesso per tutti i gas perfetti: $V = RT/p = 8{,}314 \times 273{,}15/101\,325\ \text{m}^3 = 22{,}41 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$.

12. V. $\text{Pa·m}^3 = (\text{N/m}^2)\cdot\text{m}^3 = \text{N·m} = \text{J}$; infatti $pV = nRT$, e RT si misura in J/mol.

13. F. La legge di Boyle vale per una quantità fissata di gas: se una parte sfugge, il prodotto pV diminuisce.

14. a) $2{,}5\ \text{L} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$; b) $750 \times 133{,}3\ \text{Pa} = 1{,}00 \times 10^5$ Pa; c) $T = -40 + 273{,}15 = 233$ K (233,15 K).

15. Legge di Boyle: $p_2 = p_1V_1/V_2 = 1{,}0 \times 10^5\ \text{Pa} \times 3{,}0\ \text{L}/1{,}2\ \text{L} = 2{,}5 \times 10^5$ Pa.

16. Prima legge di Gay-Lussac con le temperature assolute: $V_2 = V_1T_2/T_1 = 4{,}00\ \text{L} \times 360{,}15\ \text{K}/290{,}15\ \text{K} = 4{,}97$ L.

17. Seconda legge di Gay-Lussac: $p_2 = p_1T_2/T_1 = 3{,}2\ \text{bar} \times 313{,}15\ \text{K}/283{,}15\ \text{K} = 3{,}5$ bar.

18. $n = pV/(RT) = (1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} \times 1{,}0\ \text{m}^3)/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 293{,}15\ \text{K}) = 42$ mol (41,6 mol); $N = nN_A = 41{,}6 \times 6{,}02 \times 10^{23} = 2{,}5 \times 10^{25}$ molecole.

19. Sulla curva dei 300 K, in corrispondenza di 10 L, si legge circa 250 kPa. Calcolo: $p = nRT/V = 1{,}00\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 300\ \text{K}/(10 \times 10^{-3}\ \text{m}^3) = 2{,}49 \times 10^5$ Pa = 249 kPa.

20. temperatura; pressione.

21. $m = M_{mol}/N_A = (44{,}01 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})/(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 7{,}31 \times 10^{-26}$ kg. $d = pM_{mol}/(RT) = (101\,325\ \text{Pa} \times 44{,}01 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 293{,}15\ \text{K}) = 1{,}83\ \text{kg/m}^3$: più densa dell'aria (1,20 kg/m^3), perché la sua massa molare è maggiore; per questo la CO_2 tende a ristagnare in basso.

22. $p_{N_2} = nRT/V = 0{,}200\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 298{,}15\ \text{K}/(10{,}0 \times 10^{-3}\ \text{m}^3) = 4{,}96 \times 10^4$ Pa; $p_{O_2} = 0{,}050 \times 8{,}314 \times 298{,}15/(10{,}0 \times 10^{-3})$ Pa $= 1{,}24 \times 10^4$ Pa; per la legge di Dalton $p = 6{,}20 \times 10^4$ Pa.

23. Pressione alla profondità (Stevino): $p_1 = 1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} + 1{,}00 \times 10^3\ \text{kg/m}^3 \times 9{,}8\ \text{m/s}^2 \times 15\ \text{m} = 2{,}48 \times 10^5$ Pa. La quantità di gas è fissata, cambiano p e T: forma combinata, $V_2 = V_1(p_1/p_2)(T_2/T_1) = 1{,}5\ \text{cm}^3 \times (2{,}48/1{,}013) \times (293{,}15\ \text{K}/281{,}15\ \text{K}) = 3{,}8\ \text{cm}^3$.

24. a) Il gas nella bombola è in equilibrio e lo trattiamo come perfetto: $n = pV/(RT) = (150 \times 10^5\ \text{Pa} \times 50 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 293{,}15\ \text{K}) = 3{,}1 \times 10^2$ mol (308 mol); massa = 308 mol × 4,003 g/mol = $1{,}2 \times 10^3$ g (1,23 kg). b) L'elio si espande alla stessa temperatura: si conserva la quantità di gas e vale la legge di Boyle. A 1,05 bar tutto l'elio occuperebbe 50 L ×

150/1,05 = 7143 L, ma 50 L restano nella bombola: ne escono 7093 L, cioè 7093/5,0 = 1418,6 palloncini. Se ne riempiono 1418.

25. $V = 5{,}0 \times 4{,}0 \times 3{,}0\ \text{m}^3 = 60\ \text{m}^3$. La pressione resta costante ma la quantità d'aria nell'aula cambia, quindi si usa l'equazione di stato per ciascuno stato: $m = pVM_{\text{mol}}/(RT)$. Al mattino $m_1 = (1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} \times 60\ \text{m}^3 \times 28{,}96 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 288{,}15\ \text{K}) = 73{,}5$ kg; nel pomeriggio $m_2 = 71{,}0$ kg (stessa formula con 298,15 K). Escono circa 2,5 kg d'aria, il 3,4% di quella iniziale (lo stesso rapporto $1 - 288{,}15/298{,}15$).

26. a) Sul sistema pallone + aria interna agiscono il peso del carico ($m_c g$, con $m_c = 520$ kg), il peso dell'aria calda ($d_{\text{int}} Vg$) e la spinta di Archimede ($d_{\text{est}} Vg$). Il pallone si stacca quando la spinta eguaglia la somma dei pesi: $(d_{\text{est}} - d_{\text{int}})V = m_c$. $d_{\text{est}} = pM_{\text{mol}}/(RT) = (1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} \times 28{,}96 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 283{,}15\ \text{K}) = 1{,}230\ \text{kg/m}^3$; $d_{\text{int}} = 1{,}230 - 520/2200 = 0{,}994\ \text{kg/m}^3$. L'aria interna ha la stessa pressione di quella esterna (involucro aperto), quindi $T_{\text{int}} = pM_{\text{mol}}/(Rd_{\text{int}}) = 350$ K, cioè 77 °C. b) A 90 °C (363,15 K) $d_{\text{int}} = 0{,}959\ \text{kg/m}^3$. Forza risultante (secondo principio, asse verso l'alto): $F = (d_{\text{est}} - d_{\text{int}})Vg - m_c g = 0{,}271 \times 2200 \times 9{,}8\ \text{N} - 520 \times 9{,}8\ \text{N} = 5{,}84 \times 10^3\ \text{N} - 5{,}10 \times 10^3\ \text{N} = 7{,}5 \times 10^2$ N. La massa da accelerare è il carico più l'aria calda: $520\ \text{kg} + 0{,}959 \times 2200\ \text{kg} = 2{,}63 \times 10^3$ kg. $a = F/M = 0{,}28\ \text{m/s}^2$.

27. Legge di Boyle per l'aria nella siringa: $p_2 = 1{,}01 \times 10^5\ \text{Pa} \times 20{,}0/12{,}0 = 1{,}68 \times 10^5$ Pa. Sullo stantuffo agiscono la tua forza e quella dell'atmosfera verso l'interno, quella dell'aria compressa verso l'esterno; all'equilibrio $F = (p_2 - p_{\text{atm}})S = 0{,}673 \times 10^5\ \text{Pa} \times 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{m}^2 = 13$ N.

28. a) Le leggi dei gas richiedono la pressione assoluta: $p_1 = 2{,}2 + 1{,}013 = 3{,}21$ bar. La quantità d'aria è fissata: $p_2 = p_1(T_2/T_1)(V_1/V_2) = 3{,}21\ \text{bar} \times (318{,}15/288{,}15)/1{,}02 = 3{,}48$ bar; il manometro indica $3{,}48 - 1{,}013 = 2{,}5$ bar. b) Dopo lo sgonfiaggio l'aria (ora in quantità minore, ma di nuovo fissata) è a 3,21 bar assoluti, 45 °C e volume $1{,}02V_1$. Il mattino dopo: $p_3 = 3{,}21\ \text{bar} \times (288{,}15/318{,}15) \times 1{,}02 = 2{,}97$ bar, cioè 2,0 bar al manometro: il pneumatico resta sgonfio. I pneumatici si controllano a freddo.

29. a) Equilibrio del pistone (forze: peso $m_p g$ e pressione atmosferica verso il basso, pressione dell'aria verso l'alto): $p = p_{\text{atm}} + m_p g/S = 1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} + 9{,}8\ \text{N}/(10{,}0 \times 10^{-4}\ \text{m}^2) = 1{,}111 \times 10^5$ Pa. b) Abbassando il pistone di x, a temperatura costante, il volume passa da Sh a $S(h - x)$, e per la legge di Boyle $p' = ph/(h - x) = p/(1 - x/h) \approx p(1 + x/h)$. La forza in più verso l'alto è $(p' - p)S \approx (pS/h)x$: opposta allo spostamento e proporzionale a esso, come una forza elastica (lo stesso vale sollevando il pistone). c) $k = pS/h = 1{,}111 \times 10^5\ \text{Pa} \times 10{,}0 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/0{,}200\ \text{m} = 556$ N/m; il moto è armonico con $T_{\text{osc}} = 2\pi\sqrt{(m_p/k)} = 2\pi\sqrt{(1{,}00/556)}$ s = 0,27 s. (Il modello isotermo è un'approssimazione: in oscillazioni rapide il gas non ha il tempo di scambiare calore, e il volume del quarto anno mostrerà come cambia il risultato.)

30. a) Gli incrementi di volume per ogni 25 °C sono 4,6; 4,6; 4,5; 4,6 mL, costanti entro l'ultima cifra: la crescita è lineare. Pendenza: $(68{,}3 - 50{,}0)\ \text{mL}/(100\ °\text{C}) = 0{,}183\ \text{mL/°C}$. b) Il volume si annulla per $T_C = -50{,}0\ \text{mL}/(0{,}183\ \text{mL/°C}) = -273$ °C, in accordo con lo zero assoluto. c) $V = 50{,}0\ \text{mL} \times (253{,}15\ \text{K}/273{,}15\ \text{K}) = 46{,}3$ mL.

31. Traccia di risposta: abbassando la temperatura ogni gas reale, prima di arrivare allo zero assoluto, si condensa in liquido (o in solido), e già avvicinandosi alla condensazione smette di seguire le leggi dei gas perfetti. L'estrapolazione è giustificata perché, nell'intervallo in cui i gas sono rarefatti e lontani dalla condensazione, le rette di tutti i gas, in qualunque quantità e a qualunque pressione, puntano allo stesso punto, −273,15 °C: il risultato non dipende dal gas, quindi descrive una proprietà della temperatura, non un comportamento che si osserva davvero.

32. a) $n = pV/(RT) = (1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} \times 0{,}5 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 310\ \text{K}) \approx 0{,}02$ mol, cioè circa $1{,}2 \times 10^{22}$ molecole. b) Massa dell'atmosfera $\approx 1{,}013 \times 10^5 \times 4\pi(6{,}37 \times 10^6)^2/9{,}8\ \text{kg} \approx 5{,}3 \times 10^{18}$ kg; moli $\approx 5{,}3 \times 10^{18}/(28{,}96 \times 10^{-3}) \approx 1{,}8 \times 10^{20}$ mol, cioè circa $1{,}1 \times 10^{44}$ molecole. c) La frazione dell'atmosfera occupata da quel respiro è $1{,}2 \times 10^{22}/1{,}1 \times 10^{44} \approx 1{,}1 \times 10^{-22}$; in un tuo respiro ci sono quindi in media $1{,}2 \times 10^{22} \times 1{,}1 \times 10^{-22} \approx 1$ molecola di quel respiro. Ipotesi: me-

scolamento uniforme in tutta l'atmosfera (in secoli è ragionevole), molecole non assorbite da oceani, piante o rocce e non trasformate in reazioni chimiche (ipotesi dubbia per ossigeno e anidride carbonica, più ragionevole per l'azoto e l'argon). Il risultato è una stima d'ordine di grandezza: «circa una», non «esattamente una».

33. L'errore è usare le temperature Celsius in un rapporto. Con le temperature assolute: $V_2 = 2{,}0\ \text{L} \times 333{,}15\ \text{K}/293{,}15\ \text{K} = 2{,}3\ \text{L}$. Il volume aumenta di circa il 14%, non triplica.

34. Traccia di risposta: si immerge il capillare (orizzontale, o verticale con l'estremità aperta in alto, così che la pressione del gas resti costante) in bagni d'acqua a temperature diverse, da circa 0 °C (acqua e ghiaccio) a circa 90 °C, aspettando l'equilibrio a ogni temperatura. Si misura con il righello la lunghezza L della colonna d'aria, proporzionale al volume perché la sezione è costante, e con il termometro la temperatura T_C. Si traccia L in funzione di T_C: i punti devono stare su una retta. Prolungandola fino a $L = 0$ (intercetta con l'asse delle temperature: $T_C = -b/a$, con a pendenza e b intercetta) si stima lo zero assoluto, con l'incertezza ottenuta dalle rette di pendenza massima e minima. Fonti di errore: il termometro e il gas non alla stessa temperatura (attendere e mescolare), la parte di capillare fuori dall'acqua, l'attrito o l'evaporazione dell'indice, il vapore acqueo se l'aria è umida, l'incertezza nella lettura di L, che pesa di più perché il risultato è un'estrapolazione lontana dai dati.