

## Lezione 25: Un approccio macroscopico all'equazione dei gas

### 25.1. Dal micro al macro

Nella lezione 22 abbiamo costruito un modello microscopico che spiega bene alcune caratteristiche dei gas rarefatti. Il modello li considera composti da un grandissimo numero di molecole identiche, molto distanti l'una dall'altra, che si muovono incessantemente in tutto il volume che hanno a disposizione. Proprio la grande distanza fa sì che gli urti tra una molecola e l'altra siano in numero trascurabile rispetto agli urti che esse subiscono contro le pareti del recipiente.

La pressione sul recipiente è dovuta alla media degli impulsi che ad ogni urto si esercitano contro le sue pareti.

Il modello ci aveva permesso di ricavare una previsione interessante, e cioè che il prodotto pressione per volume è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole:

$$PV = 2/3 \cdot N \cdot \langle E_c \rangle$$

In questa lezione vogliamo invece spiegare come si possono studiare i gas rarefatti dal punto di vista sperimentale. Naturalmente non è possibile misurare le grandezze microscopiche, come ad esempio la velocità di una singola molecola, o l'impulso che essa trasferisce a una parete durante un urto. Dovremo dunque accontentarci di misurare le grandezze che caratterizzano un gas dal punto di vista macroscopico: la sua pressione, il volume che occupa e la temperatura a cui si trova.

### 25.2. Separare le variabili

Lo stato in cui si trova un gas è noto quando si conoscono i valori di pressione, volume e temperatura. Queste tre grandezze si chiamano quindi variabili di stato. Lo stato del gas cambia, quando almeno uno dei tre valori cambia: si chiama trasformazione un processo subito dal gas, nel corso del quale cambia il suo stato.

Pensate a quello che succede quando usate una pompa per gonfiare la ruota della bicicletta: ad ogni corsa dello stantuffo il volume dell'aria al suo interno diminuisce, aumenta la sua pressione, e aumenta un po' la temperatura (infatti dopo qualche corsa tutta la pompa si scalda in modo sensibile).

Dunque, in una trasformazione come quella che abbiamo appena descritto, tutte e tre le variabili di stato cambiano simultaneamente: si tratta quindi di un processo difficile da trattare in modo quantitativo.

In questa lezione vogliamo descrivere quelle trasformazioni in cui due sole variabili di stato cambiano valore, mentre la terza rimane costante.

### 25.3. Isoterme e legge di Boyle

La più semplice trasformazione che possiamo considerare è un'isoterma: si chiamano così le trasformazioni in cui la temperatura rimane costante.

Quando lo scienziato inglese Robert Boyle, nel diciassettesimo secolo, studiò queste trasformazioni fu necessaria da parte sua una buona dose d'ingegno. Oggi possiamo facilmente ripetere le sue osservazioni in modo assai semplice (► fig.25.1)

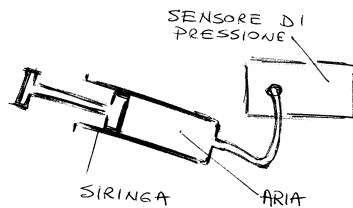


Fig.25.1 Come si studia una trasformazione isoterma

Si intrappola una quantità prefissata di aria dentro alla siringa, poi si comprime lentamente lo stantuffo, e si misura come aumenta la pressione quando il volume viene ridotto. L'operazione deve essere lenta perché in caso contrario, come già detto, l'aria si scalda e la trasformazione non è più isoterma.

Boyle scoprì che esiste una semplice relazione tra la pressione a cui si trova un gas e il volume da esso occupato: quando la temperatura rimane costante, le due grandezze sono inversamente proporzionali. La legge di Boyle che abbiamo appena enunciato può essere espressa anche con la formula:

$$PV = \text{costante}$$

La costante dipende dalla temperatura: più è alta la temperatura dell'aria, più la costante è grande. I risultati degli esperimenti di Boyle possono essere descritti in forma grafica (► fig.25.2)

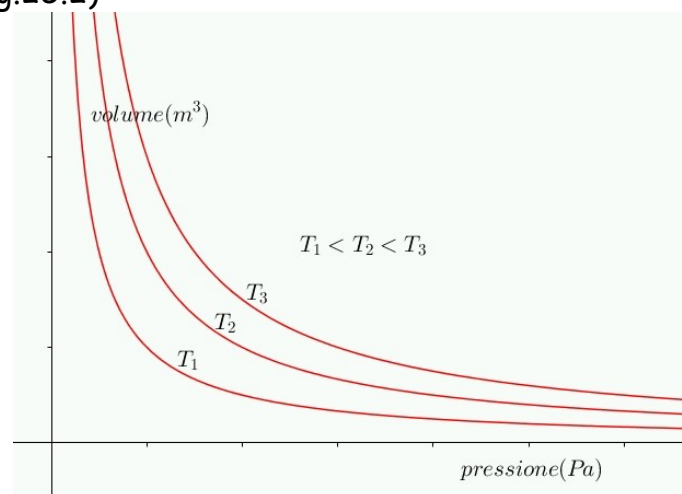


Fig.25.2 Rappresentazione grafica della legge di Boyle. La curva pressione - volume, ad una data temperatura, è un ramo di iperbole

## 25.4. Trasformazioni a volume costante

Ora consideriamo le trasformazioni a volume costante, delle quali ci interessa studiare come cambia la pressione del gas quando ne cambiamo la temperatura (► fig.25.3).

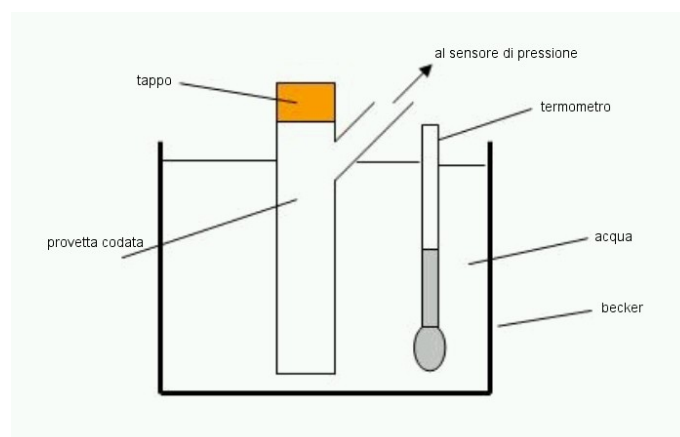


Fig.25.3 Come si studia una trasformazione a volume costante

L'aria contenuta nella provetta è in equilibrio termico con l'acqua contenuta nel becher. Possiamo perciò far variare la sua temperatura da  $0^{\circ}\text{C}$  (quando l'acqua nel becher è in equilibrio termico con il ghiaccio) a  $100^{\circ}\text{C}$  (quando l'acqua bolle).

I risultati di questo esperimento possono essere descritti con un grafico temperatura - pressione (► fig.25.4)

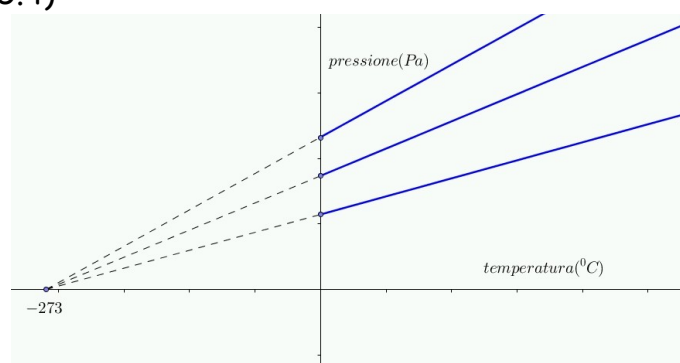


Fig.25.4 Il grafico temperatura - pressione per un gas il cui volume rimane costante. L'andamento è lineare, ma la pendenza dei segmenti di retta è maggiore quando la pressione iniziale del gas è più grande

La figura 25.4 mostra i risultati ottenuti in esperimenti con gas differenti, e con volumi iniziali differenti. Questi grafici hanno un aspetto in comune: se li estrapoliamo alle basse temperature, tutti incontrano l'asse orizzontale ad una temperatura di  $-273^{\circ}\text{C}$ . Se fate questo esperimento nel laboratorio della vostra scuola non aspettatevi di trovare un risultato così preciso: di solito le intersezioni con l'asse orizzontale cadono tra  $-250^{\circ}\text{C}$  e  $-300^{\circ}\text{C}$ .

### 25.5. Trasformazioni a pressione costante

Un modo semplice per realizzare una trasformazione a pressione costante consiste nell'utilizzare una provetta capillare, nella quale viene inserita, tramite una siringa, una goccia di mercurio. Serve poi una riga millimetrata, da affiancare alla provetta come mostrato in figura (► fig.25.5):

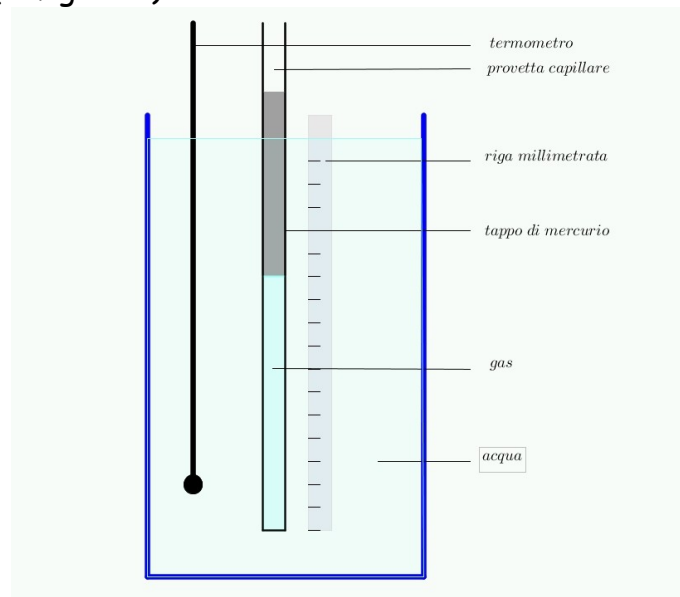


Fig.25.5 Come si studia una trasformazione a pressione costante

Provetta e riga (è bene che sia metallica!) vengono immerse nell'acqua contenuta in un becher: un termometro ne misura la temperatura. Il gas del quale studiamo il comportamento è l'aria intrappolata tra il fondo della provetta ed il tappo di mercurio. Accendendo la fiamma sotto al becher la temperatura dell'aria sale, la sua pressione non cambia perché il tappo si solleva: in ogni istante, la pressione dell'aria è pari alla pressione atmosferica esterna, più la piccola pressione che il tappo di mercurio esercita a causa del suo peso. Conoscendo la sezione della provetta e il livello a cui si trova il tappo di mercurio (che leggiamo sul righello) possiamo così determinare il volume che il gas occupa alle varie temperature.

I risultati di questo esperimento possono essere descritti con un grafico temperatura - volume (► fig.25.6).

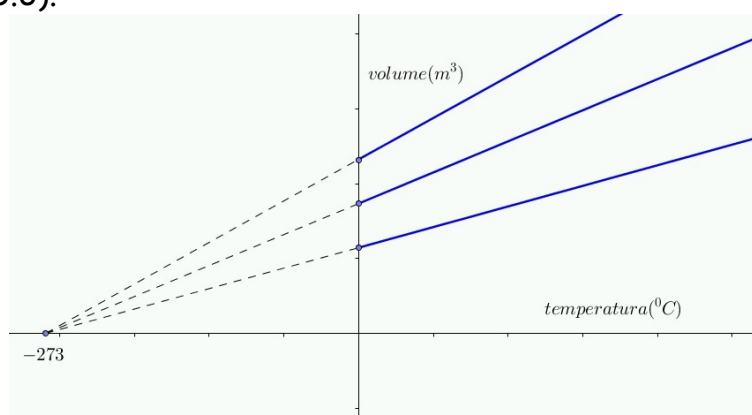


Fig.25.6 Il grafico temperatura - volume per un gas la cui pressione rimane costante. L'andamento è lineare, ma la pendenza dei segmenti di retta è maggiore quando il volume iniziale del gas è più grande

La figura 25.6 mostra i risultati ottenuti in esperimenti con gas differenti, e con volumi iniziali differenti. Questi grafici hanno in comune lo stesso aspetto che abbiamo visto in precedenza: se li estrapoliamo alle basse temperature, tutti dovrebbero incontrare l'asse orizzontale ad una temperatura di  $-273^{\circ}\text{C}$ . Come prima, se fate davvero questo esperimento non aspettatevi di trovare un risultato così preciso: anche in questo caso le intersezioni con l'asse orizzontale cadono di solito tra  $-250^{\circ}\text{C}$  e  $-300^{\circ}\text{C}$ .

### 25.6. La scala Kelvin per la temperatura

I risultati dei due esperimenti precedenti si possono descrivere in modo particolarmente semplice se adottiamo una nuova scala per la misura della temperatura, detta scala assoluta o scala kelvin in onore dello scienziato inglese Lord Kelvin. La scala Kelvin, nota anche come scala assoluta della temperatura, ha lo zero a  $-273^{\circ}\text{C}$ , non prevede valori negativi, ed è divisa in intervalli uguali al grado della scala Celsius. La temperatura in kelvin è pari al valore della temperatura in gradi Celsius più 273:

$$\text{temperatura in kelvin} = \text{temperatura in gradi Celsius} + 273$$

L'acqua diventa ghiaccio alla temperatura di 273 K, e bolle a 373 K. Il fatto che l'ampiezza dei gradi Celsius e dei kelvin sia la stessa, fa sì che le differenze di temperatura siano identiche nelle due scale. Tra la temperatura di fusione del ghiaccio e quella di ebollizione dell'acqua c'è un intervallo di 100 K, così come c'è un intervallo di 100  $^{\circ}\text{C}$ .

### 25.7. Dagli esperimenti alla matematica

Vediamo allora che aspetto assumono i grafici che descrivono le trasformazioni di un gas a pressione costante e a volume costante, quando misuriamo le temperature in kelvin (► fig.25.7):

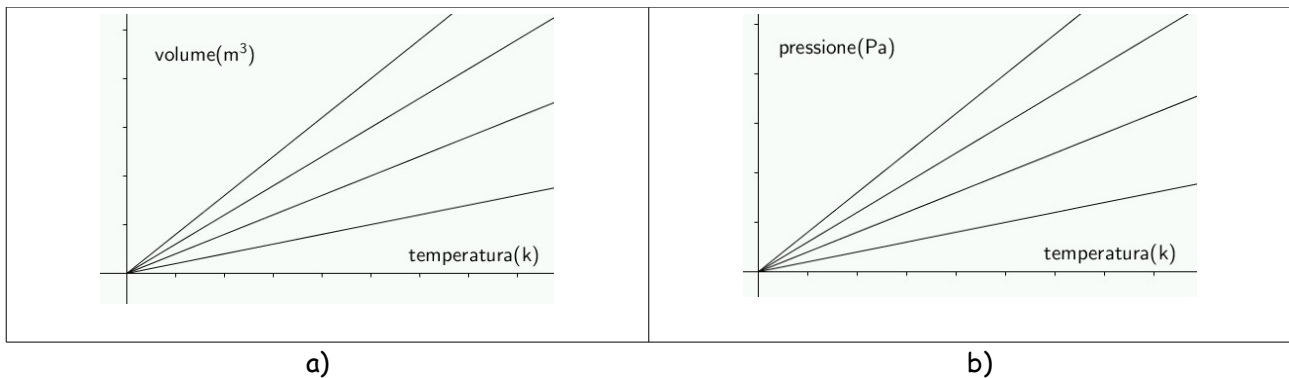


Fig.25.7 Il grafico temperatura - volume a pressione costante (a) e quello temperatura - pressione a volume costante (b), quando la temperatura è misurata in kelvin

I due grafici sono rette che passano per l'origine: si tratta insomma di semplici relazioni di proporzionalità diretta! Se indichiamo con  $T$  la temperatura assoluta (cioè la temperatura misurata in kelvin), abbiamo quindi:

quando  $V$  è costante:  $P$  è direttamente proporzionale a  $T$   
 quando  $P$  è costante:  $V$  è direttamente proporzionale a  $T$

Studiando le trasformazioni isoterme avevamo invece scoperto che:

quando  $T$  è costante:  $P$  è inversamente proporzionale a  $V$

### 25.8. L'equazione di stato dei gas

Tutte e tre le relazioni che abbiamo visto nel paragrafo precedente possono essere sintetizzate in un'unica formula che si chiama equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = \text{costante} \cdot T$$

Essa afferma che il prodotto pressione per volume, nel caso di un gas rarefatto, è proporzionale alla temperatura assoluta a cui si trova il gas. Se dunque raddoppiamo la temperatura mantenendo costante il volume, allora la pressione raddoppia. Se nel raddoppiare la temperatura manteniamo fissa la pressione, allora è il volume a raddoppiare. La costante che compare nell'equazione di stato dipende dalla quantità di gas che prendiamo in considerazione: più gas mettiamo in uno stesso volume, più grande sarà la sua pressione, dunque anche il prodotto  $PV$ .

La quantità di gas si può esprimere in termini microscopici, specificando il numero  $N$  di molecole da cui è composto, oppure in termini macroscopici, specificandone la quantità di sostanza  $n$  (cioè il numero di moli che contiene). Il legame tra  $N$  e  $n$ , come sapete, è rappresentato dal numero di Avogadro:

$$N = n \cdot N_A$$

Se esprimiamo la quantità di gas in termini del numero  $n$  di moli, l'equazione si scrive così:

$$PV = nRT$$

Il valore di  $R$ , che si chiama costante dei gas, si ricava dagli esperimenti:

$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ . Questo significa che il prodotto pressione per volume vale 8,31 joule per ogni mole di gas considerata, e per ogni kelvin di temperatura assoluta.

Se invece vogliamo esprimere la quantità di gas specificandone il numero  $N$  di molecole occorre usare una costante molto più piccola, che si indica con  $k$  e che si chiama costante di Boltzmann:

$$PV = NkT$$

Dal momento che  $N$  è  $6 \cdot 10^{23}$  volte più grande di  $n$ , la costante di Boltzmann  $k$  dovrà per forza essere  $6 \cdot 10^{23}$  volte più piccola della costante dei gas  $R$ :

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

### 25.9. La sintesi finale

Il modello di gas ideale sviluppato nella lezione 22 ci ha portati a concludere che

$$PV = 2/3 \cdot N \cdot \langle E_c \rangle$$

Ora abbiamo ricavato che

$$PV = NkT$$

Il confronto delle due equazioni ci permette di concludere che:

$$\langle E_c \rangle = 3/2 kT$$

È un risultato semplice e fantastico: ogni molecola di un gas rarefatto che si trova alla temperatura  $T$ , nel suo incessante moto di traslazione da una parete all'altra del recipiente, ha in media un'energia data da  $3/2kT$ .