

### 3 La temperatura dal punto di vista microscopico → Esercizi a pag. 437

In che cosa differisce, dal punto di vista microscopico, l'aria calda che gonfia una mongolfiera dall'aria fredda? Vogliamo determinare la relazione tra la temperatura di un gas e l'energia delle sue molecole.



$$[5] \quad p = \frac{Nm\langle v \rangle^2}{3V}$$

#### Temperatura assoluta ed energia cinetica media

Isoliamo il prodotto  $pV$  nell'equazione [5]:

$$pV = \frac{Nm\langle v \rangle^2}{3}$$

Poniamo  $N = N_A n$ , dove  $N_A$  è la costante di Avogadro ed  $n$  le moli, e confrontiamo questa formula con l'equazione di stato del gas perfetto,  $pV = nRT$ . Uguagliando tra loro i secondi membri e isolando  $\langle v \rangle^2$ , troviamo

$$\frac{N_A n m \langle v \rangle^2}{3} = nRT \Rightarrow \langle v \rangle^2 = \frac{3RT}{N_A m}$$

Moltiplichiamo membro a membro l'ultima equazione per  $\frac{1}{2} m$ :

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3nRT}{2N_A n}$$

Al primo membro abbiamo ottenuto l'energia cinetica media di traslazione  $K_{m,trasl}$ . Allora possiamo scrivere:

$$K_{m,trasl} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad [8]$$

Il rapporto tra  $R$  ed  $N_A$  è chiamato **costante di Boltzmann**, in onore del fisico, matematico e filosofo austriaco Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), ed è indicato con il simbolo  $k_B$ . Questa costante è oggi fissata al valore esatto

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,380649 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad [9]$$

ed è utilizzata nella definizione ufficiale del kelvin, l'unità di temperatura del SI. Poiché una temperatura moltiplicata per  $k_B$  ha le dimensioni fisiche di un'energia, il valore unitario di 1 K è assegnato alla variazione di temperatura  $\Delta T$  che corrisponde alla variazione di energia  $\Delta E = k_B \Delta T = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J}$ .

Oltre a legare il kelvin al joule, e quindi alle unità fondamentali della meccanica ( $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ), la costante  $k_B$  mette in relazione la temperatura assoluta di un sistema con l'energia cinetica media dei suoi costituenti microscopici. Usando la definizione [9], possiamo infatti riscrivere la [8] come segue:

$$\text{energia cinetica media di traslazione (J)} \quad K_{m,trasl} = \frac{3}{2} k_B T \quad [10] \quad \begin{array}{l} \text{costante di Boltzmann (J/K)} \\ \text{temperatura assoluta (K)} \end{array}$$

**CONSTANTE DI BOLTZMANN**

**ENERGIA CINETICA MEDIA IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA ASSOLUTA**

**Che cosa dice la formula**

Questo risultato dice che la temperatura assoluta  $T$  e l'energia cinetica media di traslazione  $K_{m,trasl}$  sono direttamente proporzionali.

È possibile dimostrare che  $T$  è direttamente proporzionale non solo a  $K_{m,trasl}$ , ma anche, con un diverso coefficiente di proporzionalità, all'energia cinetica media «generale»  $K_m$ , uguale alla somma di  $K_{m,trasl}$  e del contributo dovuto ai moti molecolari di rotazione.



Wikimedia Commons

Inoltre, la [10] vale per il gas perfetto e per tutta la materia, compresi i liquidi e i solidi.

Quindi la temperatura assoluta, che finora abbiamo definito solo in modo operativo, assume un nuovo significato:

la temperatura assoluta  $T$  di una sostanza è una misura dell'energia cinetica media  $K_m$  delle sue molecole (o atomi).

ESEMPIO

Un gas perfetto si trova alla temperatura di  $-23\text{ }^\circ\text{C}$ .

- ▶ Qual è l'energia cinetica media di traslazione delle sue molecole?
- ▶ Come varia tale energia se la temperatura aumenta fino a  $227\text{ }^\circ\text{C}$ ?

### Risoluzione

- La temperatura assoluta che corrisponde alla temperatura Celsius  $t = -23\text{ }^\circ\text{C}$  è  $T = 250\text{ K}$ . Per la [10], l'energia cinetica media di traslazione a questa temperatura è

$$K_{m, \text{trasl}} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} (1,380649 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}) (250\text{ K}) = 5,18 \times 10^{-21} \text{ J}$$

- La temperatura assoluta che corrisponde a  $227\text{ }^\circ\text{C}$  è  $500\text{ K}$ , doppia rispetto alla precedente. Per la proporzionalità diretta tra  $K_{m, \text{trasl}}$  e  $T$ , al raddoppiare di  $T$  anche  $K_{m, \text{trasl}}$  raddoppia, cioè diventa uguale a  $1,04 \times 10^{-20} \text{ J}$ .

### Un'altra forma per l'equazione di stato del gas perfetto

Le costanti di Boltzmann e di Avogadro e la costante universale dei gas sono legate dalla relazione [9], che combinata con la relazione  $N = nN_A$  tra il numero di molecole  $N$  e le moli  $n$ , ci permette di scrivere l'uguaglianza

$$Nk_B = nN_A \frac{R}{N_A} = nR \quad [11]$$

Una forma equivalente per l'equazione di stato del gas perfetto,  $pV = nRT$ , è dunque

$$pV = Nk_B T \quad [12]$$

### Lo zero assoluto

L'energia cinetica media di traslazione  $K_{m, \text{trasl}}$  è una grandezza sempre positiva o al limite nulla e  $k_B$  è una costante maggiore di zero. Quindi, per la [10], anche la temperatura assoluta  $T$  è maggiore o uguale a zero.

La temperatura assoluta non può assumere valori negativi.

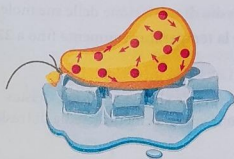
La temperatura di  $0\text{ K}$  è detta **zero assoluto** perché è la minima concepibile: a  $T = 0\text{ K}$  tutte le molecole sarebbero ferme ( $K_{m, \text{trasl}} = 0\text{ J}$ ) e non potrebbero essere rallentate ulteriormente.

## 4 Le velocità molecolari

→ Esercizi a pag. 438

Abbiamo visto che la temperatura assoluta di un gas è direttamente proporzionale all'energia cinetica media delle sue molecole. Poiché l'energia cinetica media dipende dalle velocità molecolari, possiamo affermare che tali velocità variano al variare della temperatura. In termini semplici,

- quando scaldiamo un gas, le sue molecole diventano più veloci;
- quando lo raffreddiamo, le sue molecole diventano più lente.



### Temperatura assoluta e velocità quadratica media

Combiniamo la formula [4] con la [10]:

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle v \rangle^2 = \frac{3k_B T}{m}$$

$$[4] K_{m,trasl} = \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2$$

$$[10] K_{m,trasl} = \frac{3}{2} k_B T$$

Vediamo che la velocità quadratica media  $\langle v \rangle$  è direttamente proporzionale alla radice quadrata della temperatura assoluta  $T$  e inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa  $m$  delle singole molecole:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad [13]$$

velocità quadratica media (m/s) —————  
 costante di Boltzmann (J/K)  
 temperatura assoluta (K)  
 massa di una molecola (kg)

**VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA**

Per avere un'idea delle velocità in gioco, a 300 K la velocità quadratica media di una molecola di azoto ( $N_2$ ) vale circa 520 m/s e quella di una molecola di diossido di carbonio ( $CO_2$ ) circa 410 m/s.

Simulazione PhET  
(nell'ebook)  
Proprietà dei gas



### Cammino libero medio

A velocità così elevate, le molecole allo stato gassoso si sposterebbero di centinaia di metri ogni secondo, se non urtassero altre molecole cambiando direzione a ogni urto. Poiché il moto di agitazione termica è disordinato e casuale, le lunghezze dei tratti rettilinei percorsi dalle molecole possono assumere un'infinità di valori. Si definisce **cammino libero medio** la media di tali lunghezze.

Rappresentando le molecole come sferette rigide di raggio  $r$  che si urtano quando vengono a contatto, la teoria cinetica prevede che il cammino libero medio  $\bar{\ell}$  sia *inversamente proporzionale* a  $r^2$  e al numero di molecole per unità di volume,  $N/V$ . →

$$\bar{\ell} \propto \frac{V}{r^2 N}$$

In termini quantitativi, il cammino libero delle molecole d'aria in condizioni normali è dell'ordine di  $10^{-7}$  m.

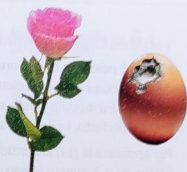


Questo risultato è intuitivo, perché gli urti sono più frequenti se le molecole in movimento sono più grandi e se, in un dato volume, sono più numerose.

ESEMPIO

La sostanza che percepiamo come profumo di rosa è il geraniolo ( $C_{10}H_{18}O$ ), di massa molecolare  $m_1 = 154$  u, e l'odore di uovo avariato è dovuto al solfuro di idrogeno ( $H_2S$ ), di massa molecolare  $m_2 = 34,1$  u.

- Una rosa e un uovo avariato sono alla stessa distanza dal tuo naso: quale dei due odori ti arriva prima? Qual è il **rapporto tra le velocità quadratiche medie** delle molecole delle due sostanze?
- Qual è la **velocità quadratica media** delle molecole di geraniolo alla temperatura di  $20^\circ C$ ?



### Risoluzione

- A una data temperatura le molecole di geraniolo, di massa maggiore, hanno velocità quadratica media minore. Quindi la propagazione del profumo di rosa è più lenta e l'odore che arriva prima è quello sgradevole dell'uovo marcio. Dalla [13], otteniamo

$$\frac{\langle v_2 \rangle}{\langle v_1 \rangle} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \sqrt{\frac{154 \text{ u}}{34,1 \text{ u}}} = 2,13$$

- Nella [13] la temperatura è espressa in kelvin e la massa in kilogrammi. Ponendo  $T = (20 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}$  ed  $m_1 = 154 \times 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg} = 2,56 \times 10^{-25} \text{ kg}$ , otteniamo

$$\langle v_1 \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_1}} = \sqrt{\frac{3(1,380649 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})}{2,56 \times 10^{-25} \text{ kg}}} = 218 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$



## LA MATEMATICA PER LA FISICA

### LA DESCRIZIONE DEI FENOMENI CASUALI

Immaginiamo di lanciare un dado truccato, che ha una faccia che uscirà con più probabilità delle altre. A priori non possiamo dire qual è tra le sei possibili. Per scoprirlo dobbiamo lanciare il dado molte volte. In questo modo, la probabilità che esca una faccia di valore  $k$  tra 1 e 6 è data con buona approssimazione dal rapporto

$$P_k = \frac{\text{numero di volte in cui è uscito } k}{\text{numero di tentativi}} \quad [14]$$

L'approssimazione è tanto più buona quanto più grande è il numero di tentativi, cioè di lanci del dado. Con un dado *non* truccato, troveremo che un certo numero, per esempio  $k = 1$ , uscirebbe circa 100 volte su 600 lanci. Allora la [14] darebbe il risultato  $P_{k=1} = 100/600 = 1/6$ , in accordo con il fatto che le sei facce di un dado non truccato sono equiprobabili.

### Variabili casuali discrete e probabilità

In base alla definizione [14], la probabilità  $P_k$  che si verifichi un evento  $k$  in un fenomeno casuale è un numero compreso tra 0 e 1 e, poiché uno tra i possibili eventi si verifica a ogni tentativo, la somma delle probabilità di tutti gli eventi è uguale a 1:

$$\sum_k P_k = 1 \quad [15]$$

La probabilità [14] è associata a una *variabile casuale discreta*, cioè una variabile casuale che ha un numero finito di valori possibili (per esempio, i sei valori delle facce del dado), oppure ha infiniti valori possibili che tuttavia sono elencabili (come i numeri naturali).

### Variabili casuali continue e densità di probabilità

Mentre è possibile creare una lista (anche se infinita) dei valori che può assumere una variabile casuale *discreta*, non è possibile elencare i valori di una variabile casuale *continua*. Un esempio di variabile casuale continua è il modulo  $v$  della velocità di una molecola nel moto di agitazione termica di un gas. Nel modello del gas perfetto, i valori possibili di  $v$  sono espressi da tutto l'insieme dei numeri reali non negativi.

Per applicare la [14] allo studio dell'agitazione termica del gas, possiamo definire una variabile discreta a partire da  $v$ . A questo scopo dividiamo i valori possibili di  $v$  in intervalli  $\Delta v_1, \Delta v_2, \Delta v_3$  ecc.

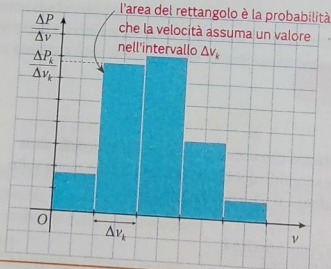
Supponiamo di misurare la velocità di una molecola molte volte (non necessariamente per la stessa molecola ogni volta). Allora, dalla [14], troviamo che la probabilità  $\Delta P_k$  che il valore di  $v$  appartenga all'intervallo  $k$ -esimo è

$$\Delta P_k = \frac{\text{numero di volte in cui la misura di } v \text{ cade in } \Delta v_k}{\text{numero di misurazioni}}$$

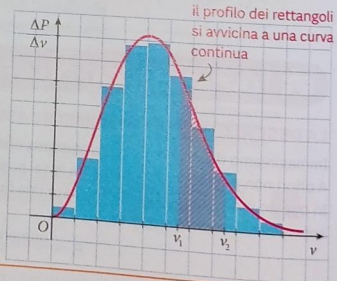
Di certo ogni valore misurato di  $v$  cadrà in uno degli intervalli  $\Delta v_k$ , quindi vale la relazione [15], che possiamo anche scrivere come  $\sum_k \frac{\Delta P_k}{\Delta v_k} \Delta v_k = 1$ .

Per visualizzare i risultati delle misurazioni, costruiamo un istogramma, riportando gli intervalli di velocità  $\Delta v_k$  in ascissa e i rapporti  $\Delta P_k / \Delta v_k$  in ordinata.

- La probabilità  $\Delta P_k$  che la velocità  $v$  appartenga all'intervallo  $\Delta v_k$  è l'area del rettangolo di base  $\Delta v_k$  e altezza  $\frac{\Delta P_k}{\Delta v_k}$ . La somma di tutte queste aree è 1.



- Per  $\Delta v_k$  sempre più piccoli, il profilo superiore dei rettangoli si avvicina a una curva continua. La probabilità  $\Delta P$  che  $v$  sia compresa tra  $v_1$  e  $v_2$  coincide con l'area compresa sotto il grafico tra  $v_1$  e  $v_2$ .



Il rapporto  $\frac{\Delta P}{\Delta v}$  è una funzione di  $v$  chiamata **densità di probabilità** e contiene le informazioni fisiche del fenomeno casuale, cioè dice come sono distribuite le velocità delle molecole del gas.

### Distribuzione di velocità

Invertendo la [14] otteniamo che, se un fenomeno casuale si ripete  $N$  volte, con  $N$  molto grande, il prodotto  $NP_k$  è il numero di volte che ci aspettiamo di osservare l'evento  $k$ . Una relazione analoga vale per un gas formato da  $N$  molecole: se  $\Delta P$  è la probabilità che una singola molecola abbia velocità compresa in un intervallo  $\Delta v$ , allora  $\Delta N = N\Delta P$  è il numero di molecole che ci aspettiamo di trovare in  $\Delta v$ .

La funzione  $\frac{\Delta N}{\Delta v}(v) = N \frac{\Delta P}{\Delta v}(v)$  è chiamata **distribuzione di velocità**. L'area sotto il suo grafico tra  $v_1$  e  $v_2$  rappresenta il numero di molecole con velocità compresa tra  $v_1$  e  $v_2$ .

## La distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

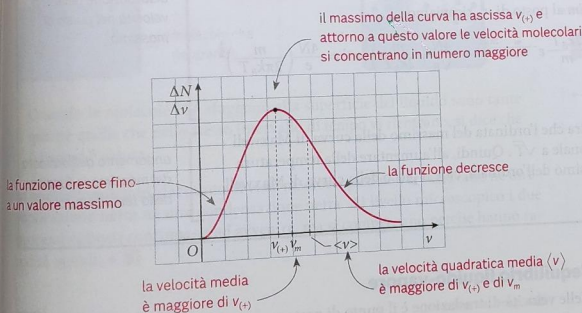
Intorno al 1860 il fisico scozzese James Clerk Maxwell (1831-1879) prese in esame un gas perfetto composto da  $N$  molecole di massa  $m$  e mantenuto alla temperatura assoluta  $T$ .

Come detto nella scheda precedente, il moto di agitazione termica delle molecole di un gas è un fenomeno casuale ed è comodo studiarlo in funzione dei valori che può assumere il modulo  $v$  della velocità di ogni singola molecola. Per calcolare quante molecole appartengono a un determinato intervallo di velocità, dobbiamo conoscere la *distribuzione delle velocità molecolari*  $\frac{\Delta N}{\Delta v}(v)$ , che Maxwell espresse in questa forma:

$$\frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad [16]$$

**DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ MOLECOLARI**

La distribuzione [16], detta anche *curva di Maxwell*, è rappresentata nella figura.



L'area delimitata dall'asse delle velocità e dal grafico della distribuzione  $\frac{\Delta N}{\Delta v}$  tra due ascisse  $v_1$  e  $v_2$  è il numero di molecole con velocità compresa tra  $v_1$  e  $v_2$  [→ LA MATEMATICA PER LA FISICA, pag. 421] e l'intera area sotto il grafico è il numero totale  $N$  delle molecole.

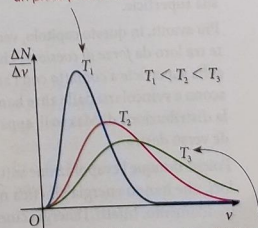
La curva assume un valore massimo ed è asimmetrica. Essa infatti si prolunga verso destra perché ha un valore minimo (0 m/s), ma non ha alcun limite massimo (in linea di principio, nel modello del gas perfetto). Per questa asimmetria, la velocità  $v_{(+)}$  a cui corrisponde il massimo della curva non coincide con la velocità media  $v_m$ , definita come media aritmetica dei moduli delle velocità molecolari, né con la velocità quadratica media  $\langle v \rangle$ .

Al variare della temperatura, la curva di Maxwell cambia forma.

■ Quando la temperatura diminuisce, anche  $v_m$  e  $\langle v \rangle$  diminuiscono. Tuttavia, poiché l'area sotto la curva è uguale a  $N$  e non può cambiare, l'ordinata del massimo della curva aumenta. Così, il grafico sviluppa un picco (linea blu nella figura a lato).

■ Viceversa, quando la temperatura aumenta,  $v_m$  e  $\langle v \rangle$  aumentano, il picco si abbassa e il grafico diventa più schiacciato (linea verde): rispetto a prima, è più probabile trovare molecole con velocità molto più grandi della media.

a basse temperature la curva di Maxwell ha un picco pronunciato

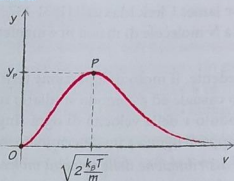


all'aumentare della temperatura il picco si abbassa e la curva si allarga

**PROBLEMA MODELLO 2** La curva di Maxwell

Si dimostra che la curva di Maxwell raggiunge il suo massimo valore per  $v = v_{(+)}$ .

- 1 Calcola il valore dell'ordinata di tale punto di massimo.
- 2 Quale relazione c'è tra il valore ricavato e la temperatura?



DATO

$$\bullet v_{(+)} = \sqrt{2k_B T/m}$$

INCOGNITA

$$\bullet y_p = \frac{\Delta N}{\Delta v}(v_{(+)}) = ?$$

**RISOLUZIONE**

- 1 La distribuzione delle velocità è data dalla funzione

$$y(v) = \frac{\Delta N}{\Delta v}(v) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Sostituendo  $v_{(+)}^2 = 2k_B T/m$  al posto di  $v^2$ , ricaviamo

$$y_p = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2k_B T}{m} e^{-\frac{m}{2k_B T} \frac{2k_B T}{m}} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-1} = \frac{4N}{e} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$y_p = \frac{4N}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$$

- 2 Il risultato ottenuto mostra che l'ordinata del massimo della curva di Maxwell è inversamente proporzionale a  $\sqrt{T}$ . Quindi, all'aumentare della temperatura diminuisce il valore massimo dell'ordinata, cioè il picco della curva di Maxwell si abbassa.

distribuzione delle velocità nel punto di massimo

andamento dell'ordinata del massimo in funzione della temperatura

**L'evaporazione e l'equilibrio liquido-vapore**

La distribuzione di Maxwell delle velocità di traslazione è il punto di partenza per capire le proprietà comuni a tutti i moti di agitazione termica, anche nei gas reali, nei liquidi e nei solidi.

I moti di agitazione termica, per esempio, sono alla base del fenomeno dell'**evaporazione**, cioè del lento passaggio allo stato aeriforme che i liquidi compiono a temperature minori della temperatura di ebollizione.

A differenza dell'**ebollizione**, che è un processo tumultuoso in cui le bolle di vapore si formano in tutto il volume del liquido, l'evaporazione interessa solo la sua superficie.

Più avanti, in questo capitolo, vedremo che le molecole di un liquido sono legate tra loro da **forze di coesione**, che ostacolano la fuga anche alle molecole poste sulla superficie in contatto con l'aria. Tra le molecole superficiali, quelle che riescono a svincolarsi dalle altre hanno velocità particolarmente elevate, cioè, nella distribuzione di Maxwell, appartengono alla «coda» della curva che si estende verso destra.

Poiché dunque l'evaporazione sottrae al liquido una parte delle molecole più veloci, che hanno energia cinetica maggiore, essa costituisce un processo di raffreddamento. Infatti, l'energia cinetica media  $K_m$  delle molecole non ancora evaporate diminuisce progressivamente e, per la proporzionalità diretta tra  $K_m$  e la temperatura assoluta  $T$ , anche la temperatura del liquido diminuisce.

L'evaporazione svuota le pozzanghere e asciuga i panni stesi. Tuttavia, in certe condizioni, questo processo non trasforma in vapore tutto il liquido, ma conduce il sistema a uno stato di equilibrio in cui il liquido e il vapore coesistono. Supponiamo di versare dell'acqua in un recipiente, senza riempirlo del tutto, e poi di chiudere il recipiente. L'acqua comincia a evaporare e le molecole che passano allo stato aeriforme si muovono per agitazione termica nel volume disponibile. Alcune di esse urtano la superficie del liquido e vengono di nuovo catturate.

■ Finché il vapore è poco denso, in un dato intervallo di tempo le molecole di acqua che sfuggono alla superficie liquida sono più numerose di quelle che vi rientrano.



molecole che evaporano

molecole che rientrano

■ A mano a mano che la densità del vapore aumenta, anche la rapidità con cui le molecole rientrano nel liquido aumenta, fino a uguagliare la rapidità di evaporazione.



**Approfondimento**  
La relazione tra liquido e vapore



**? Una questione di recipiente**

- Per evaporare completamente a temperatura ambiente, l'acqua contenuta in un bicchiere impiega meno tempo se resta nel bicchiere o se viene versata sul pavimento? Perché?

Quando le molecole che sfuggono alla superficie del liquido sono tante quante quelle che nello stesso intervallo di tempo vi rientrano, si dice che il vapore è *saturo*.

In queste condizioni, dal punto di vista macroscopico non si osservano né un'evaporazione netta né una condensazione netta. Al livello microscopico i due processi opposti continuano ad avvenire, ma si compensano perché hanno rapidità uguali. →

## 5 I gas reali

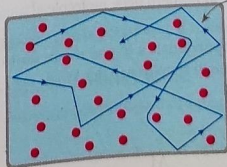
→ Esercizi a pag. 440

Il modello del gas perfetto:

- trascura le dimensioni delle molecole rispetto a quelle del recipiente;
- trascura le forze intermolecolari;
- assume che le molecole interagiscano tra loro e con le pareti del contenitore solo tramite urti elastici.

Queste approssimazioni sono accettabili quando si vuole studiare un gas sufficientemente rarefatto e a temperatura molto maggiore della sua temperatura di liquefazione. Se una delle due condizioni non è soddisfatta, si dice che il gas è *reale* in quanto non è efficacemente descritto dal modello del gas perfetto.

Il volume occupato da un gas reale è densamente popolato di molecole. Ciascuna di queste molecole può muoversi solo nello spazio lasciato libero dalle altre e il suo moto è determinato non solo dagli urti, ma anche dalle forze attrattive esercitate su di essa dalle molecole circostanti.



una molecola di un gas reale segue traiettorie determinate da urti e forze attrattive

Nel 1873 il fisico olandese **Johannes van der Waals** (1837-1923) propose un'equazione di stato per i gas reali, che tenesse conto sia delle interazioni tra le molecole sia del volume da esse occupato.

### Il volume specifico

Riscriviamo l'equazione di stato del gas perfetto,  $pV = nRT$ , sostituendo alle moli  $n$  il rapporto tra la massa totale  $M$  del gas (in kilogrammi) e la sua massa molare  $M$  (convertita dalla sua unità usuale, il g/mol, all'unità SI, il kg/mol). Poniamo, cioè,  $n = M/M$ :

$$pV = \frac{M}{M} RT \Rightarrow p \frac{V}{M} = \frac{R}{M} T$$

Il rapporto tra  $V$  e  $M$  che compare al primo membro della seconda equazione è il volume del gas per unità di massa. Questa grandezza è detta **volume specifico** ed è qui indicata con il simbolo  $V_s$ :

$$V_s = \frac{V}{M}$$

volume specifico (m<sup>3</sup>/kg)
volume (m<sup>3</sup>)
massa (kg)

[17]

VOLUME SPECIFICO

Il volume specifico è il reciproco della densità  $d = M/V$  del gas:

$$V_s = \frac{1}{d}$$

[18]

Usando la definizione [17], l'equazione di stato del gas perfetto può essere riscritta come

$$pV_s = \frac{R}{M} T$$

[19]

### L'equazione di stato di van der Waals

Van der Waals adattò l'equazione [19] ai gas reali mediante due modifiche:

- al volume specifico sottrasse un termine  $b$  (il *covolume*), per tenere conto del volume occupato dalle molecole per unità di massa;
- alla pressione aggiunse un contributo dato dal prodotto tra un coefficiente  $a$  e il quadrato della densità  $d$  del gas, per descrivere l'effetto delle interazioni tra molecole.

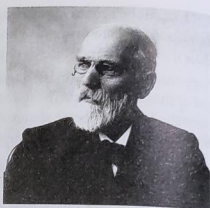
Il termine  $ad^2$  aggiunto alla pressione nasce dal considerare che, in qualunque sistema, il numero di urti è direttamente proporzionale sia al numero dei proiettili sia al numero dei bersagli presenti per unità di volume. Poiché in un gas ogni molecola è, allo stesso tempo, un proiettile e un bersaglio, il numero di interazioni è direttamente proporzionale al numero delle molecole al quadrato e quindi a  $d^2$ .

Per la [18], il termine direttamente proporzionale a  $d^2$  può essere scritto come  $ad^2 = a/V_s^2$ . In questo modo, l'equazione di stato di van der Waals per i gas reali assume la forma

$$\left(p + \frac{a}{V_s^2}\right)(V_s - b) = \frac{R}{M} T$$

[20]

EQUAZIONE DI STATO DI VAN DER WAALS



WIKIMEDIA COMMONS

I coefficienti (positivi)  $a$  e  $b$  dipendono dal particolare gas.

Costanti di Van der Waals per alcuni gas

Gas	Simbolo	$a \left( \times 10^2 \frac{\text{m}^5}{\text{kg} \cdot \text{s}^2} \right)$	$b \left( \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right)$
Diossido di carbonio	CO <sub>2</sub>	1,879	9,70
Diossido di zolfo	SO <sub>2</sub>	1,657	8,80
Azoto	N <sub>2</sub>	1,794	14,0
Cloro	Cl <sub>2</sub>	1,308	7,93
Elio	He	2,152	59,2
Idrogeno	H <sub>2</sub>	59,87	131
Metano	CH <sub>4</sub>	8,877	26,7
Ossigeno	O <sub>2</sub>	1,346	9,94

Se il gas è abbastanza rarefatto, la sua densità è bassa e quindi il suo volume specifico  $V_s = 1/d$  è grande in confronto al covolume  $b$ . Inoltre, se la temperatura del gas è molto maggiore della sua temperatura di liquefazione, si può dimostrare che il termine correttivo  $a/V_s^2$  risulta molto minore della pressione  $p$  del gas. → Allora, in questo caso limite, l'equazione di stato di van der Waals restituisce quella del gas perfetto.

L'equazione di van der Waals può essere riscritta come

$$\frac{\frac{a}{pV_s^2}}{1 + \frac{a}{pV_s^2}} = \left(1 - \frac{b}{V_s}\right) \frac{aM}{RV_s T}$$

Se il gas è rarefatto, il termine tra parentesi è circa uguale a 1. Inoltre, se il rapporto  $aM/(RV_s T)$  è molto minore di 1, cioè se la temperatura del gas è abbastanza elevata, anche il membro sinistro dell'equazione dev'essere molto minore di 1.

Perciò

$$\frac{a}{pV_s^2} \ll 1 \Rightarrow \frac{a}{V_s^2} \ll p$$

Ciò significa che nella [20] possiamo trascurare il termine correttivo  $a/V_s^2$  rispetto alla pressione  $p$ .

### PROBLEMA MODELLO 3 L'equazione di van der Waals per l'ossigeno

Il manometro di una bombola di ossigeno da 5,00 L indica una pressione di  $60,3 \times 10^5$  Pa. Nella bombola restano 400 g di gas.

- 1 Confronta i termini  $a/V_s^2$  e  $b$  rispettivamente con la pressione e il volume specifico del gas.
- 2 Calcola la temperatura del gas con l'equazione di van der Waals.
- 3 Confronta il risultato ottenuto con la temperatura ricavata dall'equazione di stato del gas perfetto.

DATI

- $V = 5,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- $p = 60,3 \times 10^5 \text{ Pa}$
- $M = 400 \text{ g} = 0,400 \text{ kg}$

DATI IMPLICITI

- $a = 134,6 \text{ m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s}^2)$
- $b = 9,94 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$

INCOGNITA

- $T = ?$

## RISOLUZIONE

- 1 Il volume specifico dell'ossigeno contenuto nella bombola è

$$V_s = \frac{V}{M} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0,400 \text{ kg}} = 0,0125 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

I termini correttivi di van der Waals sono

$$\frac{a}{V_s^2} = \frac{134,6 \frac{\text{m}^5}{\text{kg} \cdot \text{s}^2}}{\left(1,25 \times 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)^2} = 8,61 \times 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} = 8,61 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$b = 9,94 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Confrontati rispettivamente con la pressione e il volume specifico del gas, i due termini corrispondono a questi valori percentuali:

$$\frac{\frac{a}{V_s^2}}{p} = \frac{8,61 \times 10^5 \text{ Pa}}{60,3 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0,143 = 14,3\%$$

$$\frac{b}{V_s} = \frac{9,94 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}}{1,25 \times 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} = 0,0795 = 7,95\%$$

I termini correttivi sono piccoli ma non trascurabili; perciò, consideriamo l'ossigeno nella bombola come un gas reale.

- 2 Il gas contenuto nella bombola è ossigeno molecolare  $\text{O}_2$ , quindi la sua massa molare è il doppio di quella dell'ossigeno atomico:

$$M = 2 \times 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 32,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 32,00 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Ricaviamo la temperatura dall'equazione di van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V_s^2}\right)(V_s - b) = \frac{R}{M} T$$

Calcoliamo  $V_s - b = 0,0125 \text{ m}^3/\text{kg} - 9,94 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg} = 0,0115 \text{ m}^3/\text{kg}$ , isoliamo  $T$  e otteniamo

$$\begin{aligned} T &= \frac{M}{R} \left(p + \frac{a}{V_s^2}\right)(V_s - b) = \\ &= \frac{32,00 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} (60,3 \times 10^5 \text{ Pa} + 8,61 \times 10^5 \text{ Pa}) \left(0,0115 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right) = \\ &= (3,849 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{K}/\text{J}) (6,89 \times 10^6 \text{ Pa}) \left(0,0115 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right) = 305 \text{ K} \end{aligned}$$

- 3 Se consideriamo l'ossigeno nella bombola come un gas perfetto, dall'equazione di stato otteniamo una temperatura pari a

$$T' = \frac{M}{R} p V_s = \frac{32,00 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} (60,3 \times 10^5 \text{ Pa}) \left(0,0125 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right) = 290 \text{ K}$$

Quindi, usando l'equazione di stato del gas perfetto, si otterrebbe una temperatura di 15 K inferiore a quella effettiva calcolata con l'equazione di van der Waals.

calcolo dei  
termini correttivi di  
van der Waals

calcolo della temperatura  
con l'equazione di  
van der Waals

calcolo della temperatura  
con l'equazione di stato  
del gas perfetto

## 6 L'energia interna

→ Esercizi a pag. 441

Quando la temperatura aumenta, l'energia cinetica media delle molecole aumenta in proporzione. Le molecole hanno un'energia cinetica perché si muovono disordinatamente per agitazione termica, ma questa non è la loro unica forma di energia. Se sono abbastanza vicine, esse interagiscono con forze di natura elettrica, alle quali corrisponde un'energia potenziale.

L'energia potenziale  $U_{\text{pot}}$  associata alle forze intermolecolari di un sistema è uguale al lavoro che compiono queste forze quando tutte le molecole del sistema sono portate a grande distanza l'una dall'altra.

Con questa definizione si sottintende che l'energia potenziale sia posta uguale a zero nello stato in cui il sistema è disgregato, cioè quando tutte le sue molecole sono infinitamente lontane tra loro.

Le forze intermolecolari dipendono dalla distanza reciproca delle molecole:

- sono generalmente *attrattive*, con un modulo che decresce all'aumentare della distanza e che diventa trascurabile oltre i  $10^{-7}$  m;
- sono *repulsive* solo quando le molecole sono così vicine da sovrapporsi, cioè per distanze dell'ordine di  $10^{-9}$  m.

Mentre le molecole si allontanano, le forze intermolecolari attrattive, dette **forze di coesione**, compiono un *lavoro negativo*; quindi, per come è definita,

l'energia potenziale  $U_{\text{pot}}$  di un sistema di molecole è negativa.

Se si sommano l'energia potenziale e le energie cinetiche di tutte le molecole, si ottiene l'**energia interna**  $U$ :

l'energia interna  $U$  è l'energia complessiva dei costituenti microscopici di un sistema.

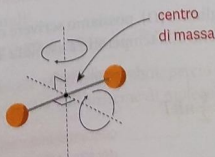
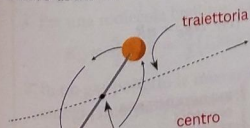


### ■ L'agitazione termica e l'equipartizione dell'energia

Per studiare le **proprietà microscopiche della materia**, in certi casi è sufficiente descrivere le molecole come punti materiali, in altri è più opportuno rappresentarle come corpi rigidi. Il modello del punto materiale è accurato per le molecole monoatomiche (costituite da un solo atomo come quella dell'elio, He), ma non per le molecole biatomiche (di due atomi come quella dell'ossigeno,  $O_2$ ).

■ Una molecola biatomica somiglia a un piccolo manubrio, il cui movimento può essere scomposto in due parti: la *traslazione* del centro di massa lungo una certa traiettoria e la *rotazione* attorno al centro di massa.

■ La rotazione può essere a sua volta scomposta in *due moti rotatori indipendenti* attorno a due assi passanti per il centro di massa, perpendicolari tra loro e all'asse longitudinale della molecola.



Per le molecole monoatomiche, schematizzate come punti materiali che possono solo traslare, sappiamo che l'energia cinetica media  $K_m$  e la temperatura assoluta  $T$  sono legate dalla relazione

$$K_m = \frac{3}{2} k_B T$$

Per le molecole con più atomi, la cui agitazione termica comprende moti di traslazione e di rotazione, questa formula non esprime tutta l'energia cinetica media, ma solo quella di traslazione. L'energia cinetica media completa è data dal teorema di equipartizione dell'energia, secondo cui:

se  $\ell$  è il numero di gradi di libertà della molecola, cioè il numero delle coordinate che descrivono i suoi moti, la relazione tra  $K_m$  e  $T$  è

$$K_m = \frac{\ell}{2} k_B T \quad [21]$$

numero di gradi di libertà ————— costante di Boltzmann (J/K)  
 energia cinetica media (J) ————— temperatura assoluta (K)

**TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA**

Quindi, a ogni grado di libertà corrisponde la stessa energia cinetica media  $k_B T/2$ .

■ Una molecola monoatomica ha 3 gradi di libertà, perché è completamente localizzata dalle tre coordinate  $x$ ,  $y$  e  $z$ : per  $\ell = 3$ , la formula [21] si riduce alla nota espressione dell'energia cinetica media di traslazione.

■ Una molecola biatomica ha 5 gradi di libertà, perché per conoscere la sua posizione e la sua orientazione servono le tre coordinate  $x$ ,  $y$  e  $z$  del centro di massa e due coordinate angolari (per esempio latitudine e longitudine). In questo caso, per  $\ell = 5$ , dalla [21] si ottiene

$$K_m = \frac{5}{2} k_B T \quad [22]$$

Oltre una certa temperatura, il modello del corpo rigido non è più valido per le molecole biatomiche: è come se i due atomi fossero collegati da una molla anziché da un manubrio, quindi va considerato anche il moto di vibrazione.

**Che cosa dice la formula**

## ■ L'energia interna dei gas perfetti

Le molecole di un gas perfetto non interagiscono tra loro (eccetto che negli istanti in cui compiono urti elastici) e quindi hanno solo energia cinetica.

L'energia interna  $U$  di un gas perfetto coincide con l'energia cinetica totale  $K_{tot}$  delle sue molecole.

L'energia cinetica media delle molecole del gas è il rapporto  $K_m = K_{tot}/N$  tra  $K_{tot}$  e il numero di molecole  $N$ . Quindi,  $U = K_{tot} = N K_m$  e, per la [21],

$$U = \frac{\ell}{2} N k_B T \quad [23]$$

numero di gradi di libertà ————— numero di molecole  
 energia interna (J) ————— temperatura assoluta (K)  
 ————— costante di Boltzmann (J/K)

$$[21] \quad K_m = \frac{\ell}{2} k_B T$$

**ENERGIA INTERNA DI  $n$  MOLECOLE DI UN GAS PERFETTO**

In modo equivalente, usando l'uguaglianza [11], possiamo scrivere come segue l'energia interna di  $n$  moli di gas perfetto alla temperatura assoluta  $T$ :

$$U = \frac{\ell}{2} n R T \quad [24]$$

————— moli (mol)  
 ————— costante universale dei gas (J/(mol·K))

$$[11] \quad N k_B = n R$$

**ENERGIA INTERNA DI  $n$  MOLI DI UN GAS PERFETTO**

## L'energia interna dei gas reali, dei liquidi e dei solidi

L'energia interna  $U$  di un gas reale, così come quella di un liquido o di un solido, è la somma dell'energia cinetica totale  $K_{\text{tot}}$  (positiva) e dell'energia potenziale totale  $U_{\text{pot}}$  (negativa) dell'insieme delle sue molecole:

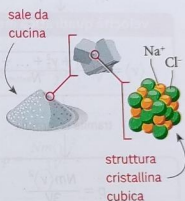
$$U = K_{\text{tot}} + U_{\text{pot}} \quad [25]$$

- **Nei gas** l'agitazione termica prevale sulle forze intermolecolari e, tra i due termini al secondo membro della [25],  $U_{\text{pot}}$  ha un valore assoluto molto più piccolo di  $K_{\text{tot}}$ .
- **Nei liquidi**, in cui le molecole sono più vicine e le forze di coesione sono più intense, l'effetto disgregante dell'agitazione termica e quello attrattivo delle forze intermolecolari sono confrontabili ( $K_{\text{tot}} \approx |U_{\text{pot}}|$ ).
- **Nei solidi** le forze intermolecolari vincono sull'agitazione termica ( $K_{\text{tot}} \ll |U_{\text{pot}}|$ ): i componenti microscopici di un solido sono legati tra loro e nella maggior parte dei casi formano una struttura regolare, chiamata *reticolo cristallino*.

L'energia che un solido assorbe durante la fusione non amplifica l'agitazione termica dei suoi componenti, ma è utilizzata per spezzare i legami chimici e far sì che gli atomi o le molecole possano scorrere via dalle posizioni di equilibrio. La rottura dei legami corrisponde a un aumento dell'energia potenziale del sistema.

Analogamente, l'energia necessaria per vaporizzare un liquido che bolle viene spesa contro le forze di coesione, per allontanare le molecole l'una dall'altra; aumenta così l'energia potenziale del sistema, ma non l'energia cinetica media di agitazione termica.

Quindi, durante la fusione e l'ebollizione la temperatura della sostanza resta costante perché l'energia cinetica media degli atomi o delle molecole non cambia; tuttavia l'energia potenziale aumenta e di conseguenza aumenta l'energia interna.



### PROBLEMA MODELLO 4 L'energia interna di un sistema

Un recipiente contiene  $4,61 \times 10^{22}$  molecole di idrogeno biatomico  $H_2$  che si muovono con velocità quadratica media di  $1,934 \times 10^3$  m/s. La massa di una molecola è  $3,35 \times 10^{-27}$  kg. Considera l'idrogeno come un gas perfetto.

- 1 A quale **temperatura** si trova il gas?
- 2 Calcola l'**energia cinetica media** delle molecole.
- 3 Calcola l'**energia interna** del sistema.

#### RISOLUZIONE

1 Ricaviamo la temperatura invertendo la formula  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$  ricavata dall'energia cinetica media di traslazione:

$$T = \frac{m \langle v \rangle^2}{3k_B} = \frac{(3,35 \times 10^{-27} \text{ kg})(1,934 \times 10^3 \text{ m/s})^2}{3 \times (1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K})} = 302 \text{ K}$$

2 Per una molecola biatomica vale  $\ell = 5$ , quindi

$$K_m = \frac{5}{2} k_B T = \frac{5}{2} (1,381 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}})(302 \text{ K}) = 1,04 \times 10^{-20} \text{ J}$$

3 In un gas perfetto le interazioni tra le molecole sono trascurabili, perciò la sua energia interna  $U$  è pari alla sola energia cinetica dell'insieme di molecole, cioè

$$U = NK_m = (4,61 \times 10^{22})(1,04 \times 10^{-20} \text{ J}) = 479 \text{ J}$$

#### DATI

- $N = 4,61 \times 10^{22}$
- $\langle v \rangle = 1,934 \times 10^3$  m/s
- $m = 3,35 \times 10^{-27}$  kg

#### INCIGNITE

- $T = ?$
- $K_m = ?$
- $U = ?$

calcolo della temperatura assoluta

calcolo dell'energia cinetica media

calcolo dell'energia interna del sistema

ESEMPIO

Una piastra radiante di area  $S = 0,18 \text{ m}^2$ , alla temperatura di  $83 \text{ }^\circ\text{C}$ , rimane accesa per mezz'ora in un ambiente a  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ . La piastra si comporta come un corpo nero.

► Calcola il flusso di **energia netta** dalla piastra verso la stanza.

**Risoluzione**

Visto che mezz'ora corrisponde a 1800 s, il flusso di energia netta è

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{tot}} &= \epsilon z S (T^4 - T_a^4) \Delta t = \\ &= 1 \left( 5,67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \right) (0,18 \text{ m}^2) [(273 + 83)^4 \text{ K}^4 + \\ &\quad - (273 + 16)^4 \text{ K}^4] (1800 \text{ s}) = 1,67 \times 10^5 \text{ J}\end{aligned}$$

**Video In laboratorio**  
Energia dai raggi solari

**? Ordini di grandezza**

La temperatura di un kiwi s di 1 K quella dell'ambiente.

► Il flusso netto di energia dal kiwi verso l'ambiente maggiore se la temperatura dell'ambiente è bassa oppure è elevata?

**3 Le trasformazioni termodinamiche**

→ Esercizi a pag. 481

Quando un sistema scambia energia con l'ambiente, subisce una trasformazione. Abbiamo già esaminato le trasformazioni in cui una delle tre variabili di stato (pressione, volume e temperatura) rimane costante [→ cap. 10, par. 4]. Descriviamo ora le trasformazioni termodinamiche in modo più generale.

**Gli stati termodinamici di equilibrio**

Consideriamo un gas perfetto contenuto in un recipiente cilindrico chiuso da un pistone mobile, che consente di variare il volume del recipiente, e quindi quello occupato dal gas. Il recipiente è fatto di materiale isolante, a eccezione di parti appositamente predisposte per consentire lo scambio di calore con l'ambiente quando necessario, attraverso il contatto con fiamme vive oppure con altri corpi.

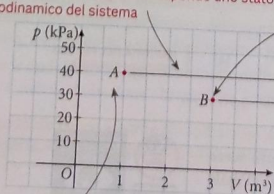
Se ognuna delle grandezze macroscopiche che descrivono un sistema è costante nel tempo ed è omogenea, cioè ha lo stesso valore in tutti i punti, si dice che il sistema è in uno **stato di equilibrio termodinamico**.

L'equilibrio termodinamico comprende tre tipi di equilibrio:

- **l'equilibrio termico**, cioè l'assenza di scambi di calore tra le parti del sistema, tutte alla stessa temperatura;
- **l'equilibrio chimico**, cioè la stabilità della composizione chimica e la struttura interna del sistema;
- **l'equilibrio meccanico**, cioè l'assenza di forze esterne non bilanciate.

Uno stato di equilibrio termodinamico è rappresentato da un punto in un grafico pressione-volume, con la pressione  $p$  in ordinata e il volume  $V$  in ascissa.

a ogni punto del piano  $p$ - $V$  corrisponde uno stato termodinamico del sistema



in B il volume è  $3 \text{ m}^3$  e la pressione è  $30 \text{ kPa}$



stato A



stato B

in A il volume è  $1 \text{ m}^3$  e la pressione è  $40 \text{ kPa}$

Dalla legge di stato del gas perfetto possiamo ricavare la relazione:

$$T = \frac{pV}{nR} \quad [5]$$

Quindi, a un punto nel piano  $p$ - $V$  corrisponde anche una determinata temperatura  $T$  di un gas perfetto composto da  $n$  moli.

## Trasformazioni reali e trasformazioni reversibili

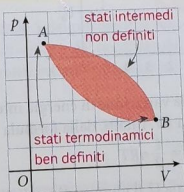
Lo scoppio di un palloncino pieno d'acqua è una *trasformazione rapida*, che rompe bruscamente l'equilibrio termodinamico iniziale del sistema. L'acqua potrà trovare un altro equilibrio solo alla fine, dopo che è caduta. Le piccole onde che si osservano nella fotografia indicano che la pressione dell'acqua, oltre a variare nel tempo, varia anche da punto a punto. Quindi il sistema si trasforma passando per stati di non equilibrio termodinamico.



Nelle *trasformazioni reali* dei fluidi, pressione e temperatura diventano indefinite per intervalli di tempo più o meno lunghi, perché assumono valori diversi in diverse parti del fluido.

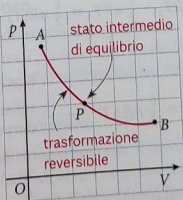
- Immaginiamo che una trasformazione reale inizi da uno stato  $A$ , di equilibrio termodinamico, e termini in uno stato  $B$ , anch'esso di equilibrio termodinamico.

I due stati estremi  $A$  e  $B$  sono ben definiti, ma gli stati intermedi della trasformazione non lo sono: nel piano  $p$ - $V$ , per rappresentare la molteplicità di valori che la pressione assume in corrispondenza di ogni valore del volume, tra i punti  $A$  e  $B$  si deve disegnare un «fuso».



- Se un sistema compie una *trasformazione lenta in condizioni di attrito trascurabile*, esso passa dallo stato di equilibrio iniziale  $A$  a quello finale  $B$  attraverso una serie di stati intermedi nei quali, all'incirca, la pressione e la temperatura sono omogenee e ben definite.

Una trasformazione di questo tipo, fatta di tante piccole perturbazioni che lasciano al sistema il tempo di ritrovare via via un equilibrio, è rappresentata nel piano  $p$ - $V$  da una linea continua ed è *reversibile*. → ?



### Una trasformazione reversibile:

- è una *trasformazione ideale*, ottenuta passando per un numero molto grande (che tende all'infinito) di stati intermedi di equilibrio termodinamico, ognuno dei quali differisce pochissimo da quello precedente;
- può essere *ripercorsa all'indietro*, invertendo l'ordine e il segno degli scambi di energia compiuti a ogni passo dal sistema con l'ambiente, in questo modo sia il sistema sia l'ambiente tornano nella situazione iniziale.

A meno che non sia detto esplicitamente il contrario, considereremo sempre tra-

### ? Una pentola di marmellata

Una pentola d'acciaio e la marmellata che contiene sono il sistema termodinamico. Il gas di una bombola, che brucia e scalda il sistema, appartiene all'ambiente.

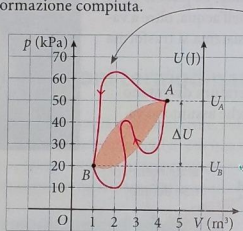
- Questa trasformazione di riscaldamento è reversibile?

## L'energia interna è una funzione di stato

Abbiamo visto che l'energia interna di un sistema termodinamico qualsiasi è la somma delle energie cinetica e potenziale totali delle sue molecole (→ cap. 11, par. 6). Perciò,

l'energia interna è una *funzione di stato*: a ogni stato del sistema corrisponde uno e un solo valore dell'energia interna.

Questa affermazione è vera per un gas perfetto e per ogni altro sistema termodinamico. In tutti i casi, la variazione di energia interna  $\Delta U = U_B - U_A$  che si ha quando il sistema passa da uno stato *A* a uno stato *B* dipende da *A* e *B*, ma non dalla specifica trasformazione compiuta.



da *A* a *B* un sistema può seguire trasformazioni reversibili o reali:  $\Delta U$  non dipende dalla trasformazione seguita

Per un gas perfetto, in particolare, la variazione di energia interna  $\Delta U$  dipende solo dalla variazione di temperatura  $\Delta T$ . Infatti, dalla formula

$$U = \frac{\ell}{2} nRT$$

che mette in relazione l'energia interna *U*, il numero di gradi di libertà  $\ell$ , le moli *n* e la temperatura *T*, otteniamo

$$\Delta U = U_B - U_A = \frac{\ell}{2} nRT_B - \frac{\ell}{2} nRT_A = \frac{\ell}{2} nR(T_B - T_A)$$

e, ponendo  $\Delta T = T_B - T_A$ ,

numero di gradi di libertà

variazione di energia interna di un gas perfetto (J)

$$\Delta U = \frac{\ell}{2} nR\Delta T$$

moli (mol)

variazione di temperatura (K)

costante universale del gas (J/(mol · K))

[6]

**VARIAZIONE DELL'ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO**

**ESEMPIO** Una bombola contiene 1,4 mol di azoto ( $N_2$ ). Il gas viene riscaldato e la sua temperatura aumenta di 38 °C.

► Determina l'aumento di energia interna del gas dovuto al riscaldamento.

### Risoluzione

- La molecola dell'azoto è biatomica, quindi possiede cinque gradi di libertà  $\ell$ .
- L'aumento di temperatura è  $\Delta T = 38$  K. Quindi, l'energia interna del gas aumenta della quantità

$$\Delta U = \frac{5}{2} nR\Delta T = \frac{5}{2} (1,4 \text{ mol}) \left( 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (38 \text{ K}) = 1,1 \times 10^3 \text{ J}$$



Shutterstock