

o $6R/2$ rispettivamente per i gas a molecola monoatomica, biatomica e pluriatomica. Per un gas perfetto, il calore molare a pressione costante si ottiene dal precedente aggiungendo R :

$$[B] \quad C_p = C_V + R.$$

Nota: dato che la pressione è univocamente definita solo negli stati di equilibrio, parlare di ‘pressione costante’ durante una trasformazione significa riferirsi a trasformazioni *reversibili* (trasformazioni ideali costituite da una successione continua di stati di equilibrio, cfr. punto 8 a pag. 101).

Da tale relazione (denominata **relazione di Mayer**) segue allora la tabella qui di seguito riportata:

	C_V	$C_p = C_V + R$
gas monoatomici	$3 R/2$	$5 R/2$
gas biatomici	$5 R/2$	$7 R/2$
gas pluriatomici	$6 R/2$	$8 R/2$

Questi valori teorici sono molto vicini ai valori sperimentali nel caso di gas a molecola monoatomica. Per qualche gas biatomico e per la maggior parte dei gas pluriatomici i valori sperimentali sono invece alquanto superiori, soprattutto se la temperatura non è sufficientemente bassa. Tali valori reali possono essere meglio approssimati se non si considera più la molecola come una struttura rigida, ma si assume che i suoi atomi possano vibrare attorno a posizioni di equilibrio: il che significa che alla molecola devono essere attribuiti gradi supplementari di libertà^[5].

L’energia di una molecola può anche aumentare per al fatto che gli elettroni possono spostarsi su più elevati livelli energetici. Salvo eccezioni, questa circostanza diventa significativa solo per temperature molto elevate, dell’ordine dei 10 000 K.

4. Il rapporto $\gamma = C_p/C_V$ si chiama **coefficiente adiabatico**. Secondo la teoria classica, il suo valore è $5/3 \approx 1,67$ per i gas a molecola monotomica, $7/5 = 1,40$ per i gas biatomici, $8/6 \approx 1,33$ per i gas pluriatomici. Si dimostra (pag. 157) che le trasformazioni **adiabatiche** (= senza scambio di calore) di un gas perfetto sono descritte, se reversibili, dall’equazione

$$[C] \quad pV^\gamma = \text{cost.} \quad (\text{prima equazione di Poisson}).$$

Facendo sistema della [B] e della $pV = nRT$, si vede subito che le stesse trasformazioni sono anche descritte dalle equazioni

⁵ I gradi di libertà vibrazionali in una molecola di n atomi non allineati sono $3n-6$ (per atomi allineati, come nella molecola biatomica, sono $3n-5$). Ai gradi di libertà vibrazionali deve essere attribuito un contributo energetico la cui entità cresce con la temperatura tendendo a R (che è quanto si ottiene se si attribuisce il valore medio $R/2$ all’energia cinetica e all’energia potenziale connesse alla vibrazione).

$$[D] \quad TV^{\gamma-1} = \text{cost.} \quad (\text{seconda equazione di Poisson})$$

$$[E] \quad p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{cost.} \quad (\text{terza equazione di Poisson}).$$

5. Una trasformazione reversibile nell'ambito della quale il calore molare C si mantiene costante viene chiamata **politropica**. Dimosteremo più avanti (pag. 111) che per un gas perfetto l'equazione di una generica trasformazione politropica è del tipo $pV^{\alpha} = \text{cost.}$, con $\alpha = (C - C_p)/(C - C_v)$ e con $C = C_v \frac{\gamma - \alpha}{1 - \alpha}$.

6. Per le fasi condensate (solidi e liquidi), in pratica ci si riferisce sempre al calore specifico a pressione costante: è infatti pressoché impossibile mantenere costante il volume di un liquido o di un solido che viene riscaldato. Esistono peraltro ragioni teoriche per ritenere che per le fasi condensate il calore specifico a volume costante si discosti dal calore specifico a pressione costante per non più di qualche punto percentuale, come prevedibile in considerazione del modesto effetto di dilatazione normalmente prodotto dal riscaldamento^[6].

Il calore *molare* dei solidi cristallini è il calore specifico riferito a un numero di Avogadro di particelle che oscillano nei nodi del reticolo: se si tratta di atomi (come nel caso del diamante) va riferito a una mole di atomi, se si tratta di parti di molecola (ioni Na e ioni Cl nel caso del cloruro di sodio) va riferito a una mole di molecole diviso il numero di ioni oscillanti a cui la molecola ha dato luogo nel cristallo (due nel caso di NaCl o nel caso di MgO, tre nel caso di FeS₂, ecc.). Il valore del calore molare dei solidi cristallini tende a zero quando tende a zero la temperatura assoluta, e cresce con la temperatura, prima rapidamente, poi sempre più lentamente, tendendo a un valore limite uguale (salvo rare eccezioni) per tutte le sostanze: $3R \approx 6 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \approx 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Ciò è d'accordo con la **regola empirica di Dulong e Petit**, secondo la quale alle normali temperature il calore molare di un solido è uguale a $3R$: ed è quanto si ottiene in base al principio di equipartizione dell'energia se si schematizza un cristallo come un sistema di particelle puntiformi che possono oscillare di moto armonico in tre direzioni mutuamente ortogonali, rispetto a ciascuna delle quali ogni particella ha in media tanta energia cinetica quanta energia potenziale elastica (in totale, 6 possibilità indipendenti di accumulo dell'energia, quindi un'energia mediamente uguale a $6kT/2 = 3kT$ per ogni particella, e a $3RT$ per ogni mole di particelle). Un aumento unitario della temperatura (a volume costante) richiede quindi la somministrazione di un'energia pari a $3R$ per ogni mole di particelle.

⁶ A 374 °C il volume dell'acqua liquida è *più che triplo* rispetto al volume ordinario: tuttavia tra 0 e 100 °C il volume dell'acqua aumenta solo del 4,3% (per un gas perfetto l'aumento è del 36,6%), e tra 0 e 200 °C del 16% (per un gas perfetto, del 73%).

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Si consideri un bicchiere di vetro: si spieghi se i concetti di capacità termica e di calore specifico possono essere riferiti (a) solo al bicchiere, (b) solo al vetro, (c) ad entrambi, (d) a nessuno dei due.
- 2 Un sistema 1, di capacità termica C_1 e temperatura $T_1 = 800$ K, entra in contatto con un sistema 2 di capacità termica $C_2 = 3C_1$ e temperatura $T_2 = 300$ K. Supponendo che l'unico scambio termico sia quello tra i due sistemi considerati, determinare la temperatura finale di equilibrio.
- 3 Miscelando identici quantitativi di acqua a 100°C e di acqua a 40°C , e supponendo che il sistema costituito dai due quantitativi sia termicamente isolato, dobbiamo aspettarci di ottenere acqua:
(a) a 70°C esatti, (b) a una temperatura leggermente diversa.
- 4 Un gas deve essere raffreddato di 15°C mediante sottrazione di calore. Stabilire se la quantità di calore da sottrarre al gas è maggiore operando a volume costante oppure operando sotto pressione costante.
- 5 In base alla teoria cinetica dei gas, il calore specifico a volume costante:
(a) è uguale per tutti i gas perfetti, (b) è uguale per tutti i gas perfetti la cui molecola contiene uno stesso numero di atomi, (c) dipende dal numero di atomi e dal peso della molecola del gas perfetto considerato.
- 6 Stabilire quante calorie occorrono per aumentare di 40°C sotto pressione costante la temperatura di 70 g di azoto e di 85 g di ammoniaca. Si supponga di operare su gas perfetti.
- 7 Un quantitativo di 10 g di idrogeno, inizialmente a 10°C , deve essere riscaldato a pressione costante fino a che il volume aumenta del 50%. Schematizzando l'idrogeno come gas perfetto,
(a) quanto calore occorre impegnare nell'operazione?
(b) di quanto aumenta complessivamente l'energia cinetica di traslazione delle molecole del gas?
(c) di quanto aumenta complessivamente l'energia cinetica delle molecole?
- 8 Un oggetto di ferro di peso 150 g e temperatura 500°C viene immerso in mezzo litro d'acqua a 16°C . Sapendo che il ferro ha calore specifico $c = 0,12$ cal/(g $\cdot^\circ\text{C}$), e supponendo che il sistema acqua + ferro sia termicamente isolato, si valuti la temperatura finale dell'acqua.
- 9 2 kg di ghiaccio a -10°C vengono posti in acqua a 50°C sotto pressione di 1 atm. Determinare il quantitativo d'acqua, sapendo che la fusione di 1 g di ghiaccio ($c = 0,48$ cal/g) richiede la somministrazione di 80 cal, e che il sistema acqua + ghiaccio risulta in equilibrio dopo che l'80% del ghiaccio si è sciolto.
- 10 A seconda delle circostanze, il calore specifico di una stessa sostanza può assumere qualsiasi valore tra meno e più infinito, estremi inclusi (*vero/falso*).

- 11 Sulla base della teoria cinetica dei gas, si determini il calore specifico del vapore d'acqua a volume costante e a pressione costante.
- 12 * Una massa gassosa è costituita da 5 moli di elio mescolate a 2 moli di idrogeno e a 3 moli di azoto. Posto che la temperatura sia abbastanza bassa da poter considerare le molecole come strutture rigide, si calcoli il calore molare a volume e a pressione costante della miscela nell'approssimazione del gas perfetto.
- 13 Un gas perfetto si trova nello stato definito dal punto *A* del diagramma di fig. 1. Le curve del diagramma mostrano come varierebbe lo stato del gas in relazione a una espansione isoterma e a una espansione adiabatica reversibile, nell'ipotesi sia di gas monoatomico che di gas biatomico e triatomico. Quali sono le curve corrispondenti alle diverse trasformazioni?
- Fig. 1
- 14 Un certo quantitativo di elio (He), confinato in un cilindro metallico adiabatico chiuso da un pistone mobile, viene lasciato espandere lentamente fino a un volume dieci volte più grande. Lo stesso viene fatto con un certo quantitativo di azoto (N₂) e con un certo quantitativo di ammoniaca (NH₃), entrambi alla stessa temperatura iniziale dell'elio. Quale dei tre gas risulta più freddo dopo l'espansione? Si schematizzino i tre gas come ideali.
- 15 * Una massa gassosa costituita da 5 moli di elio e 10 moli di ammoniaca subisce una compressione adiabatica reversibile. Nell'approssimazione del gas perfetto, si spieghi come varierebbero la pressione e la temperatura della miscela se il volume diminuisse di tre volte.
- 16 * Si determini il calore molare di un gas perfetto monoatomico che si trasforma secondo l'equazione $p/V = \text{cost.}$
- 17 * Si determini quanto calore occorre fornire a due moli di un gas perfetto triatomico che si trasforma secondo l'equazione $p^3V^2 = \text{cost.}$ per aumentarne la temperatura di 10 °C.
- 18 * Si determini quanto calore occorre fornire a cinque moli di un gas perfetto biatomico che subisce una trasformazione descritta dall'equazione $TV^{1/3} = \text{cost.}$ per aumentarne la temperatura di 100 °C.
- 19 * Cinque moli di gas perfetto biatomico sono racchiuse in un recipiente cilindrico, chiuso superiormente da un pistone di massa *M* e area *S*.
- (a) Di quanto si scalda il gas se gli viene somministrato reversibilmente una quantità di calore *q*?
- (b) Di quanto si sposta il pistone?
- (c) Quanto calore bisognerebbe somministrare al gas nell'unità di tempo, se vogliamo che il pistone si sposti con una determinata velocità costante *v* (molto piccola)?

RISPOSTE

- 1 La capacità termica è una proprietà dei corpi, il calore specifico una proprietà dei materiali. Il bicchiere ha una certa capacità termica, cioè è necessaria una data quantità di calore per riscaldarlo di un grado. Il vetro ha un certo calore specifico, cioè è necessaria una data quantità di calore per scaldare di un grado un grammo di vetro. La capacità termica del bicchiere è il prodotto della sua massa per il calore specifico del vetro.
- 2 Il calore ceduto dal sistema 1, più caldo, coincide col calore assorbito dal sistema 2, più freddo: pertanto, indicata con T^* la temperatura finale, deve essere $(800\text{ K} - T^*) C_1 = (T^* - 300\text{ K}) C_2$, vale a dire

$$T^* = \frac{(800\text{ K}) C_1 + (300\text{ K}) C_2}{C_1 + C_2} = \frac{800 C_1 + 300 \times 3C_1}{4C_1} = 425\text{ K}.$$
 La temperatura finale di equilibrio è la media delle temperature iniziali, «pesata» sulle rispettive capacità termiche.
- 3 Risposta (b), perché il calore specifico varia (in generale tende a crescere) con la temperatura. Nel particolare caso dell'acqua, il valore del calore specifico è minimo tra i 35 e i 40 °C, poi cresce costantemente con la temperatura: ne consegue che il calore che occorre sottrarre a un determinato quantitativo d'acqua per raffreddarlo da 100 a 70 °C è più grande del calore che occorre fornire allo stesso quantitativo d'acqua per scaldarlo da 40 a 70 °C. La temperatura finale del sistema sarà perciò un po' superiore a 70 °C.
- 4 A pressione costante, quindi con abbassamento del pistone mobile che chiude il recipiente (a causa della diminuzione del volume, la pressione esercitata dal gas resta costante nonostante il raffreddamento). In tali condizioni occorre sottrarre calore non solo per raffreddare il gas, ma anche per neutralizzare l'effetto di riscaldamento prodotto dall'abbassamento del pistone^[7].
- 5 Risposta (c): il calore specifico si ottiene infatti dal calore molare (uguale per tutti i gas perfetti monoatomici, per tutti i gas perfetti biatomici, per tutti i gas perfetti pluriatomici) dividendo per il peso di una mole (misurato in grammi dal numero che dà il peso di una molecola in rapporto all'atomo di idrogeno).
- 6 70 g di azoto (N_2 , peso molecolare 28) sono 2,5 moli di gas a molecola biatomica: il calore molare a pressione costante è $7R/2 = 3,5 \times 1,99\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 6,96\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. 85 g di ammoniaca (NH_3 , peso molecolare 17) sono 5 moli di gas a molecola pluriatomica: il calore molare a pressione costante è $8R/2 = 4 \times 1,99\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 7,96\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. La risposta è pertanto: per l'azoto, $q = [6,96\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (2,5\text{ mol}) \times 40\text{ K} = 696\text{ cal}$; per l'ammoniaca, $q = [7,96\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (5\text{ mol}) \times 40\text{ K} = 1592\text{ cal}$.

⁷ Le molecole che colpiscono il pistone rimbalzano indietro con velocità maggiorata.