

Capitolo 21

Le leggi dei gas

21.1. Le leggi di Boyle e di Gay-Lussac

Lo stato termodinamico di un gas è perfettamente noto quando si conoscano i valori delle tre variabili P , V , T (pressione, volume e temperatura). A differenza dei solidi e dei liquidi, quindi, le variazioni di pressione in funzione della temperatura non sono più trascurabili.

I primi studi quantitativi delle proprietà dei gas si basano su esperienze che hanno inizio attorno alla metà del 1600 e che proseguono con alterne fortune fino a gran parte dell'800. Per limitare la complessità del problema affrontato, l'indagine sperimentale avviene inizialmente tenendo costanti a turno una delle tre grandezze in gioco e studiando la dipendenza esistente tra le altre due. Si presentano così tre situazioni fondamentali che andiamo ad analizzare.

La legge di Boyle ($T = \text{costante}$)

Consideriamo un tubo ad U parzialmente riempito di mercurio. Le due estremità sono aperte e a contatto con l'atmosfera esterna. In questa situazione il livello del liquido si attesta alla stessa quota in entrambi i rami, essendo uguale la pressione che si sviluppa sulle due colonnine di liquido. L'esperimento deve svolgersi a temperatura costante.

Provvediamo ora a tappare il tubo di sinistra (figura 1), e introduciamo un certo quantitativo di mercurio nel ramo di destra. La nuova situazione di equilibrio che si viene a creare è ora contraddistinta da un netto dislivello del liquido presente nei due rami, perché all'incremento di pressione causato dal mercurio aggiunto a destra fa resistenza la pressione dell'aria intrappolata nel tubo di sinistra, il cui volume tende inevitabilmente a diminuire. Poiché le due grandezze in gioco sono fa-

cilmente misurabili, si nota immediatamente come esse siano legate da una proporzionalità inversa dove il loro prodotto rimane costante. Questa relazione prende il nome di *legge di Boyle*.¹

$$PV = \text{cost}$$

Una trasformazione termodinamica che, come la precedente, avviene a temperatura costante si dice *trasformazione isoterma*.

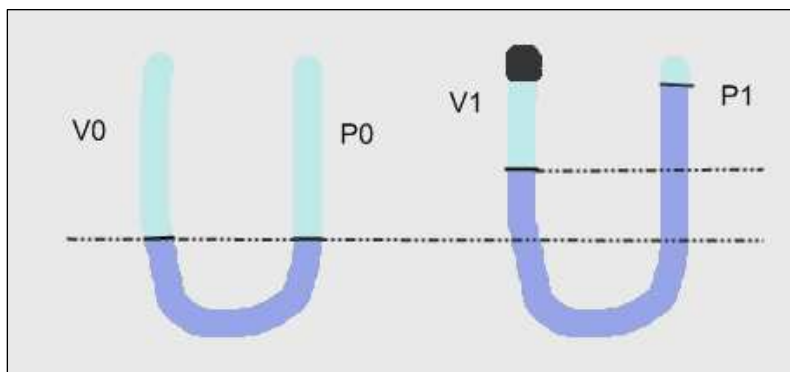


Fig.1 – La legge di Boyle: all'aumentare della pressione P diminuisce il volume V del gas racchiuso nel ramo di sinistra.

La prima legge di Gay-Lussac ($P = \text{cost}$)

Consideriamo ora un recipiente cilindrico chiuso superiormente da un pistone mobile che contenga un volume iniziale V_0 di gas. Manteniamo costante la pressione esercitata dall'esterno dovuta, in questo caso, al contributo congiunto dell'atmosfera e del peso dello stesso pistone.

Se ora aumentiamo la temperatura del gas riscaldando il contenitore con un fornellino da laboratorio, si può facilmente notare il fenomeno (già noto) della dilatazione termica: il gas si espande e va ad occupare un nuovo volume V_1 . Ricordiamo che il tasso di espansione assume un valore costante per tutti i gas (in quanto l'influenza delle forze molecolari di coesione è nulla) e che il fenomeno è già stato interpretato nel capitolo precedente dalla relazione:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

dove t è la temperatura espressa in gradi Celsius, V_0 è il volume alla temperatura di 0°C e la costante $\alpha = 1/273,15$ assume lo stesso valore per tutti i gas. Questa espressione è detta *prima legge di Gay-Lussac*. Una trasformazione a pressione costante si chiama *isobara*.

La seconda legge di Gay-Lussac ($V = \text{cost}$)

Ripetiamo ora la stessa esperienza mantenendo costante il volume V_0 del gas durante il processo di riscaldamento. Perché ciò avvenga, siamo costretti ad aggiungere dei pesi sopra la superficie del pistone mobile in modo che la sua posizione rimanga inalterata. Questo vuol dire che dobbiamo contrastare un aumento di pressione del gas che si manifesta all'aumentare della sua temperatura. L'espressione algebrica che interpreta il fenomeno è nota con il nome di *seconda legge di Gay-Lussac* ed è espressa dalla seguente relazione:

$$P = P_0 (1 + \alpha t)$$

dove P_0 è la pressione misurata alla temperatura di zero gradi Celsius e $\alpha = 1/273,15$.

¹ Oltre che al fisico irlandese Robert Boyle (1627-1691), la legge deve la sua attuale formulazione anche agli studi pressoché contemporanei del francese Edme Mariotte (1620-1684). Per questo motivo in molti testi è ricordata come *legge di Boyle Mariotte*.

Una trasformazione di questo tipo si chiama *isocora* (o *isovolumica*).

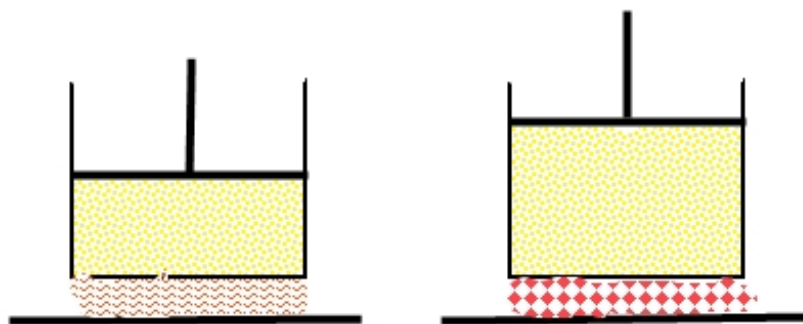


Figura 2 – Prima legge di Gay-Lussac: a pressione P costante, esiste una proporzionalità lineare tra il volume V di un gas e la sua temperatura t (espressa in gradi Celsius).

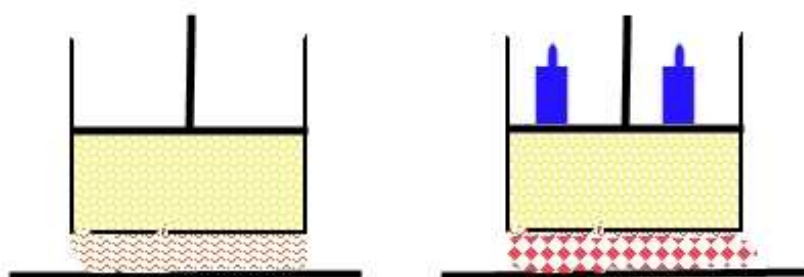


Figura 3 – Seconda legge di Gay-Lussac: a volume V costante, esiste una proporzionalità lineare tra la temperatura t (espressa in gradi Celsius) di un gas e la sua pressione P .

Se riportiamo in un piano cartesiano le tre leggi dei gas, con le grandezze opportune sui due assi, il loro andamento risulta essere di ancor più facile lettura.²

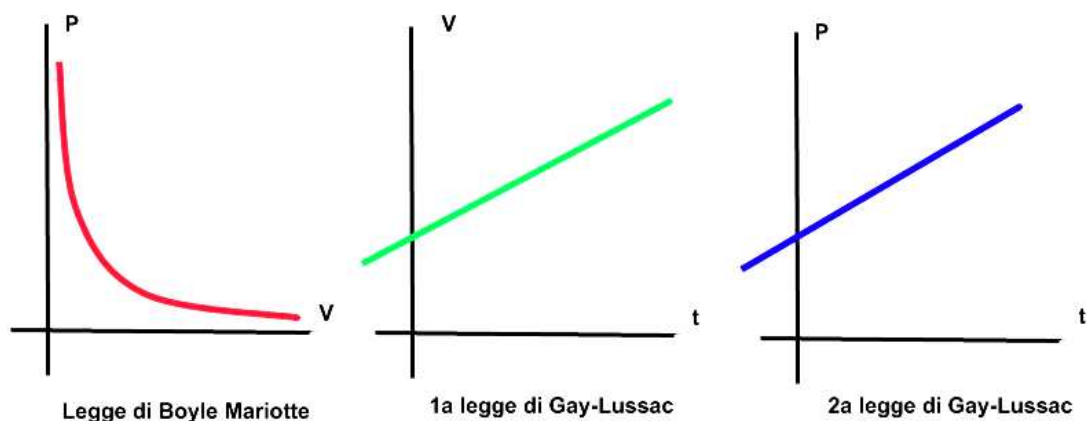


Figura 4 – Le tre leggi dei gas rappresentate nel piano cartesiano.

² La prima legge di Gay-Lussac è spesso citata con il nome di *legge di Volta Gay-Lussac* per il contributo dato dal fisico italiano Alessandro Volta (1745-1827). Con motivazioni analoghe, la seconda legge è in genere ricordata come *legge di Charles Gay-Lussac*, essendo Jacques Charles un fisico francese di fine Settecento (1746-1823).

21.2. La scala Kelvin (o scala “assoluta”)

Le due leggi di Gay-Lussac mettono in luce un aspetto sperimentale di notevole importanza che viene notato dal fisico e ingegnere irlandese William Thomson, (nominato barone con il nome di Lord Kelvin) solo nel 1868. Kelvin si accorge che estrapolando le due relazioni di Gay-Lussac a temperature molto basse (ben al disotto di quelle ottenibili per via sperimentale con le tecniche del tempo) e supponendo che la legge di Gay-Lussac continui a valere anche per queste situazioni estreme, la retta rappresentata nel piano cartesiano interseca l’asse delle ascisse nel punto

$$t = -273,15 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Alla luce di questa osservazione, per valori di temperatura ancora minori la pressione e il volume del gas dovrebbero addirittura assumere segno algebrico “negativo”, il che però non ha nessun significato reale.

Kelvin si convince così che il valore di $-273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$ deve rappresentare una sorta di temperatura limite, forse nemmeno raggiungibile nella realtà dei fatti, e lo pone come punto di zero di una nuova scala termometrica che, a differenza di quella Celsius, non si fonda su una definizione di comodo (il comportamento dell’acqua nei suoi passaggi di stato), ma su una più oggettiva proprietà della materia: l’esistenza in Natura di una temperatura limite impossibile da superare...³

Nasce così *la scala assoluta di temperatura*, detta anche *scala Kelvin*: per questioni di comodità operativa l’ampiezza del grado rimane numericamente uguale al grado Celsius, e il punto di zero, detto *zero assoluto*, viene posto a $-273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Le temperature assolute sono contraddistinte dalla lettera T (maiuscola) e il simbolo è la lettera K (e non $^\circ\text{K}$!!!!). La relazione algebrica che lega la scala Kelvin a quella Celsius è quindi:

$$T = t + 273,15 \quad \text{oppure, in modo analogo} \quad t = T - 273,15$$

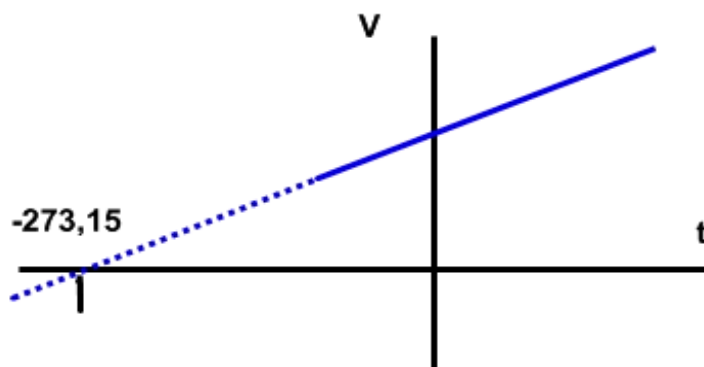


Figura 5 – Estrapolando le leggi di Gay-Lussac a temperatura molto basse, si nota come la retta intersechi l’asse delle ascisse nel punto $t = -273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$ sotto il quale il volume (o la pressione) di un gas dovrebbero assumere valori “negativi”. Kelvin suppose che tale temperatura estrema dovesse essere considerata come la più bassa raggiungibile in Natura e che quindi costituisse una sorta di “zero assoluto”.

L’introduzione della temperatura assoluta T consente di riscrivere le due leggi di Gay-Lussac in un modo più semplice, trasformandole in due proporzionalità dirette.

³ Nel 2003 un gruppo di fisici guidati dal premio Nobel Wolfgang Ketterle riuscirono a raffreddare una piccola nube di atomi di sodio fino ad una temperatura di pochi miliardesimi di kelvin, quindi appena sopra lo zero assoluto !!!

Consideriamo la *prima legge* e sostituiamo alla temperatura Celsius quella Kelvin:

$$V = V_0 (1 + \alpha t) = V_0 \left[1 + \frac{1}{273,15} (T - 273,15) \right] = V_0 \left[\frac{273,15 + T - 273,15}{273,15} \right] = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Nell'ultimo passaggio si è sostituito 273,15 con T_0 , che rappresenta la temperatura assoluta dello zero Celsius.

Si può allora scrivere:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

che è una proporzionalità diretta tra il volume V e la temperatura assoluta T .

In modo analogo si può procedere con la *seconda legge di Gay-Lussac*:

$$P = P_0 (1 + \alpha t) = P_0 \left[1 + \frac{1}{273,15} (T - 273,15) \right] = P_0 \left[\frac{273,15 + T - 273,15}{273,15} \right] = P_0 \frac{T}{T_0}$$

e anche in questo caso la relazione assume la forma di una proporzionalità diretta tra pressione P e temperatura assoluta T ; in un piano cartesiano essa è rappresentata da una retta passante per l'origine

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0}$$

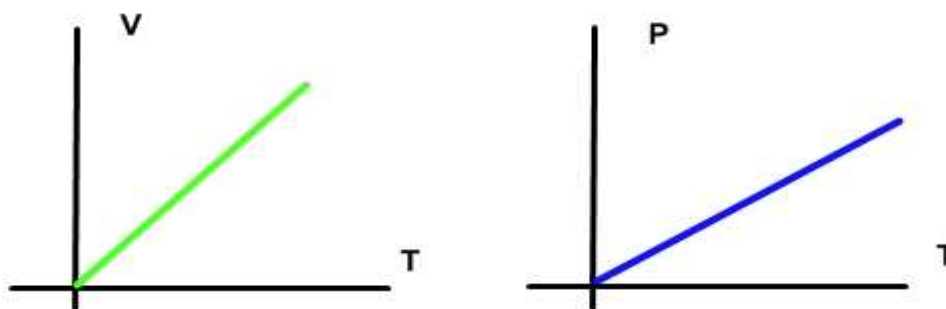


Figura 6 – Utilizzando la temperatura assoluta T le leggi di Gay-Lussac diventano delle proporzionalità dirette tra V e T , e tra P e T .

21.3. L'equazione di stato dei gas perfetti

In termodinamica lo **stato** di un sistema è descritto da un punto di vista *macroscopico* quando siano noti i valori di *pressione*, *temperatura* e *volume*.

Affinché tale descrizione sia realmente possibile, il sistema deve trovarsi in uno stato di **equilibrio termodinamico**, cioè in una condizione che rimane stazionaria finché non intervengono cause esterne a modificarla: in tale situazione P , V e T assumono lo stesso valore in tutti i punti del sistema, oltre a non cambiare nel tempo.

L'equilibrio termodinamico prevede:

- l'equilibrio termico (assenza di scambi di calore con l'esterno)
- equilibrio meccanico (assenza di forze non bilanciate che agiscono sul sistema)
- equilibrio chimico (assenza di reazioni chimiche o trasformazioni di fase in atto)

Le leggi dei gas che abbiamo finora considerato rappresentano delle trasformazioni termodinamiche che coinvolgono due variabili alla volta: la terza, a rotazione, rimane costante. Se questa impostazione rappresenta sicuramente un approccio semplificato al problema, è anche vero che molte situazioni reali coinvolgono tutte e tre le variabili di stato contemporaneamente. Abbiamo quindi la necessità di dedurre una espressione di carattere più generale. Vediamo come fare.

La legge di Boyle ci informa che il prodotto pressione-volume rimane costante. E' anche sì vero che le due leggi di Gay-Lussac dimostrano come entrambe le grandezze P, V dipendono dalla temperatura "assoluta" T secondo una proporzionalità diretta. Possiamo quindi fondere queste due informazioni in una unica proporzione:

$$PV \div T$$

Se poi, in via generale, consideriamo n moli di gas, è evidente come sia la pressione che il volume siano direttamente proporzionali al quantitativo di gas studiato. Per cui è ragionevole scrivere:

$$PV \div nT$$

Per trasformare queste considerazioni in una vera e propria equazione è ora sufficiente introdurre la "giusta" costante di proporzionalità. Se chiamiamo R tale costante, possiamo allora scrivere la relazione che prende il nome di **equazione di stato dei gas perfetti**:

$$PV = nRT$$

Per determinare numericamente R ragioniamo in questo modo: il suo valore deve essere costante per ogni valore delle tre variabili P, V e T. Se consideriamo ora $n = 1$ mole di un qualunque gas in condizioni "normali", sappiamo che il suo volume è sempre $V = 22,414$ litri. Quindi, in questa situazione:

$$P = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$$

$$T = 273,15 \text{ K}$$

$$V = 22,414 \text{ litri} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Sostituendo i valori numerici, si ottiene la cosiddetta **costante universale dei gas**:

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

A volte risulta più comodo esprimere R in unità di misura che non appartengono al Sistema Internazionale S.I. perché capita frequentemente di trovare problemi in cui il volume di un gas è misurato in *litri* e la pressione in *atmosfera*. In tal caso, eseguite le opportune equivalenze, si ha:

$$R = 0,0821 \text{ litri atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Infine, è molto utile sapere che, a seconda delle esigenze, l'equazione di stato dei gas perfetti può anche essere scritta in modo completamente diverso. Se consideriamo il fatto che il numero n di moli è dato dal rapporto tra il numero totale di molecole N e il numero di Avogadro N_A (numero di molecole in una mole), otteniamo:

$$PV = (N/N_A) RT$$

Introduciamo ora una nuova costante universale, detta *costante di Boltzmann*, così definita:

$$k = R (N/N_A) = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

L'equazione di stato dei gas perfetti assume allora la forma:

$$PV = N k T$$

Un gas che segua perfettamente queste leggi si dice **gas perfetto**.

21.4. Il gas perfetto e l'ipotesi "atomica" della materia

Il *gas perfetto* rappresenta un modello ideale di gas, di fatto inesistente in Natura, che risponde ai seguenti requisiti teorici:

- le molecole sono puntiformi, perfettamente rigide e di dimensioni trascurabili
- le forze intermolecolari sono assenti
- gli urti delle molecole tra di loro, e delle molecole con la parete del contenitore, sono perfettamente elastici per cui vale sempre la conservazione dell'energia.

Il comportamento di un *gas reale* differisce in misura più o meno marcata da quello di un gas perfetto, ma in particolari situazioni le differenze risultano di piccola entità. Ciò avviene soprattutto quando il gas reale:

- è rarefatto
- si trova a temperatura lontana dal punto di liquefazione.

In questa situazione, infatti, le singole molecole sono mediamente molto lontane tra loro: da ciò ne consegue che le forze di coesione sono praticamente nulle e le dimensioni reali delle molecole sono trascurabili rispetto a quelle dello spazio che le contiene, per cui in prima approssimazione i requisiti richiesti dal modello teorico risultano ragionevolmente soddisfatti. L'aria, per esempio, può considerarsi un gas perfetto nei limiti di errore dell'1% alla temperatura ambiente e per pressioni fino a 25 atmosfere: lo stesso margine d'errore vale considerando la pressione di una atmosfera e la temperatura fino a -95 °C.

Con queste premesse, possiamo applicare le leggi dei gas anche a situazioni reali commettendo errori veramente trascurabili.

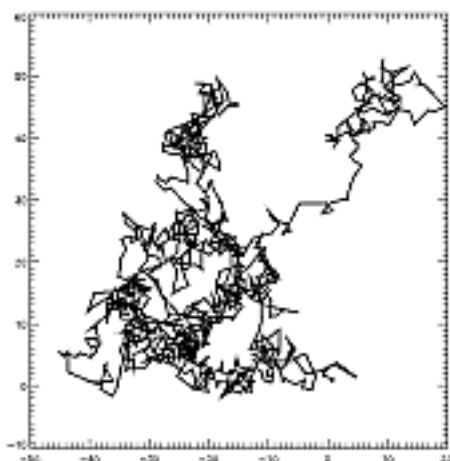


Figura 7 – Moto browniano di una particella di polline sull'acqua.

Il modello di gas perfetto si fonda sull'ipotesi che la materia abbia una *struttura atomica e molecolare*. Al giorno d'oggi nessuna affermazione sembrerebbe essere più ovvia di questa, ma per grande parte dell'Ottocento l'esistenza degli atomi era considerata dalla stragrande maggioranza degli scienziati una ipotesi senza senso.

Sicuramente non giocava a favore di questa teoria la difficoltà di dimostrarne sperimentalmente la correttezza: atomi e molecole non si mostravano troppo facilmente all'analisi sperimentale.

A dire il vero, una esperienza cruciale in questo senso era stata compiuta casualmente nel 1827 dal botanico inglese Robert Brown il quale, studiando con un rudimentale microscopio delle piccole particelle di polline disperse sulla superficie di un liquido, si rese conto che queste non rimanevano

ferme ma si muovevano in continuazione e in modo molto disordinato dirigendosi da tutte le parti, invertendo spesso in modo brusco e casuale la loro direzione di moto.

Questo fenomeno prese il nome di **moto Browniano** e costituiva di fatto la prova sperimentale a favore dell'ipotesi atomica della materia: le particelle di polline venivano infatti colpite in continuazione dalle molecole d'acqua su cui esse si appoggiavano e spinte da questi urti caotici in tutte le direzioni.

L'ipotesi atomica si impose con grande difficoltà: per la dimostrazione definitiva della sua correttezza occorrerà aspettare i primi anni del Novecento e i lavori di Jean Baptiste Perrin ed Albert Einstein.

21.5. La teoria cinetica dei gas: la pressione

Nonostante la profonda diffidenza nei confronti della teoria atomica della materia, non mancano alcuni scienziati che nella seconda metà dell'Ottocento fondano su di essa, e con estremo successo, l'interpretazione dei concetti di *pressione* e di *temperatura* di un gas. I risultati più eclatanti sono ottenuti da Ludwig Boltzmann (1844-1906) e James Clerk Maxwell (1831-1879).

Consideriamo un gas perfetto contenuto in un recipiente di forma cubica di lato L . Cerchiamo ora di dare una interpretazione quantitativa alla definizione di **pressione** come *misura del numero di urti delle molecole contro le pareti del recipiente che contiene il gas*.

L'urto di una singola particella, considerata puntiforme e perfettamente rigida, è di tipo elastico e conserva sia la quantità di moto che l'energia. Consideriamo, per iniziare, solo il moto lungo la direzione x . Nel momento dell'urto la parete del recipiente esercita una forza F_x sulla particella come predetto dal teorema dell'impulso. Prendendo come positiva la direzione di moto verso destra, e in riferimento alla figura 8, posso scrivere:

$$F_x \Delta t = \Delta q_x = -mv_x - (+mv_x) = -2mv_x$$

La componente y della quantità di moto si conserva nell'urto, per cui $F_y \Delta t = \Delta q_y = 0$

Per il principio di azione e reazione, la particella eserciterà una forza uguale e contraria sulla parete del recipiente, a cui corrisponde un impulso pari a:

$$F_x \Delta t = \Delta q_x = +2mv_x$$

Dopo l'urto la molecola inverte la sua componente x della velocità e torna indietro.

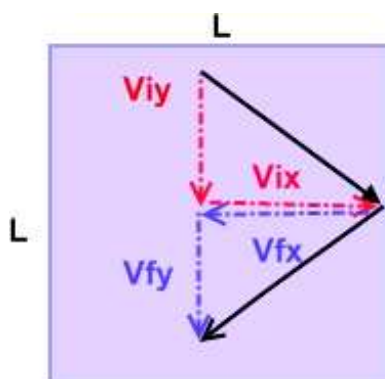


Figura 8 – Nell'urto di una molecola del gas contro la parete X del recipiente, la componente y della quantità di moto si conserva, la componente x inverte il segno algebrico.

Trascurando le forze di coesione tra le singole molecole e supponendo che gli eventuali urti tra esse siano solo ed esclusivamente di tipo elastico, il modulo della velocità rimane costante non essendoci perdita di energia. La molecola si muove quindi di moto rettilineo uniforme lungo il lato L del cubo con velocità

$$v_x = 2L / \Delta t$$

colpisce la parete opposta del contenitore, inverte il suo moto e torna a colpire la prima parete che abbiamo considerato dopo un tempo

$$\Delta t = 2L/v_x$$

Sostituendo nell'espressione precedente ed esplicitando rispetto alla forza F_x si ottiene:

$$F_x = 2mv_x^2 / 2L = mv_x^2 / L$$

Poiché le molecole sono molte, dovremo sommare la forza esercitata nell'urto sulla stessa parete da tutte le particelle del gas. Ricordando poi che la pressione è definita come F/S , nel nostro caso F_x/L^2 , posto il volume del contenitore uguale a $V = L^3$, possiamo scrivere:

$$P_x = \frac{\sum mv_x^2}{L \cdot L^2} = \frac{\sum mv_x^2}{V}$$

Ragionando in modo analogo per le pareti poste lungo le altre due direzioni y e z , otteniamo:

$$P_y = \frac{\sum mv_y^2}{L \cdot L^2} = \frac{\sum mv_y^2}{V} \qquad P_z = \frac{\sum mv_z^2}{L \cdot L^2} = \frac{\sum mv_z^2}{V}$$

Dobbiamo ora introdurre una *considerazione di tipo statistico* per affermare che le pressioni sulle pareti sono *in media uguali in ogni direzione*: questa ipotesi porta a risultati corretti a causa del grandissimo numero di molecole coinvolte, per la casualità degli urti e per la evidente simmetria del fenomeno che non ha motivo di presentare delle direzioni privilegiate. Così facendo, però, rinunciando a determinare in modo preciso quello che avviene ad ogni molecola e, in un certo senso, ci "accontentiamo" di introdurre considerazioni di tipo statistico sulle proprietà "medie" delle molecole. Ma la straordinaria concordanza tra i risultati predetti dalla teoria e i valori misurati sperimentalmente ci rassicura sulla correttezza del procedimento.

La pressione totale del gas ha (in media) un valore pari a quello misurato su ogni parete. Possiamo quindi scrivere:

$$P = \frac{P_x + P_y + P_z}{3V} = \frac{\sum mv_x^2 + \sum mv_y^2 + \sum mv_z^2}{3V} = \frac{m}{3V} \sum (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{m}{3V} \sum v^2$$

dove, l'ultima espressione in parentesi non è altro che il modulo al quadrato del vettore velocità v scritto in tre dimensioni. Si è inoltre supposto che le molecole del gas abbiano tutte quante la stessa massa m . Moltiplicando a numeratore e a denominatore per il numero totale N di molecole e indicando con M la massa totale del gas ($M = Nm$) possiamo anche scrivere:

$$PV = \frac{1}{3} \frac{M}{N} \sum v^2$$

Abbiamo già detto dell'impossibilità pratica di misurare il vettore velocità di ogni molecola e quindi della necessità di introdurre concetti di tipo statistico. Seguendo questa linea di pensiero (nuova per la fisica), definiamo la grandezza **velocità quadratica media** v_{qm} come *la radice quadrata del valore medio dei quadrati delle velocità* delle particelle appartenenti al sistema che si sta studiando. In simboli, se le molecole sono N si ha:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{\sum v^2}{N}}$$

Per cui è immediato ottenere la seguente (conclusiva) equazione:

$$PV = \frac{1}{3} M v_{qm}^2$$

Risulta così dimostrato il legame tra la **pressione** di un gas e la velocità delle sue molecole e, in definitiva, la conseguente proporzionalità con *il numero di urti di queste sulle pareti del recipiente* che le contiene.

21.6. La teoria cinetica dei gas: la temperatura assoluta

La teoria cinetica dei gas ci aiuta a dimostrare anche l'affermazione secondo la quale la **temperatura assoluta** non è altro che *una misura dello stato di agitazione termica delle molecole*.

Nel modello di gas perfetto le molecole sono considerate puntiformi: quindi, quando ci riferisce alla loro velocità, si intende unicamente la velocità di *traslazione* delle stesse e si trascura, come diretta conseguenza, ogni tipo di rotazione. Ciò è sicuramente vero per molecole *monoatomiche*, mentre in tutti gli altri casi i risultati che ora andremo ad ottenere dovranno essere modificati.

Non bisogna poi dimenticare che il concetto di velocità è qui da intendersi in senso statistico e quindi coincide con quello di *velocità quadratica media* calcolata su tutte le molecole del gas (come spiegato nel paragrafo precedente).

L'**energia cinetica media di traslazione** di una singola molecola risulta allora espressa dalla seguente relazione di tipo statistico:

$$E_{cin\ media} = \frac{1}{2} m v_{qm}^2$$

dove abbiamo qui attribuito alla molecola di massa m la velocità quadratica media v_{qm} .

Ricordiamo ora che valgono le equazioni:

$$PV = NkT$$

$$PV = \frac{1}{3} M v_{qm}^2 = \frac{1}{3} N m v_{qm}^2 = \frac{2N}{3} \frac{m v_{qm}^2}{2} = \frac{2}{3} N E_{cin\ media}$$

per cui, uguagliando i membri, si ottiene:

$$\frac{2}{3} N E_{cin\ media} = NkT$$

e infine

$$E_{cin\ media} = \frac{3}{2} k T$$

espressione che dimostra in modo evidente il legame tra la temperatura assoluta T di un gas e l'energia cinetica media delle sue molecole.

Grazie a questa equazione, assume così un preciso significato fisico anche il concetto di *temperatura assoluta*, finora legato solo all'esistenza di un limite di natura rappresentato dallo *zero assoluto*: la temperatura T diventa quella grandezza "macroscopica" che consente una valutazione quantitativa dell'energia cinetica molecolare.

21.7. L'equipartizione dell'energia

Le molecole monoatomiche sono state finora considerate come punti materiali senza dimensione. Questo vuol dire che il moto di una qualunque di queste particelle può essere solo di traslazione (un punto non ruota) e che quindi è completamente rappresentato scomponendolo vettorialmente lungo tre soli assi: x , y e z . In virtù di questo fatto si dice che ad una molecola monoatomica competono *tre gradi di libertà*.

Una molecola *biatomica*, oltre a traslare lungo le tre direzioni x , y e z , può anche ruotare attorno a due assi. In tutto, quindi, la descrizione del suo moto è riconducibile a *cinque gradi di libertà*.

Una molecola *triatomica* (o anche *poliatomica*, la situazione è la stessa), oltre a traslare può ruotare attorno a tre assi e quindi possiede in tutto *sei gradi di libertà*.

L'intuizione di Boltzmann e Maxwell fu quella di supporre che il quantitativo di energia cinetica che compete ad ogni grado di libertà di una molecola dovesse essere (in media) sempre uguale. Analizzando il risultato ottenuto nel paragrafo precedente per le sole molecole monoatomiche (quindi con tre gradi di libertà), per il quale avevamo ottenuto:

$$E_{cin media} = \frac{3}{2} k T$$

ci si convinse che ad ogni grado di libertà dovesse corrispondere un quantitativo di energia cinetica pari a $\frac{1}{2} k T$.

In tal modo si arriva alle seguenti conclusioni:

$$\begin{aligned} E_{cin media} &= 5/2 k T && \text{molecole biatomiche} \\ E_{cin media} &= 6/2 k T = 3 k T && \text{molecole triatomiche (e poliatomiche)} \end{aligned}$$

21.8. La distribuzione delle velocità: la curva di Maxwell

Nei paragrafi precedenti abbiamo associato ad ogni molecola non la sua reale velocità (impossibile da conoscere per ovvie limitazioni sperimentali) ma una grandezza statistica detta *velocità quadratica media*, univocamente definita attraverso la temperatura T del gas. E' importante non dimenticare il significato dichiaratamente statistico di tale grandezza: nella realtà dei fatti, ad una fissata temperatura, ci saranno molecole con velocità sia superiore che inferiore rispetto a tale valore.

Fu Maxwell il primo ad ottenere una espressione matematica corretta della *distribuzione delle velocità delle molecole di un gas in condizioni di equilibrio a temperatura fissata e costante*.

Vediamo innanzitutto di chiarire il concetto di *distribuzione*. Quando si studia un sistema caratterizzato da un numero molto grande di costituenti come le persone di una nazione (o le molecole di un gas, ovviamente) può anche non essere di alcuna utilità sapere quante persone, ad esempio, hanno oggi 18 anni. Tale indagine escluderebbe tutti coloro che hanno 18 anni e 1 giorno, 18 anni e due mesi, e così via ... ma potrebbe essere certamente più utile sapere quanti oggi hanno una età compresa tra 18 e 19 anni, tra 19 e 20 anni, tra 60 e 61 anni ... Una analisi di questo tipo, che for-

nisce una risposta per valori della variabile appartenenti ad una data serie di intervalli, si dice *distribuzione*.

Maxwell applicò questi concetti allo studio delle velocità delle molecole di un gas e, per ogni temperatura T fissata, ottenne una curva come quella rappresentata in figura 9. In ascisse è riportato il valore del modulo delle velocità (sempre positivo per definizione), e in ordinata il numero di molecole che hanno una velocità appartenente ad prefissato intervallo $v + \Delta v$.

Il vertice della curva corrisponde alla velocità più probabile v_p . La velocità media v_m e la velocità quadratica media v_{qm} risultano avere un valore leggermente superiore.

L'area sottesa dalla curva rappresenta il numero totale di particelle del gas.

Aumentando la temperatura il picco della curva si sposta verso destra: le velocità più probabili e medie delle molecole tendono ad aumentare. La curva, invece, tende ad appiattirsi in quanto la sua area deve rimanere costante (perché è costante il numero N delle molecole del gas).

Le conclusioni teoriche di Maxwell saranno pienamente dimostrate per via sperimentale da Otto Stern nel 1920. *L'ipotesi atomica della materia* viene coronata da un completo successo e la *meccanica statistica* fa il suo ingresso nel mondo della fisica.

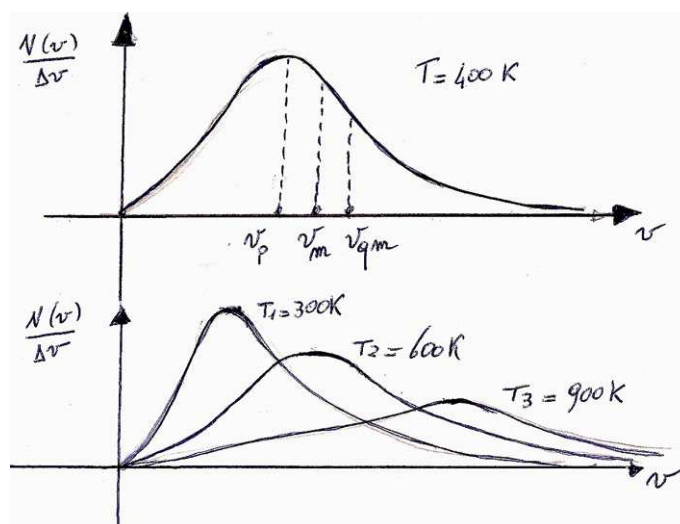


Figura 9 – (sopra) Distribuzione delle velocità delle molecole di un gas perfetto a temperatura fissata. (sotto) Aumentando la temperatura T , il picco della curva si sposta verso destra e la curva si appiattisce.

Indice

<i>Capitolo 21</i>	- 1 -
Le leggi dei gas	- 1 -
21.1. Le leggi di Boyle e di Gay-Lussac.....	- 1 -
21.2. La scala Kelvin (o scala “assoluta”)	- 4 -
21.3. L’equazione di stato dei gas perfetti	- 5 -
21.4. Il gas perfetto e l’ipotesi “atomica” della materia.....	- 7 -
21.5. La teoria cinetica dei gas: la pressione.....	- 8 -
21.6. La teoria cinetica dei gas: la temperatura assoluta.....	- 10 -
21.7. L’equipartizione dell’energia	- 11 -
21.8. La distribuzione delle velocità: la curva di Maxwell.....	- 11 -