

32 Il gas perfetto: l'equazione di stato

utilizzando la 2^a legge di Gay-Lussac, misura cioè la temperatura facendo misure di pressione a volume costante; questo elimina il problema delle imperfezioni di diametro dei capillari, per cui resta solo quello della dilatazione del vetro (vedi §6.8.2c).

La misura di una temperatura diventa così la misura di un rapporto di pressioni, misurate rispettivamente al punto triplo dell'acqua ed alla temperatura che si vuol misurare

$$T = T_{tr} \frac{p(T)}{p(T_{tr})}$$

o più correttamente, poiché il gas perfetto è il caso limite di un gas molto rarefatto

$$T = T_{tr} \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p(T)}{p(T_{tr})}$$

6.10 La legge di Avogadro

Dopo aver scritto la equazione di stato dei gas perfetti, $pV/T = \text{cost}$, sorge la solita domanda di approfondimento: cosa contiene la costante? Si intuisce subito che essa deve contenere l'informazione sulla quantità di gas considerata (se questa aumenta, a parità di T deve crescere p , o V , o entrambi).

A questo punto si inserisce una ulteriore scoperta sperimentale.

Supponiamo di aver misurato p , V e T per una certa quantità di idrogeno (H_2), e di aver calcolato il relativo valore di pV/T . Cercando di ottenere lo stesso valore numerico di pV/T con altri gas, si scopre che se ne debbono prendere delle quantità tali che le loro masse stanno fra loro in dei rapporti che sono, almeno per alcuni dei gas dell'atmosfera, prossimi a numeri interi. P.es. lo stesso valore per pV/T si ottiene con 2g di H_2 , oppure con 4g di He, 32g di O_2 o 28g di N_2 . Questa scoperta costituisce la *legge di Avogadro*: per la termodinamica "uguali quantità" di gas significa masse diverse secondo quei rapporti trovati sperimentalmente.

L'unica spiegazione semplice possibile di questo fatto ce la fornisce una interpretazione di tipo atomico, se assumiamo che un gas omogeneo consti di tante particelle tutte uguali (atomi o molecole). Se il loro numero è N , ognuna di massa μ , la massa complessiva di tutto il gas è $m = N\mu$; e se facciamo la *ipotesi* che il valore del rapporto pV/T dipenda *solo* dal numero delle particelle presenti, cioè da $N = m/\mu$, è evidente che le masse di gas diversi necessarie per ottenere lo stesso pV/T dovranno stare nello stesso rapporto delle

rispettive masse elementari (atomiche o molecolari). Secondo queste ipotesi un atomo di He peserebbe 4 volte l'atomo di idrogeno, uno di ossigeno 16 e uno di azoto 14 volte.

La legge di Avogadro dice implicitamente che il modo termodinamicamente corretto di misurare la "quantità di gas" non è di dare la massa del gas ma il *numero* di particelle che lo compongono, perché sulle proprietà termodinamiche del gas perfetto influisce solo il numero delle particelle, non il loro tipo. Questo spiega anche come mai il valore di α sia lo stesso per tutti i gas perfetti, indipendentemente dalla specie chimica.

Naturalmente si incontra a questo punto la solita difficoltà di ogni teoria microscopica, che cioè le grandezze di cui si sta parlando non sono né osservabili né misurabili direttamente: come si fa a contare il numero di atomi contenuti in un grammo di materia?

Per poter fare misure su scala macroscopica si è introdotta perciò una unità di misura della quantità di materia che tenesse conto della legge di Avogadro, termodinamicamente molto più naturale che non il grammo: la **mole**.

Qualunque sia la sostanza, ogni sua mole contiene il medesimo numero di particelle indipendenti (atomi o molecole); uguale a quello contenuto in due grammi di idrogeno molecolare (o un grammo di idrogeno atomico).

La determinazione del peso (in grammi) di una mole, chiamato il *peso molecolare*, viene fatta per via chimica, sostanza per sostanza. Una mole di H_2 contiene 2g di H_2 , una di O_2 contiene 32g di ossigeno etc.

Il numero di particelle in una mole, N_0 , viene chiamato il *numero di Avogadro*. Se ne riesce a determinare approssimativamente l'ordine di grandezza, pari a

$$N_0 \approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ particelle/mole}$$

(nella pratica basta ricordare $N_0 \sim 6 \cdot 10^{23}$ particelle/mole).

Osserviamo che la legge di Avogadro ha un ruolo chiave nella teoria, perché è il punto in cui la natura atomica della materia si impone al livello macroscopico. È possibile (e sperimentalmente necessario) continuare a costruire la teoria in modo puramente macroscopico, usando il numero di moli come un parametro di tipo fenomenologico; ma in molti casi la comprensione al livello macroscopico può restare piuttosto insoddisfacente, mentre l'

interpretazione microscopica rende tutto lampante. Va tuttavia ribadito che le grandezze che quest'ultima usa *non* sono direttamente misurabili, né la massa dell'atomo, né il numero di Avogadro: li si ottiene da un complesso di misure macroscopiche, interpretate a questo scopo in chiave microscopica, senza avere mai la totale certezza che la interpretazione fatta sia l'unica possibile. Solo dalla coerenza complessiva di un numero enorme di misure ed esperienze (macroscopiche!!) la scienza ha raggiunto la certezza che questo punto di vista è quello giusto.

Ricordiamo pro-memoria le relazioni fra le grandezze appena introdotte:

$$N_0 = \frac{M}{\mu}$$

numero di
Avogadro

$$N = \frac{m}{\mu}$$

numero effettivo
di molecole del
sistema

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_0}$$

numero di moli

M si chiama *peso molecolare*, pari al peso in grammi di una mole della sostanza; esso dice quante volte la molecola della sostanza è più pesante dell'atomo di idrogeno.

6.10.1 *L'equazione di stato dei gas perfetti*

Usando l'ipotesi con cui abbiamo interpretato la legge di Avogadro, che cioè il rapporto pV/T è funzione solo dal numero di particelle indipendenti (atomi o molecole) presenti, siamo ora in grado di esplicitare il valore della costante nella equazione di stato dei gas perfetti, che è proporzionale al numero di particelle:

$$pV = N k T$$

dove N è il numero di particelle indipendenti (atomi o molecole) effettivamente presenti, e k una costante di proporzionalità.

Questa scrittura ha però il difetto di ricorrere esplicitamente a termini microscopici; per poter utilizzare sperimentalmente l'equazione dobbiamo riscriverla in formulazione macroscopica, esprimendo N per mezzo del numero di moli, come nN_0 :

$$Nk = nN_0k = nR$$

$$pV = nRT$$

Sperimentalmente si verifica che la costante R è la stessa per tutti i gas: questo significa che essa non contiene più alcuna ulteriore informazione fisica, che il suo valore numerico dipende solo più dalle unità di misura. Essa vien chiamata la *costante dei gas perfetti*.

Una mole di gas perfetto a condizioni normali cioè a $p_0 = 1 \text{ atm}$ e $T_0 = 0^\circ\text{C}$ (spesso si usa la siglia NTP che sta per "Normal Temperature and Pressure"), occupa (sperimentalmente) un volume $V_0 \approx 22.415$ litri, per cui in unità ibride

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \cdot 22.415}{273.15} = 0.0821 \frac{\text{litri-atm}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$$

In unità SI questo corrisponde a

$$R \approx 0.0821 \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} = 8.314 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$$

E' anche utile ricordare $R = 1.987 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$ ($\sim 2 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$).

Dal valore di R si calcola quello della costante k che compare nella descrizione microscopica, chiamata la *costante di Boltzmann*:

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.380 \cdot 10^{-23} \frac{\text{joule}}{^\circ\text{K} \cdot \text{molecola}}$$

Le due costanti sono completamente equivalenti, l'una, k , nella descrizione microscopica e l'altra, R , in quella termodinamica.

La equazione di stato dei gas perfetti è una informazione di tipo sperimentale (sostanzialmente la legge di Boyle e Mariotte) che collega le tre variabili di stato, mostrando che solo due (a scelta) sono sufficienti per determinare completamente lo stato del gas.

Per qualsiasi sostanza si possono scrivere una (o più) *equazioni di stato*, ognuna delle quali riduce di uno il numero delle variabili di stato indipendenti. Esse hanno tutte il carattere di leggi fenomenologiche, caratterizzate da parametri empirici, destinate a restare senza una spiegazione teorica fintanto che si resta nella termodinamica macroscopica, perché tutte contengono elementi ad essa estranei; ogni equazione di stato infatti esprime la conseguenza termodinamica di una caratteristica microscopica (che non è termodinamica!) delle molecole formanti la sostanza.

P.es. l'equazione di stato dei gas dice che pressione e temperatura non dipendono da nessuna caratteristica microscopica delle molecole, ma solo dal loro numero. Più avanti, dopo aver introdotto un'altra variabile di stato (l'energia interna) troveremo una seconda equazione di stato per il gas perfetto (§7.7.3), conseguenza del fatto che non ci sono forze attrattive fra le molecole del gas perfetto.

Le equazioni di stato sono vere e proprie finestre sperimentali aperte sulla natura microscopica della materia, che introducono nella teoria macroscopica del continuo la informazione che la sua struttura interna è atomica, discreta; esse sono perciò di importanza fondamentale.

L'unica equazione di stato in termodinamica che non ha l'aspetto di una legge fenomenologica ma di una legge esatta è quella del gas perfetto, appena scritta. Il motivo è semplice, essa incorpora la 1^a legge di Gay-Lussac, che è l'equazione di definizione della scala di temperatura, in quanto abbiamo scelto proprio il gas perfetto come la sostanza termodinamica di riferimento.

– Da un punto di vista pratico ricordiamo che l'equazione di stato dei gas perfetti si incontra scritta in tre forme diverse ma fra loro equivalenti, a seconda dell'aspetto che si intende sottolineare:

$$pV = NkT$$

è di tipo microscopico: essa esplicita completamente la legge di Avogadro, ma usa un parametro (N) che non è sperimentalmente misurabile.

Le altre due sono macroscopiche, e come tali utilizzano concetti meno intuitivi, quali mole e peso molecolare, ma in compenso misurabili perché operativamente definiti:

$$pV = nRT$$

usa per la quantità di materia il numero di moli, che è la unità macroscopica naturale, corretta da un punto di vista teorico;

$$pV = m \frac{R}{M} T$$

misura invece la massa nelle unità solite (grammi), è cioè più adatta per il lavoro pratico in laboratorio, anche se meno elegante dal punto di vista teorico.

Calcoliamo la massa di aria contenuta in una normale stanza di 20 m² ed alta 3.5 m:

$$V = 70\text{m}^3 = 7 \cdot 10^4 \text{litri}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$$

$$M = 29$$

$$m = \frac{M}{R} \frac{pV}{T} = \frac{29}{0.0821} \frac{7 \cdot 10^4}{293} \cong 87.3 \text{ Kg}$$

Il peso molecolare medio dell'aria si calcola tenendo conto della sua composizione (vedi al §6.5):

$$M \cong 0.78 \cdot 28 + 0.22 \cdot 32 = 28.9 \cong 29 \text{ g/mole}$$

6.11 Grandezze estensive ed intensive

E' molto utile suddividere le grandezze che si incontrano in termodinamica in due classi, quella delle grandezze estensive e quella delle intensive, a seconda del loro comportamento quando si varia la quantità di materia.

Si dicono estensive le grandezze che sono proporzionali alla quantità di materia, come p.es. il volume: 1 Kg di acqua occupa un volume di 1000 cc, 3 Kg di acqua ne occupano 3 volte tanto.

Grandezze estensive sono da un punto di vista matematico additive, si sommano quando si riuniscono porzioni di materia: mettendo p.es. insieme due quantità di gas, l'energia interna e l'entropia finali sono la somma delle energie interne e delle entropie delle parti.

Tutto ciò non è vero per le grandezze intensive: p.es. mescolando due pentole di acqua a 100°C non si ottiene acqua a 200°C, oppure aprendo la porta fra due stanze con aria a pressione atmosferica la pressione non diviene 2 atmosfere!

Si può fare la stessa distinzione anche in meccanica, solo che là non viene usata perché non porta alcun vantaggio: la velocità del baricentro, \vec{v}_G , è una grandezza intensiva, la sua quantità di moto $\vec{P}_G = M\vec{v}_G$ è estensiva.

Sono **estensive** la massa m (oppure il numero di moli n) ed il volume V ; incontreremo poi il calore Q , l'energia interna U , l'entropia S ed i vari potenziali termodinamici H , F , G ; ed ancora la carica elettrica, il momento magnetico etc.

Sono **intensive** la pressione p e la temperatura T ; incontreremo ancora le concentrazioni c (o frazioni molari), i potenziali chimici μ ; ed ancora il potenziale elettrico, il campo magnetico etc.

Le grandezze estensive riguardano proprietà del sistema stesso che dipendono anche dalla quantità di materia presente, e perciò anche dal volume che occupa, mentre quelle intensive descrivono le condizioni a cui il sistema termodinamico si trova soggetto, spesso dovute all'ambiente (ed è per questo che sono indipendenti dalle dimensioni del sistema).

Specificando il valore delle proprietà estensive si forniscono informazioni sugli "ingredienti" di cui è composto il sistema; con le proprietà intensive se ne descrive la "condizione interna", il suo "stato", come diverrà più chiaro proseguendo nel corso.

Le grandezze estensive vengono di solito indicate con lettere maiuscole, quelle estensive con minuscole, anche se vengono fatti strappi alla regola.

Ogni volta che si incontra una grandezza estensiva si deve sempre far attenzione alla quantità di materia effettivamente considerata. Una frequente causa di confusioni ed errori è l'uso comune (e del tutto legittimo) di scrivere molte equazioni in modo *normalizzato*, cioè per una massa prefissata; in questo modo la dipendenza dalla massa sembra scomparire, e le grandezze estensive si trasformano in *pseudointensive*; tuttavia esse sono solo apparentemente indipendenti dalla quantità di materia, che è in realtà solo prefissata.

Le normalizzazioni più usate corrispondono a tre punti di vista, due macroscopici ed uno microscopico. Macroscopicamente la normalizzazione più comune, perché più significativa da un punto di vista teorico, è quella relativa ad una mole di materia. In tal caso le grandezze pseudointensive vengono chiamate *molari*, ed a volte rese evidenti da un indice M: volume molare V_M , calore molare C_M , entropia molare S_M etc. Ma molto spesso tale indice resta sottinteso, e la grandezza viene individuata solo dal carattere maiuscolo. P.es. è comunissimo l'uso dell'equazione di stato dei gas perfetti normalizzata ad una mole, scritta

$$pV_M = RT \quad \text{oppure} \quad pV = RT$$

E' bene rendersi conto che questa scrittura è ambigua, perché usa lo stesso carattere maiuscolo sia che scriva la equazione attuale, relativa alla quantità effettiva:

sia che la scriva nella forma normalizzata molare:

$$pV = nRT$$

$$pV = RT$$

Non resta che fare attenzione.

Nella pratica di laboratorio si usa spesso normalizzare in peso, riferendosi ad 1 Kg (oppure 1 g) di materia; in questo caso le corrispondenti grandezze pseudointensive vengono chiamate

specifiche, e di solito sono scritte in carattere minuscolo: volume specifico v , calore specifico c , entropia specifica s , etc. Le tabelle di dati sperimentali sono spesso fornite sui manuali in modo specifico.

L'equazione di stato dei gas ideali scritta in modo specifico diviene

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

Nel punto di vista microscopico le grandezze pseudointensive vengono riferite alla singola particella (atomo o molecola): si parla allora di volume medio a disposizione di una particella, della energia cinetica media di una particella, del calore di dissociazione di una molecola, del momento di dipolo elettrico di una molecola etc.

L'operazione è però in molti casi solo formale e perciò poco significativa, casi che vengono segnalati dall'aggiunta dell'aggettivo "medio": dividendo la corrispondente grandezza molare per il numero di Avogadro si trova il valore che in media compete alla singola particella, ma l'informazione non è eccessivamente utile perché a livello atomico alcune delle variabili non hanno un singolo valore, ma ne presentano una distribuzione (vedi più avanti al §6.13), altre non hanno neanche un vero senso fisico (p.es. il volume medio per particella).

Vedremo inoltre nel prossimo paragrafo che nessuna delle vere grandezze intensive ha più alcun significato a livello di una particella, perché esse sono il risultato di medie statistiche su un gran numero di particelle: non ha alcun senso parlare di pressione, temperatura o densità di una particella, e neanche di un sistema di poche particelle.

D'altronde se si considerano solo due o tre particelle, queste sono completamente descritte dalla meccanica, e non si presenta neanche il problema di descrivere un "dentro" del sistema, di usare variabili termodinamiche.

6.12 Rudimenti di meccanica statistica: la teoria cinetica dei gas

Abbiamo visto che la legge sperimentale di Avogadro ci impone come ipotesi che la natura sia discreta, fatta di "atomi", perché introduce nella descrizione macroscopica del gas un elemento di origine microscopica, il numero di particelle. Accettare questa ipotesi significa dire che il comportamento della materia si deve poter spiegare anche a partire da una descrizione puramente cinematica e dinamica dell'insieme di tutti i suoi atomi, una volta note le forze fra essi.

Questo è il compito che si assume la meccanica statistica.

Il primo passo da fare è riuscire a dare una interpretazione in chiave atomica delle due variabili (macroscopiche) di stato p e T , che sono completamente prive di significato nella meccanica.

Questo si riesce a fare con una descrizione puramente cinematica, con la forma più semplice di teoria microscopica, la *teoria cinetica dei gas*. La descrizione che essa fa, essendo microscopica, è ipotetica, perché i parametri delle particelle che compaiono nel modello (la velocità, la massa, l'energia di ciascuna di esse) non possono essere misurati: si tratta di una costruzione teorica, di cui si possono però sottoporre a verifica sperimentale le previsioni che ne seguono. Se il confronto è positivo la teoria ne esce rafforzata, anche se non se ne può garantire la giustezza perché non si può dimostrare che essa è l'unica che porta a quelle previsioni: l'accettazione di una teoria microscopica viene crescendo man mano che si amplia il quadro coerente che essa è capace di fornire.

6.12:1 *Le ipotesi della teoria cinetica*

Per sviluppare la teoria cinetica dei gas è necessario fare tutta una serie di ipotesi, di cui si dovrà a posteriori verificare la validità.

Ipotesi zero: l'ipotesi di base è il modello stesso che assumiamo per descrivere il gas perfetto, che pensiamo formato da un numero elevatissimo di particelle, dell'ordine di 10^{23} , di dimensioni trascurabili rispetto alle dimensioni del recipiente, di modo da poter essere schematizzate come punti materiali.

Esse si muovono liberamente nello spazio a loro disposizione entro il recipiente, nell'urto contro le pareti seguono le leggi della meccanica e, fuorché negli istanti di contatto, si "ignorano" a vicenda (cioè non interagiscono a distanza).

Ipotesi 1: si possono trascurare tutte le forze di volume, cioè in pratica la forza di gravità.

Grazie a questa ipotesi le particelle saranno sottoposte, come uniche interazioni, agli urti contro le pareti e fra di loro, muovendosi per il resto del tempo di moto rettilineo uniforme. Una conseguenza è che la densità molecolare è costante in tutto il recipiente, perché le particelle non si addensano sulla parte bassa del recipiente.

Ipotesi 2: tutti gli urti sono elastici; questo significa che in ogni urto si conserva sempre la energia cinetica.

Per il gas di punti materiali questa ipotesi riguarda solo la natura delle pareti, perché dei punti (non avendo struttura interna) non possono che compiere gli urti elastici; ma essa deve essere mantenuta anche quando le particelle sono molecole mono- o poliatomiche, le quali sarebbero in grado di assorbire al loro interno parte dell'energia

di un urto. Questa ipotesi esclude che al momento dell'urto avvengano tanto reazioni chimiche fra le molecole che fenomeni di eccitazione o ionizzazione.

Per semplificare la trattazione facciamo ancora l'ulteriore

Ipotesi 3: il gas sia così rarefatto che non ci siano praticamente urti fra le particelle, ma solo contro le pareti.

6.12.2 Il modello microscopico del gas perfetto

Racchiudiamo questo "gas" in un cubo di lato ℓ , e scegliamo una terna cartesiana con gli assi lungo gli spigoli.

Seguiamo il moto di una particella di massa μ , che con velocità $\vec{v} (= v_x, v_y, v_z)$ urta ad un dato istante contro la parete $x = \ell$ nel punto A_1 . Essendo l'urto elastico si inverte solo v_x , mentre v_y e v_z si conservano. La componente x della quantità di moto varia di

$$\begin{aligned} \Delta p_x &= p_{x,fin} - p_{x,iniz} \\ &= (-\mu v_x) - (+\mu v_x) = -2\mu v_x \end{aligned}$$

pari all'impulso comunicato dalla parete; per la terza legge di Newton la particella esercita a sua volta sulla parete una forza impulsiva uguale e opposta, di impulso

$$I_x = \int f_x(t) dt = -\Delta p_x = +2\mu v_x$$

La stessa particella tornerà ad urtare la parete $x = \ell$ (nel punto A_2) solo dopo un tempo $\Delta t = 2\ell/v_x$.

La parete $x = \ell$ sarà perciò sottoposta ad un picchietto regolare da parte della particella, un urto ogni Δt , e ad ogni urto essa le trasmetterà un impulso, sempre uguale, I_x .

Per valutare tale impulso si può immaginare di sostituire alla forza impulsiva $f_x(t)$ una forza "media" \bar{f}_x tale che l'impulso trasmesso resti lo stesso, dovuto ora ad una forza media debole ma continua invece di quella effettiva che è forte ma molto breve:

$$\int f_x dt = I_x = \bar{f}_x \cdot \Delta t$$

E' facile calcolare il modulo di questa forza media:

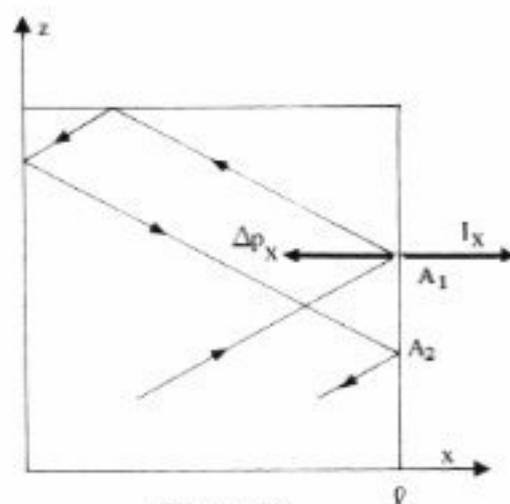


Figura 6.6

$$\bar{f}_x = \frac{I_x}{\Delta t} = \frac{2\mu v_x}{2\ell/v_x} = \frac{\mu v_x^2}{\ell}$$

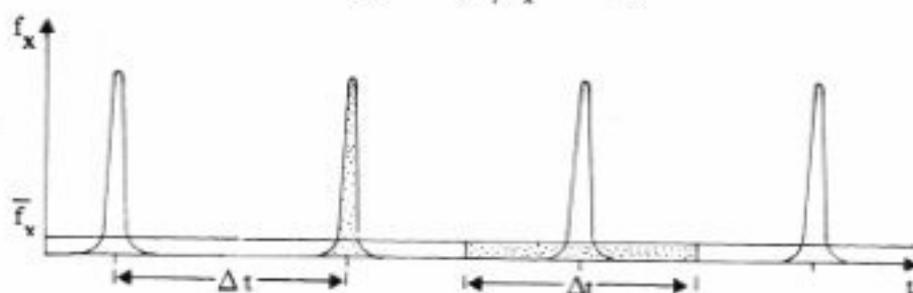


Figura 6.7

Nella figura 6.7 è rappresentato l'andamento nel tempo sia della forza effettiva sulla parete che della forza media; le aree a tratteggio, misura dell'intensità dell'impulso I_x del singolo urto, sono uguali.

Fintanto che consideriamo una singola particella questa sostituzione è puramente formale e non ha alcun senso fisico: un picchietto regolare è ben altra cosa che una forza costante. Ma essendoci un numero estremamente grande (N) di particelle, la parete sarà sottoposta ad un continuo tambureggiare di urti, dovuto alla sovrapposizione caotica di N picchietti regolari come quello appena descritto. L'effetto di questo tambureggiare si può molto bene rappresentare (tanto meglio quanto più grande è N) per mezzo di una forza media continua

$$\bar{F}_x = \sum_N \bar{f}_x = \frac{\mu}{\ell} \sum_N v_x^2 = \frac{\mu}{\ell} N \bar{v}_x^2$$

formula in cui abbiamo espresso la $\sum v_x^2$ tramite il suo valore medio.

Lo stesso ragionamento si può ripetere lungo gli assi y e z .

Naturalmente la F_x effettiva, la somma delle f_x impulsive, non è rigorosamente costante, ma presenta delle *fluttuazioni*; tuttavia su scala macroscopica queste sono molto piccole, perché sono la somma di un numero enorme di eventi elementari scorrelati fra loro nel tempo; perciò in prima approssimazione è ragionevole trascurare le fluttuazioni.

Ma negli sviluppi successivi della meccanica statistica sono spesso proprio queste fluttuazioni a giocare un ruolo fondamentale per la interpretazione di molti fenomeni.

Ricordando che la definizione operativa della pressione è $p = F_n / \Lambda$ (attenzione a non confondere i simboli: nelle due pagine precedenti abbiamo usato p per la "quantità di moto", da ora in poi p torna ad indicare "pressione"), saremmo tentati di interpretare la grandezza

$$\frac{\overline{F_x}}{\ell^2} = \frac{\mu}{\ell^3} N \overline{v_x^2} = \frac{N\mu}{V} \overline{v_x^2}$$

come la pressione all'interno del nostro gas. Tuttavia il rapporto $\overline{F_x}/\ell^2$ è a priori diverso per le tre direzioni \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} . Ce ne possiamo convincere pensando al caso estremo di particelle che siano state immesse nel cubo tutte parallelamente all'asse \hat{x} ; esse continueranno per sempre a muoversi su traiettorie rettilinee fra le due pareti $x=0$ ed $x=\ell$ su cui sviluppano perciò una forza media, mentre la forza sulle altre quattro pareti è e resta nulla.

In situazioni meno estreme ci saranno $\overline{v_i^2}$ diverse da zero anche lungo gli altri due assi, ma se gli urti sono solo sulle pareti questi valori non possono comunque variare; perciò le $\overline{F_x}/\ell^2$ non possono essere chiamate pressioni, perché il principio di Pascal richiede che la forza per unità di superficie sulle pareti debba essere una costante, indipendentemente dall'orientazione. Per mettere il nostro modello in accordo con il principio di Pascal e poter parlare di pressione siamo perciò costretti a formulare la

ipotesi 4 (di equipartizione): non ci sono direzioni privilegiate per le velocità delle particelle del gas: esse debbono avere la piena simmetria sferica, cioè

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

Con questa ulteriore ipotesi la forza per unità di superficie può ora essere interpretata come la pressione del gas

$$p = \frac{N\mu}{V} \overline{v_x^2}$$

Per una scrittura più omogenea è opportuno esprimere $\overline{v_x^2}$ tramite

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2}{N}$$

il quadrato della *velocità quadratica media*, $\sqrt{\overline{v^2}}$, che con l'ipotesi 4 si riduce a

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

per cui

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

Con questa sostituzione si ottiene infine

$$pV = \frac{1}{3} N \overline{\mu v^2}$$

$$pV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} \overline{\mu v^2} \right) = \frac{2}{3} N \overline{\epsilon_c}$$

Il nostro modello puramente meccanico, corredato di quattro ipotesi, mettendo in relazione la pressione con il continuo tambureggiamento di particelle contro le pareti, ci porta alla conclusione che il prodotto pV è proporzionale alla somma delle energie cinetiche di traslazione di tutte le singole particelle che compongono il gas, le quali si muovono in modo casuale, del tutto scorrelato l'una dall'altra.

Un altro modo di leggere il risultato è dire che la pressione è proporzionale alla *densità di energia cinetica di traslazione* del movimento disordinato interno

$$p = \frac{2}{3} \frac{N \overline{\epsilon_c}}{V}$$

Se ora richiamiamo la ipotesi zero, cioè la ipotesi di base che questo modello meccanico di tipo microscopico sia una buona descrizione del gas perfetto macroscopico, siamo autorizzati a mettere a confronto le conclusioni del nostro calcolo con la equazione di stato $pV = NkT$, che descrive *sperimentalmente* un gas perfetto e ne definisce la temperatura.

Eliminando pV fra le due equazioni si ottiene allora il risultato centrale della teoria cinetica dei gas perfetti:

$$\frac{1}{2} \overline{\mu v^2} = \frac{3}{2} kT$$

Esso permette di interpretare la temperatura come la variabile di stato che dà una misura dell'energia cinetica traslazione *media* delle particelle (atomi o molecole) che formano il gas perfetto.

6.12.3 *Alcuni commenti*

Dato il carattere centrale, di raccordo fra le misure termodinamiche di grandezze macroscopiche e le loro interpretazioni in chiave atomica, microscopica e meccanica che questa formula assume in tutto il discorso termodinamico, commentiamo per punti le principali conclusioni a cui siamo giunti:

- La formula conclusiva *non* è una definizione della temperatura, in quanto non permette di fare alcuna misura, ma è una teoria, che

⇒ p. 99

7.8.2 *L'energia termica*

Nel linguaggio comune (ma non solo in quello) si incontra spesso il termine "energia termica". Pur essendo molto popolare, esso è un termine improprio che andrebbe evitato, perché non ne esiste una definizione univoca. A volte con esso si intende la energia cinetica microscopica e disordinata che viene trasferita al contatto fra due corpi che si trovano a temperature diverse. In tal caso il termine è solo un sinonimo di "calore", ed è perciò superfluo; ma suggerendo con il vocabolo "energia" anche l'idea di una grandezza che si conserva esso diventa pericoloso, perché tende a far dimenticare che il calore non è una grandezza conservativa.

Alcuni intendono con "energia termica" la frazione della energia interna associata alla temperatura (cioè l'energia cinetica traslazionale); altri ancora tutte le componenti di energia cinetica, compresa la rotazionale e vibrazionale. Ma né l'una né l'altra frazione è definita o individuabile, perché per equipartizione c'è una continua redistribuzione di energia all'interno del gas: in questa accezione il termine è ambiguo perché non caratterizza alcuna specifica grandezza.

Infine alcuni testi indicano col nome di energia termica l'insieme di tutte le forme di energia interna attivate a temperatura ambiente, che sono più o meno le prime tre della nostra lista: questo è l'unico uso ragionevole, ma è ancora un sinonimo di "energia interna" e perciò di nuovo superfluo, oltre che ambiguo perché l'aggettivo "termica" spinge erroneamente a raffigurarsi l'energia interna come una forma di "calore contenuto", promuovendo di nuovo erroneamente il calore ad essere una grandezza conservativa.

7.8.3 *L'energia interna di un gas perfetto*

Nella teoria cinetica dei gas avevamo studiato le conseguenze del modello microscopico scelto per il gas perfetto (§6.12). L'assenza di urti anelastici (che trasformerebbero a livello molecolare energia cinetica in potenziale) comporta che l'energia interna di un gas perfetto è solo cinetica; le dimensioni puntiformi delle particelle fanno sì che l'energia cinetica possa essere solo traslazionale, cioè

$$U_M = N_0 \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} \quad u = \frac{N_0}{M} \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} \quad \boxed{U = N \frac{1}{2} \mu \overline{v^2}}$$

a seconda che si consideri una mole, un grammo o una quantità qualsiasi di gas.

Sempre la teoria cinetica ci aveva portato a concludere che la energia cinetica media delle molecole non dipende né da V né da p , che essa è direttamente proporzionale alla sola temperatura assoluta

$$U_M = \frac{3}{2} RT \qquad u = \frac{3}{2} \frac{R}{M} T \qquad \boxed{U = \frac{3}{2} nRT}$$

Sul versante della descrizione macroscopica l'esperimento di Joule, dimostrando che l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura, conferma proprio questo risultato della teoria microscopica. Ma la verifica va ancora oltre: la espressione

$$dU = nC_v dT$$

dimostrata valida per un gas perfetto, messa a confronto con il risultato microscopico prevede per C_v il valore $\frac{3}{2}R$, esattamente il valore che si trova sperimentalmente per gas monoatomici (§7.7.2)!

Resta ancora da spiegare perché C_v sia maggiore per gas biatomici ($C_v = \frac{5}{2}R$), ed ancora più grande per quelli poliatomici.

Dalla teoria cinetica ci ricordiamo che il fattore $\frac{3}{2}$ nell'espressione $U_M = \frac{3}{2} RT$ è dovuto alla somma di tre contributi di $\frac{1}{2}RT$, uno per ognuno dei tre gradi di libertà di una molecola puntiforme.

Per molecole biatomiche i gradi di libertà sono 5 : oltre ai 3 traslazionali, ce ne sono ancora 2 rotazionali, caratterizzabili p.es. con gli angoli di Eulero θ e φ . A questi due gradi di libertà corrispondono però rotazioni, le quali non danno luogo ad urti contro le pareti e perciò non si rivelano macroscopicamente né come pressione né come temperatura.

Tuttavia anche questi gradi di libertà partecipano alla equipartizione della energia, per cui per ottenere una stessa variazione di temperatura dT servirà più energia per un gas biatomico che per uno monoatomico: in questo caso $dU = 5 \cdot \frac{1}{2}RdT$.

Macroscopicamente ciò significa un calore molare più elevato.

Nel caso di un gas di molecole poliatomiche, aumentando il numero dei gradi di libertà, il calore molare è ancora più elevato.

7.8.4 *L'energia interna di un gas reale*

Per spiegare microscopicamente l'abbassamento di temperatura di un gas reale nella espansione libera, si deve considerare che aumentando il volume a disposizione cresce la distanza media fra le