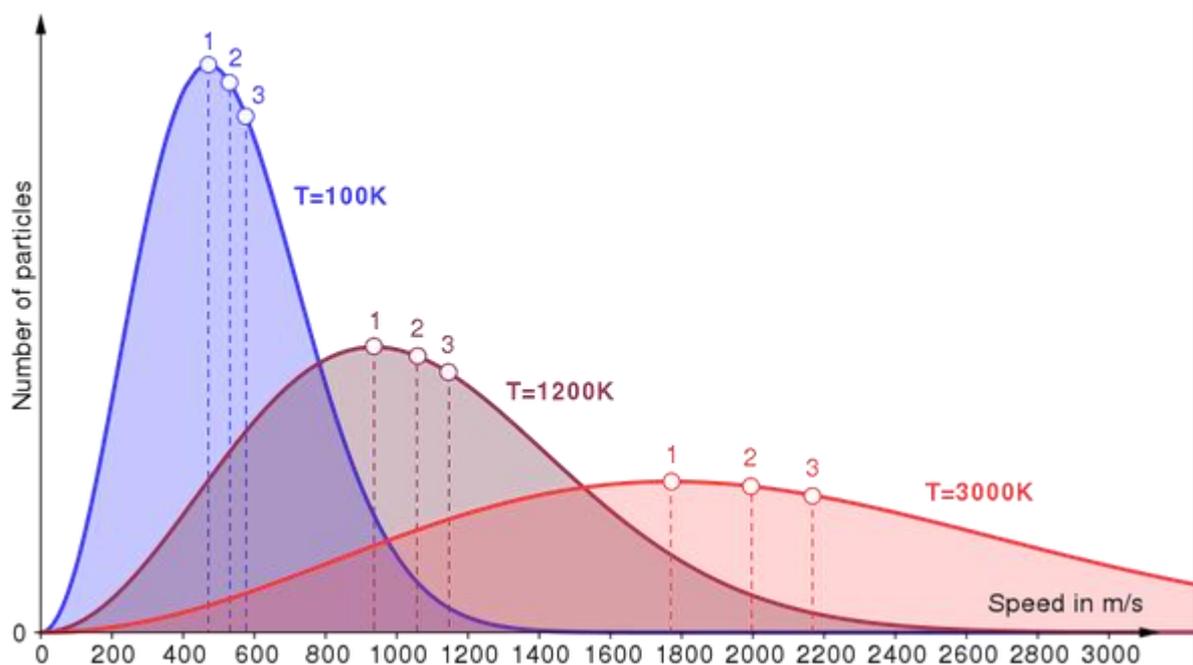


Giuseppe Buzzanca

# TEORIA CINETICA DEI GAS



## TEORIA CINETICA DEI GAS

### INTRODUZIONE

La Teoria cinetica dei gas, la quale ha come postulato fondamentale che gli atomi costituenti la materia siano soggetti ad un incessante caotico movimento che trae origine da una proprietà intrinseca della materia stessa, costituisce uno dei monumenti della scienza del XIX secolo.

Tuttavia questa teoria, che ha trovato in Lord *John William Rayleigh* (1842–1919), *James Joule* (1818–1889), *Rudolf Clausius* (1822–1888), ma soprattutto in *James Clerk Maxwell* (1831–1879), e *Ludwig Boltzmann* (1844–1906) gli uomini capaci di stenderne il tessuto teorico in modo sorprendentemente limpido, si avvale di concetti che nella loro forma primitiva sono rintracciabili già nella filosofia democritea.

Talune delle ipotesi fondamentali di questa teoria sono implicite in quanto si è detto fin qui: struttura discontinua della materia e movimento molecolare dei gas affidato al caso. È facile premettere che una trattazione quantitativa di essa deve attingere abbondantemente ai metodi statistici della matematica. Grande merito di *Maxwell* e *Boltzmann* sta appunto nell'aver saputo trattare i problemi della cinetica molecolare con metodi statistici, senza troppo preoccuparsi delle conseguenze derivanti da ipotesi necessariamente semplificatrici, e pertanto criticabili, ma indispensabili per poter comunque giungere ad un risultato positivo.

Le Teorie statistiche di *Maxwell* e *Boltzmann* soffrono effettivamente di notevoli incertezze dal punto di vista della logica matematica; tuttavia gli importanti risultati che egualmente raggiungono, riducono l'importanza delle obiezioni matematiche.

### ALCUNE CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA TEORIA CINETICA DEI GAS

Per cominciare lo studio della Teoria cinetica dei gas è necessario definire il sistema fisico in esame e mettere in evidenza le ipotesi sulla dinamica di questo sistema. Col termine *gas* (dal greco *caos*) indicheremo semplicemente un insieme di molecole in moto casuale, all'interno di un contenitore (che può anche essere arbitrariamente grande).

Nella Teoria cinetica elementare si considera un gas come costituito da un numero molto grande di molecole, che vengono supposte sferiche e perfettamente elastiche. Inoltre si suppone che il volume effettivo occupato da queste molecole sia trascurabile nei confronti dello spazio occupato dal gas e che siano nulle le interazioni tra molecola e molecola, tanto da poter considerare il gas come ideale. Ciascuna molecola è animata da un movimento continuo, che rappresenta l'aspetto cinetico dello stato termico del gas e che la porta a frequenti urti con altre molecole. Il cammino tra due urti successivi è percorso con velocità costante ed è rettilineo, perché non influenzato da alcun campo di forza, il gas essendo perfetto. In definitiva, per il rimbalzo elastico conseguente agli urti, ogni molecola descrive una traiettoria spezzata rettilinea. È necessario ancora supporre che la durata del contatto tra due molecole all'atto della collisione costituisca una frazione infinitesima di tempo che intercorre tra due collisioni successive.

L'aumento o la diminuzione di temperatura si traducono, secondo la Teoria cinetica, in un più o meno accentuato e vivace movimento delle molecole, e quindi in un aumento o in una diminuzione della loro energia cinetica.

Aumentare la temperatura, quindi, significa, nel linguaggio cinetico, aumentare la velocità molecolare e di conseguenza la frequenza degli urti.

La pressione esercitata dal gas sulle pareti del recipiente che lo contiene si considera originata dall'urto elastico delle molecole su di esse. Poiché a temperatura costante l'energia cinetica media del gas è costante, se il suo volume viene ridotto ad una frazione *ennesima* di quello iniziale, la concentrazione del gas aumenta proporzionalmente e con essa il numero di urti per secondo. Ne segue che in queste condizioni la pressione subisce un aumento di *n* volte. Si spiega in questo modo dal punto di vista cinetico la proporzionalità inversa tra volume e pressione postulata dalla *Legge di Boyle*. D'altro canto se il volume del gas viene mantenuto costante e si aumenta la temperatura,

poiché aumenta l'energia media molecolare, aumenta la frequenza delle collisioni delle molecole fra di loro e con le pareti del recipiente e quindi aumenta la pressione in corrispondenza a quanto è asserito dalla *Legge di Volta-Gay Lussac*.

È da tenere ora presente che le molecole non sono dotate solo di energia cinetica (*movimento di traslazione*) a meno che esse non siano monoatomiche. In ogni altro caso è da prendersi in considerazione anche un *movimento di rotazione* ed uno di *vibrazione*; cosicché in linea generale l'energia totale posseduta da una molecola è distinguibile in almeno tre termini, uno *traslazionale*, uno *rotazionale* ed uno *vibrazionale*, dei quali quest'ultimo è a sua volta risolvibile in due termini, uno di *energia cinetica* ed uno di *energia potenziale*. Orbene, poiché la pressione del gas nasce dall'urto delle molecole sulle pareti del recipiente che lo contiene, qualunque sia il tipo di molecola che costituisce il gas (mono o pluriatomica), essa pressione è sempre l'effetto della prima di queste tre forme di energia, e cioè della *traslazionale*.

Per quanto riguarda la massa, diremo che, se si confrontano tra loro due diversi gas alla stessa temperatura poiché la loro energia cinetica media deve risultare eguale, risulta maggiore la velocità media della specie molecolare avente massa inferiore. In altri termini, a temperatura costante le molecole più pesanti si muovono con maggiore difficoltà di quelle più leggere.

Riassumendo:

- le molecole del gas urtano *elasticamente* l'una contro l'altra e contro le pareti del contenitore;
- il numero  $N$  delle molecole è *molto grande*; la distanza fra molecole rimane comunque grande in confronto alle dimensioni lineari delle stesse;
- le forze esterne (a parte quelle in gioco durante gli urti con le pareti del recipiente) sono in prima approssimazione *trascurabili*.

Possiamo trarre immediatamente alcune conseguenze dalle ipotesi che abbiamo posto. Intanto, siccome abbiamo assunto di poter trascurare le forze esterne, non vi è nessuna posizione privilegiata all'interno del contenitore; quindi la densità numerica  $\rho$  (il numero medio di molecole per unità di volume) sarà uniforme:  $\rho = N/V$ .

Per lo stesso motivo avremo *isotropia* riguardo alla direzione del moto: tutte le direzioni per la velocità di una particella sono egualmente probabili, o anche, in media le molecole che si muovono in una direzione sono uguali in numero alle molecole che si muovono nella direzione opposta. Di conseguenza ogni flusso di quantità di moto, energia o massa attraverso una qualsiasi superficie all'interno del gas è in media nullo.

Ovviamente non sarà nulla l'energia cinetica media delle particelle, altrimenti ci troveremmo allo zero assoluto della temperatura. Notiamo anche che le molecole sono considerate prive di struttura interna (gli urti infatti possono essere solo elastici).

La Teoria cinetica dei gas si propone di capire le proprietà dei gas nei termini della teoria molecolare. Queste proprietà saranno trattate in termini statistici dal momento che il numero delle particelle è per ipotesi molto grande (si noti comunque che non esiste una soluzione in forma chiusa al problema del moto di più di due particelle interagenti).

## LA VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA E LE GRANDEZZE MACROSCOPICHE

Vedremo in questa sezione che le grandezze macroscopiche per un gas perfetto possono tutte essere ricondotte all'agitazione termica delle molecole del gas. Un parametro molto importante che quantifica questa agitazione è la cosiddetta *Velocità quadratica media* (*Root Mean Square Velocity*) delle particelle, definita come:

$$\langle v_{qm}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2$$

dove  $\vec{v}_i$  è la velocità della  $i$ -esima molecola. Siccome per ogni molecola la velocità ha la stessa probabilità di puntare in una qualunque direzione, sarà conveniente esprimere la velocità di una

molecola, come un vettore scomponibile nelle tre componenti (orientate secondo i tre assi ortogonali). Ne segue che  $v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2$  per cui il valore medio del quadrato di una singola componente è un terzo della velocità quadratica media:

$$\langle v_{xi}^2 \rangle = \langle v_{yi}^2 \rangle = \langle v_{zi}^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_{qm}^2 \rangle$$

#### URTI MICROSCOPICI E PRESSIONE

Il fenomeno macroscopico della pressione (forza per unità di superficie) deriva dagli urti microscopici delle molecole del gas contro le pareti del recipiente. Per dimostrare questa affermazione assumiamo senza ledere le generalità del caso che il contenitore sia un cubo di lato  $\ell$ .

Quando una molecola collide con una parete  $c$  del recipiente e rimbalza (ricordiamo che gli urti sono elastici), essa trasferisce alla parete una quantità di moto in modulo pari a  $\Delta q_i = 2m|v_{ci}|$ , poiché la componente  $c$  della velocità  $\vec{v}_i$  cambia segno. Il rimbalzo successivo contro questa parete avverrà dopo un tempo pari a quello necessario a percorrere due volte il contenitore ad una velocità pari a  $v_{ci}$ , cioè dopo  $\Delta T_i = 2\ell/|v_{ci}|$ .

Su ogni parete viene esercitata dunque da ogni molecola una forza media pari a  $(\Delta q_i / \Delta T_i)$ . Per  $N$  molecole otteniamo la forza media esercitata dal gas su una parete:

$$F = Nm \langle v_{qm}^2 \rangle / 3\ell$$

Dalla forza media si ricava immediatamente la pressione dividendo per la superficie della parete (che nel nostro caso è  $\ell^2$ ):

$$P = Nm \langle v_{qm}^2 \rangle / 3\ell \times \ell^2 = Nm \langle v_{qm}^2 \rangle / 3\ell^3$$

Ma  $\ell^3 = V$  (Volume) e  $N/V = \rho$  (densità numerica media delle molecole), si ricava, quindi, l'espressione di una quantità macroscopica (la pressione  $P$ ) in termini di una proprietà microscopica (la velocità quadratica media  $\langle v_{qm}^2 \rangle$ ):

$$P = \frac{1}{3} m \rho \langle v_{qm}^2 \rangle$$

#### ENERGIA CINETICA ED ENERGIA INTERNA

Occupiamoci ora dell'energia interna di un gas ( $U$ ). L'ipotesi fondamentale sulla quale è costruito il modello di gas perfetto è che le forze di coesione fra le molecole e ogni altra interazione che non sia un urto elastico sono trascurabili, per cui non è necessario considerare un termine per l'energia potenziale nelle equazioni dinamiche. Questo implica che l'unica forma di energia con cui avremo a che fare è l'energia cinetica delle singole molecole:

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m N \langle v_{qm}^2 \rangle = \frac{1}{2} m \rho V \langle v_{qm}^2 \rangle$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo sostituito il numero di molecole con il prodotto fra la densità numerica ed il volume del recipiente. Di nuovo, siamo riusciti ad esprimere una quantità macroscopica (l'energia interna del sistema  $U$ ) attraverso una quantità microscopica (la velocità quadratica media). Sappiamo già che anche la pressione è legata alla velocità quadratica media, quindi possiamo ottenere una relazione fra l'energia, la pressione ed il volume:

$$P = \frac{1}{3} m \rho \langle v_{qm}^2 \rangle \Rightarrow U = \frac{2}{3} PV$$

## TEMPERATURA E VELOCITÀ MICROSCOPICHE

Per arrivare ad una equazione di stato per il gas perfetto, è necessario trovare una relazione fra la temperatura (quantità macroscopica) e la velocità quadratica media (microscopica). Il teorema di equipartizione dell'energia, può in effetti essere ricavato a partire dalla dinamica microscopica. Esso prova, sotto ipotesi molto larghe sulle interazioni in gioco, che ogni grado di libertà microscopico contribuisce la stessa quantità di energia, precisamente  $1/2k_B T$  (dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann). Nel nostro caso le molecole sono trattate come sistemi privi di gradi di libertà interni, quindi abbiamo solo i tre gradi di libertà relativi alle traslazioni:

$$\frac{1}{2} m \langle v_{qm}^2 \rangle = \frac{2}{3} k_B T$$

Sostituendo dunque  $\langle v_{qm}^2 \rangle$  nell'espressione per l'energia otteniamo un legame fra sole quantità macroscopiche:

$$U = \frac{1}{2} m \rho V \langle v_{qm}^2 \rangle = \frac{2}{3} N k_B T$$

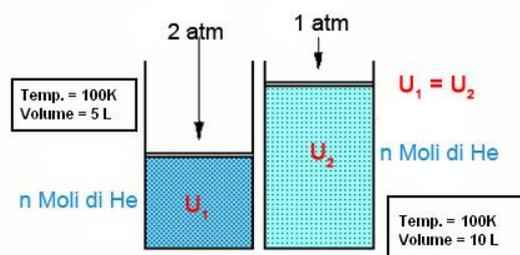
L'energia cinetica associata al moto traslatorio dipende quindi unicamente dalla temperatura: essa è indipendente dalla pressione e dal volume. Questo risultato segue direttamente dall'aver trascurato ogni forma di energia potenziale fra le molecole. Quella che abbiamo scritto è in effetti l'equazione di stato del gas perfetto; essa viene normalmente scritta in termini di  $P$ ,  $V$  e  $T$  e la possiamo ricavare esprimendo  $U$  attraverso  $P$  e  $V$ :

$$U = \frac{2}{3} PV \Rightarrow PV = N k_B T$$

Esprimendo  $N$  come prodotto del numero di Avogadro  $N_a$  e della quantità di materia (numero di moli)  $n$  abbiamo infine:

$$PV = n N_a k_B T = nRT$$

dove  $R = N_a k_B$  è la *costante universale dei gas perfetti*. Notiamo esplicitamente che per un gas perfetto l'energia interna dipende solo dalla temperatura e non dal volume occupato dal gas: eguali quantità di gas alla stessa temperatura hanno la stessa energia interna, anche se occupano volumi diversi:



Se i gas sono reali le interazioni fra le molecole non sono trascurabili e l'energia interna dipende dal volume occupato dal gas, cioè  $U = U(T; V)$ . Infatti, in un gas reale le forze intermolecolari non sono trascurabili e l'energia interna oltre che cinetica è anche potenziale. Essa dipende, quindi, dalla distanza intermolecolare e quindi dalla densità e, di conseguenza, a parità di numero di molecole, dal volume occupato. Cosicché, nonostante la stessa temperatura ( $T$ ) si avrà  $U_1 \neq U_2$ .

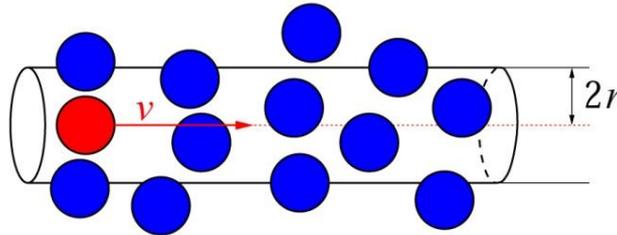
## URTI FRA MOLECOLE E CAMMINO LIBERO MEDIO

Se le molecole in un gas non sono esattamente puntiformi, esse possono modificare la loro traiettoria perché urtano fra di loro (in aggiunta agli urti con le pareti del recipiente). Consideriamo il caso realistico in cui le molecole sono sfere rigide di raggio  $r$  e poniamoci le seguenti domande:

→ Con che frequenza urtano con le altre molecole?

→ Di quanto si spostano in media fra un urto e l'altro?

Per rispondere a queste domande utilizziamo un modello molto semplificato per la dinamica degli urti, dove le molecole sono sfere rigide di raggio  $r$ . Supponiamo che solo una molecola sia in moto e che tutte le altre stiano ferme. La molecola in moto urta un'altra molecola solo se il centro di quest'ultima si trova ad una distanza inferiore a  $2r$  dalla sua traiettoria:



Nell'intervallo di tempo  $dt$  la molecola in moto si sposterà di un tratto  $vdt$ , e durante questo periodo urterà qualsiasi altra molecola contenuta nel cilindro di raggio  $2r$  e lunghezza  $vdt$ . Il volume del cilindro è:  $dV = \pi (2r)^2 vdt = 4\pi r^2 vdt$

Il numero di molecole con centro contenuto nel volume  $dV$  sarà proporzionale al volume stesso ed alla densità numerica  $\delta$ , quindi è facile determinare il numero di urti per unità di tempo:

$$dN = \delta dV = 4\pi r^2 vdt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = 4\pi v r^2 \delta$$

Questo risultato è molto semplificato, dal momento che assume che una sola molecola per volta sia in moto; esso è sufficiente tuttavia per comprendere la dipendenza della frequenza di urti dai parametri del sistema ed ottenere il corretto ordine di grandezza. L'analisi è un po' più complessa quando tutte le molecole sono considerate in moto: in questo caso è possibile dimostrare che la frequenza è sempre proporzionale a  $v r^2 \delta$ , ma il fattore di proporzionalità è  $4\sqrt{2}\pi$  invece che  $4\pi$ .

Il tempo medio fra gli urti, detto *tempo libero medio*, è il reciproco della frequenza:

$$\tau = \frac{dt}{dN} = \frac{1}{4\pi\sqrt{2}vr^2\delta} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}vr^2N}$$

La distanza media percorsa da una molecola fra un urto e l'urto successivo, detta *cammino libero medio*, è data da:

$$\lambda = v\tau \xrightarrow{\text{sostituendo}} \lambda = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}vr^2N}$$

L'espressione per il cammino libero medio si può riformulare in termini della sezione d'urto totale  $\sigma$  di una molecola (per una sfera rigida di raggio  $r$  la sezione d'urto è semplicemente l'area di una sezione massima della sfera, cioè  $\sigma = \pi r^2$ ):

$$\lambda = \frac{V}{4\sqrt{2}v\sigma N}$$

Il cammino libero medio  $\lambda$  risulta quindi indipendente dalla velocità della molecola, ed inversamente proporzionale alla sezione d'urto ed alla concentrazione di molecole.

In termini delle proprietà termodinamiche macroscopiche del gas:

$$PV = N_a k_B T \Rightarrow V = \frac{N_a k_B T}{P} \Rightarrow \lambda = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}r^2 N} = \frac{k_B T}{4\pi\sqrt{2}r^2 P}$$

### VELOCITÀ MOLECOLARI MEDIE

La quantità  $\frac{2}{3}k_B T$ , che come abbiamo visto è pari all'energia cinetica media per molecola, ad una temperatura di 300K vale circa 40 meV. Essendo  $k_B = R/N_a$  si ricava anche:

$$E_c = \frac{2}{3} \frac{R}{N_a} T$$

Questo ci permette di dare una stima della velocità media delle molecole del gas. È noto che l'energia cinetica media delle molecole di un gas è espressa dalla relazione  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ , per cui uguagliando con la relazione precedente si avrà:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{2}{3} \frac{R}{N_a} T \Rightarrow v^2 = \frac{3RT}{N_a m} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{3RT}{N_a m}}$$

dove  $m$  è la massa molecolare (la massa di una mole) e  $N_a$  il numero di Avogadro. Si noti che la velocità media  $v$  è stata definita come la  $\sqrt{\langle v_{qm}^2 \rangle}$ . Ne segue che due gas con diversa massa ( $m$ ) alla stessa temperatura ( $T$ ) avranno differenti velocità medie ( $v_1 \neq v_2$ ), quello più pesante si muoverà più lentamente.

*Una curiosità: le velocità delle molecole dei gas sono dello stesso ordine di grandezza delle velocità del suono in questi gas alla stessa temperatura. Questo non è sorprendente, dal momento che la velocità con cui una perturbazione si trasmette attraverso un gas è strettamente legata alla velocità delle sue molecole.*

### DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ MOLECOLARI

La Teoria Cinetica dei gas prevede che le molecole dei gassi muovano in modo disordinato e in tutte le direzioni e con una velocità che cambia continuamente a causategli urti con le altre molecole o con le pareti del recipiente. Sebbene ogni molecola abbia una propria velocità esisterà un certo numero di molecole che in un certo istante avrà una velocità  $v$ .

Per cui riportando in un grafico i valori relativi a  $f(v)$  (numero di molecole con velocità  $v$ ) e la loro velocità  $v$ , si possono costruire le curve di distribuzione delle velocità molecolari, per due temperature diverse. Le curve hanno forma di campana asimmetrica e presentano un massimo per la velocità più probabile che è la velocità posseduta dal maggior numero di molecole.

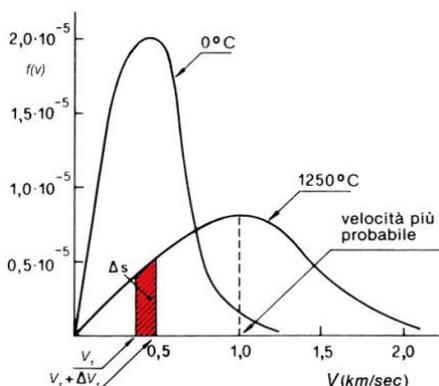


Fig. 1 - Curve di distribuzione delle velocità delle molecole  $N_2$  alle temperature indicate. Per dare un'idea dell'ordine di grandezza dell'energia cinetica ( $\epsilon = 1/2 m v^2$ ) delle molecole, calcoliamo il valore di  $\epsilon$  (in J) per una molecola  $N_2$  ( $m = 4,65 \times 10^{-26}$  kg) con velocità di 500 e di 1000 metri/secondo:  
 $\epsilon_1 = 0,5 \times 4,65 \times 10^{-26} \times 500^2 = 0,58 \times 10^{-20}$  J  
 $\epsilon_2 = 0,5 \times 4,65 \times 10^{-26} \times 1000^2 = 2,32 \times 10^{-20}$  J

Il numero di molecole che si muovono con velocità maggiore o minore va gradualmente diminuendo allontanandosi dal valore più probabile. Si osserva che la curva di distribuzione delle velocità molecolari si appiattisce e si sposta verso destra con l'aumentare della temperatura. Infatti con l'aumentare della temperatura, aumenta l'energia cinetica delle molecole e quindi anche la loro velocità, così che diventano più numerose le molecole a velocità maggiore e meno numerose quelle a velocità minore. Nel diagramma di *fig. 1* sono riportati in ascisse valori della velocità  $v$ , e in ordinate valori di una funzione  $f(v)$ , il cui significato è tale che l'area compresa fra la curva di distribuzione delle velocità e l'asse delle ascisse rappresenta il numero totale di molecole e che il rapporto fra l'area  $\Delta s$  e l'area totale rappresenta la frazione di molecole che hanno velocità compresa fra  $v_1$  e  $v_1 + \Delta v_1$ . L'ascissa corrispondente al massimo della curva indica la velocità più probabile; si dimostra che fra velocità più probabile  $v_p$  e la velocità media delle molecole  $\bar{v}$  esiste la relazione  $\bar{v} = 1,128 v_p$ .

Dal diagramma risulta, inoltre, che all'aumentare della temperatura si ha un appiattimento della curva di distribuzione delle velocità e un conseguente aumento della velocità più probabile e della velocità media delle molecole (resta naturalmente costante, alle varie temperature, l'area della superficie compresa fra la curva e l'asse delle ascisse, che rappresenta il numero totale delle molecole).

#### LEGGE DI MAXWELL-BOLTZMANN

Le molecole di un gas sono perennemente in moto, e ciascuna di esse all'istante  $t$  possiede una certa energia cinetica, di cui però non è possibile determinare il valore; ciò perché fra le molecole in moto si ha un gran numero di urti e di conseguenza un continuo, caotico trasferimento di energia cinetica da una molecola all'altra (circa  $10^{10}$  urti per molecola e per secondo a temperatura e pressione ambiente). Questa situazione fa sì che le molecole non abbiano, ad un dato istante e ad una data temperatura ugual valore dell'energia cinetica; pertanto quando si parla di energia cinetica delle molecole di un gas, essa va intesa sempre come *energia cinetica media*. A valori diversi dell'energia cinetica ( $E_c = 1/2 mv^2$ ) di molecole uguali, quindi di stessa massa, corrispondono ovviamente valori diversi della loro velocità, e *Maxwell* (1860) ha calcolato la distribuzione statistica delle velocità fra le molecole di un gas in condizioni stazionarie, dimostrando che, per  $N$  moli di gas con peso molecolare  $M$ , esiste la relazione:

$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi \left(\frac{M}{2} \pi RT\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} v^2 dv \quad (1)$$

ove  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura assoluta e  $dN_v/N$  la frazione di molecole con velocità compresa fra  $v$  e  $v+dv$ . Le curve di *fig. 1* sono tracciate riportando in ordinate la funzione  $f(v) = (1/N) \cdot dN_v/dv$  ed in ascisse la velocità  $v$ . Si noti che in base alla (1), all'aumentare di  $v$  il valore di  $dN_v/N$  tende a diminuire perché diminuisce il termine esponenziale, e contemporaneamente ad aumentare perché aumenta  $v^2$ : ciò spiega l'esistenza dei massimi nelle curve di *fig. 1*.

La (1), come si è detto, descrive la distribuzione delle velocità delle molecole del gas; aggiungiamo che la relazione

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2\pi}{(\pi RT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} E^{1/2} dE$$

descrive la corrispondente distribuzione dell'energia cinetica  $E$ .

Va però considerato che nello studio dei fenomeni chimici interessa, come si vedrà nel seguito, più l'energia cinetica delle molecole che non la loro velocità; e, più specificamente, interessa la componente dell'energia cinetica nella direzione d'urto delle molecole. L'equazione di distribuzione relativa a questa componente ha la forma:

$$N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

ove  $N_E$  rappresenta il numero di moli che fra  $N$  moli totali possiedono (alla temperatura assoluta  $T$ ) energia cinetica (nella direzione d'urto) uguale o superiore al valore  $E$ , ed  $R$  rappresenta la costante dei gas.

*Maxwell* enunciò la sua legge applicando al moto delle molecole la meccanica classica, ed elaborando poi i risultati con metodi statistici: successivamente tale legge si configurò come un caso particolare di una legge più generale: la *Legge di distribuzione di Boltzmann*. Questa è basata sulla meccanica quantistica e considera quantizzata l'energia cinetica delle molecole; poiché però i valori delle energie degli stati quantici consentiti sono estremamente vicini, dato che i numeri delle molecole sono sempre grandissimi, diventa accettabile, in prima approssimazione, l'ammissione della meccanica classica che i valori delle energie cinetiche siano continui; di conseguenza la legge di Maxwell conserva validità anche dal punto di vista quantistico di Boltzmann.

La meccanica statistica dimostra la validità della (2) anche nel caso di gas reali, di liquidi e di solidi. La (2) ha straordinaria importanza nei fenomeni chimici e chimico-fisici: allorché infatti una specie chimica dà luogo ad uno di tali fenomeni, ad esso non partecipano contemporaneamente tutte le particelle ( $N$ ) della specie (il fenomeno sarebbe istantaneo), ma soltanto quelle ( $N_E$ ) che hanno contenuto di energia maggiore o minore di un valore  $E$ , caratteristico di quel fenomeno. Così, ad esempio, una certa reazione può aver luogo soltanto se l'energia delle molecole reagenti (cioè che si urtano) ha un valore superiore ad un valore minimo ( $E$ ) e pertanto il valore  $N_E$ , calcolato alla temperatura dell'esperienza, determina il numero delle molecole energeticamente in grado di reagire e quindi, indirettamente, la velocità della reazione.

*Dopo la teoria atomica, la Legge di Maxwell-Boltzmann è quella che ha avuto più profonda influenza nello sviluppo della chimica moderna. Da essa, come si vedrà, nasce l'interpretazione logica dei passaggi di stato, dell'equilibrio chimico e di gran parte della cinetica chimica.*

La teoria cinetica molecolare di Boltzmann fu ferocemente attaccata, al suo apparire, dai più famosi scienziati dell'epoca. L. Boltzmann scrisse: «sento di essere soltanto un povero individuo che lotta con deboli forze contro la corrente del mio tempo»; nel 1906 si suicidò. Tre anni dopo, i lavori di *J. Perrin* sul moto browniano segnarono l'inizio del riconoscimento della validità e della portata universale della *Legge di Boltzmann*.

#### LEGGI DEI GAS IDEALI

La teoria cinetica dei gas è in grado di spiegare le *Leggi dei gas ideali*. Esse furono scoperte empiricamente fra il 1660 ed il 1803 e ottenute poi teoricamente mediante la meccanica statistica di Maxwell e quella quantistica di Boltzmann. Ciascuna di queste leggi stabilisce una relazione fra i valori di una coppia delle variabili ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) che definiscono una massa di gas, allorché il valore della terza variabile è mantenuto costante.

Per una data quantità di gas (che non varia durante l'esperienza) la *Legge di Boyle* esprime la relazione fra pressione e volume a temperatura costante, la *Legge di Charles* la relazione fra pressione e temperatura a volume costante, e la *Legge di Gay Lussac* la relazione fra volume e temperatura a pressione costante.

Tali leggi, valide per gas a comportamento (quasi) ideale, sono espresse dalle seguenti equazioni:

<i>Equazione di Boyle (1660)</i>	$(PV)_T = \text{cost}$	(legge isoterma: $T = \text{cost}$ )
<i>Equazione di Charles (1787)</i>	$(P/T)_V = \text{cost}$	(legge isocora: $V = \text{cost}$ )
<i>Equazione di Gay Lussac (1803)</i>	$(V/T)_P = \text{cost}$	(legge isobara: $P = \text{cost}$ )

*Legge di Boyle* (isoterma:  $T = \text{cost}$ ): mantenendo costante la temperatura e dimezzando il volume del gas, l'energia cinetica media delle molecole del gas, ovvero la velocità con cui le molecole urtano le pareti del recipiente rimane la stessa, ma raddoppia il numero di molecole per unità di volume, ovvero raddoppiano gli urti, di conseguenza raddoppia la pressione.

*Legge di Charles* (isocora:  $V = \text{cost}$ ): mantenendo costante il volume e raddoppiando la temperatura, il numero di molecole per unità di volume rimane lo stesso, ma raddoppia l'energia cinetica delle

molecole, ovvero la loro velocità e di conseguenza raddoppia il numero degli urti e quindi la pressione.

*Legge di Gay-Lussac* (isobara:  $P=cost$ ): raddoppiando la temperatura assoluta del gas, raddoppia l'energia cinetica delle molecole, ovvero la loro velocità, quindi raddoppia il numero degli urti ed aumenta la pressione. In queste condizioni il volume del gas raddoppia e di conseguenza si dimezza il numero di molecole per unità di volume. Tutto ciò comporta una diminuzione del numero degli urti e quindi della pressione che torna ad un valore iniziale.

*Legge dei gas perfetti*. La *Legge di Avogadro* consente di effettuare una notevole generalizzazione a proposito della legge dei gas perfetti. Poiché infatti il volume di una mole di gas a una certa pressione  $P$  e una certa temperatura  $T$  è uguale per tutti i gas, risulta che l'espressione  $PV/T = cost$ , riferita a una mole, è una costante universale cioè indipendente dalla natura del gas considerato.

Questa costante viene indicata con la lettera  $R$  e chiamata la *costante dei gas*. La legge dei gas viene allora espressa mediante la cosiddetta *equazione dei gas perfetti*:

$$\frac{PV}{T} = R \Rightarrow PV = RT$$

Questa legge, per la ovvia proporzionalità tra volume e massa, per una massa di gas costituita da  $n$  moli diventa:

$$PV = nRT$$

dove  $n$  è il numero di moli, calcolabile dividendo la massa del gas  $m$  espressa in grammi, per il peso molecolare  $M$ , cioè  $n = m/M$ .