

Cap. 10

Temperatura, Calore e Pressione di un gas - Teoria cinetica dei gas

10.1 - Temperatura

Lo studio dei fenomeni termici ha indotto i fisici alla distinzione di due nozioni diverse: **Temperatura** e **Calore**. La distinzione fra queste due nozioni é dovuta a Black, fisico britannico del XVIII^o secolo.

La temperatura caratterizza lo stato termico di un corpo. Essa ha le sue origini nelle nostre sensazioni: un corpo, a toccarlo, ci sembra freddo, tiepido o caldo. Variazioni dello stato termico dei corpi accompagnano le modifiche di queste sensazioni. Possiamo anche osservare dei **cambiamenti di stato fisico**: l'acqua si trasforma in ghiaccio in inverno. L'acqua messa a riscaldare sul fuoco entra in ebollizione e si vaporizza. I metalli riscaldati fondono. Inoltre osserviamo delle variazioni continue delle dimensioni dei corpi che si riscaldano. Tali variazioni li chiamiamo **dilatazioni**.

Se mettiamo a contatto un corpo caldo con un corpo freddo constatiamo (attraverso il senso del tatto) che il corpo caldo si raffredda e che il corpo freddo si riscalda. Delle misure fisiche mostrano che i corpi inizialmente caldi si contraggono dopo la messa in contatto mentre i corpi inizialmente freddi si dilatano. Queste variazioni di volume rallentano con il tempo e tendono a zero. In queste condizioni diciamo che i due **corpi sono in equilibrio termico** ossia sono alla **stessa temperatura**.

Da quanto descritto sopra ammettiamo il seguente principio generale:

Principio dell'equilibrio termico o Principio zero della Termodinamica:

Due corpi posti in contatto prolungato si mettono in equilibrio termico.

Due corpi in equilibrio termico con un terzo sono anche in equilibrio termico fra di loro.

10.2 - Realizzazione di un termometro e scala di temperatura

L'impiego di un semplice termoscopio, ossia di un recipiente con un liquido ed una colonna di vetro all'interno della quale il liquido si innalza in seguito alla dilatazione, permette di verificare che:

Durante le variazioni di stato di un corpo, la temperatura resta costante.

Quando il termoscopio si trova immerso nell'acqua di fusione di un blocco di ghiaccio, la superficie della colonna del liquido del termoscopio resta allo stesso livello fin quando c'è del ghiaccio.

Da queste osservazioni scaturisce la possibilità di stabilire una scala di temperature.

Si pone 0^o per la temperatura dell'acqua di fusione del ghiaccio puro sotto la pressione atmosferica.

Si pone 100^o per la temperatura del vapore di acqua distillata che bolle sotto la pressione atmosferica.

Si divide l'intervallo 0-100 in 100 parti uguali. É stato così realizzato un **termometro** e si é così definita la **scala centigrada (Celsius) di temperatura**. Come liquido si usa (anzi usava) il mercurio.

10.3 - Nozione di quantità di calore

Mettiamo in contatto due corpi a temperature diverse t_1 e t_2 . Ci proponiamo di studiare la loro temperatura finale di equilibrio termico t' .

Se i due corpi sono della **stessa natura** e hanno la **stessa massa**, constatiamo che la temperatura finale di equilibrio termico é sensibilmente eguale alla media aritmetica delle temperature iniziali:

$$\boxed{t' = \frac{t_1 + t_2}{2}} \quad (10.3.1)$$

Cosí la miscela di 1 Kg d'acqua a $90^0 \text{ } ^\circ\text{C}$ e di 1 Kg d'acqua a $10^0 \text{ } ^\circ\text{C}$ fornisce 2 Kg d'acqua a $50^0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

L'equazione (10.3.1) si puó cosí scrivere:

$$2t' = t_1 + t_2 \quad (10.3.2)$$

e, ancora:

$$t' + t' = t_1 + t_2 \quad (10.3.3)$$

ossia, supponendo $t_1 > t_2$:

$$t_1 - t' = t' - t_2 \quad (10.3.4)$$

Se i due corpi sono della stessa natura, ma di **masse diverse** m_1 e m_2 , si verifica che la temperatura finale di equilibrio dipende dal rapporto delle loro masse; in questo caso l'equazione (10.3.4) si scrive:

$$m_1(t_1 - t') = m_2(t' - t_2) \quad (10.3.5)$$

dalla quale ricavando t' , risulta:

$$\boxed{t' = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}} \quad (10.3.6)$$

Le relazioni (10.3.5) e (10.3.6) si possono generalizzare quando si mettono a contatto piú corpi della stessa natura e di masse e di temperature diverse m_i e t_i . In tal caso risulta infatti:

$$\boxed{\sum m_i(t' - t_i) = 0 \quad \text{o} \quad t' = \frac{\sum m_i t_i}{\sum m_i}} \quad (10.3.7)$$

Mettiamo ora a contatto due corpi di natura diversa e determiniamo sperimentalmente la temperatura di equilibrio finale: constatiamo ripetendo un gran numero di esperimenti particolari, che la temperatura finale osservata é data da una relazione della forma:

$$m_1 c_1 (t_1 - t') = m_2 c_2 (t' - t_2) \quad (10.3.8)$$

che possiamo ancora scrivere:

$$m_1 c_1 (t' - t_1) + m_2 c_2 (t' - t_2) = 0 \quad (10.3.9)$$

da cui:

$$\boxed{t' = \frac{m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}} \quad (10.3.10)$$

La generalizzazione nel caso di piú di due corpi si scrive:

$$\boxed{\sum m_i c_i (t' - t_i) = 0 \quad \text{o} \quad t' = \frac{\sum m_i c_i t_i}{\sum m_i c_i}} \quad (10.3.11)$$

Nella relazione empirica che determina la temperatura di equilibrio finale, **ciascun corpo di natura data si trova caratterizzato da un coefficiente particolare c_i che dipende dalla sua natura**. Si conviene chiamare questi coefficienti **calori specifici** dei corpi. Il prodotto $m_i c_i$ che caratterizza un corpo di massa m_i é chiamato **capacitá termica**.

L'espressione $Q_i = m_i c_i (t' - t_i)$ prende il nome di **Quantitá di calore** e rappresenta per definizione la quantitá di calore scambiata dal corpo m_i con gli altri corpi a contatto con esso. Il segno di Q_i é determinato dal segno dell'intervallo di temperatura $t' - t_i$.

Se $t' > t_i$ il corpo m_i si é riscaldato al contatto degli altri, diciamo, quindi, che esso ha ricevuto la quantitá di calore $Q_i > 0$.

Se $t' < t_i$ il corpo m_i si é raffreddato al contatto degli altri, $Q_i < 0$, diciamo, quindi, che esso ha ceduto la quantitá di calore $-Q_i = |Q_i$.

L'espressione (10.3.11) esprime nell'esperimento di *porre in equilibrio termico*:

$$\sum_i Q_i = 0 \quad (10.3.12)$$

Quando piú corpi sono messi a contatto e si mettono mutualmente in equilibrio termico, la somma algebrica delle quantitá di calore scambiate da ciascun corpo con gli altri é nulla.

10.4 - Studio termodinamico del gas perfetto

Il primo studio sistematico di espansione di un gas nel vuoto é stato fatto da Gay-Lussac nel 1806. Egli utilizzó due recipienti di vetro identici, ciascuno di volume pari a 12 litri, e egli misuró la temperatura al centro dei recipienti. Il recipiente n. 2 era inizialmente vuoto ed il recipiente n. 1 pieno di aria secca o di idrogeno a delle pressioni iniziali che erano successivamente di 1 atmosfera, 1/2 di atmosfera, 1/4 di atmosfera, ecc. Dopo l'apertura di un rubinetto di comunicazione, Gay-Lussac notó una leggera diminuzione della temperatura nel recipiente n. 1 ed un leggero aumento di temperatura nel recipiente n. 2. Riportiamo in tabella i risultati ottenuti da Gay-Lussac:

	<i>Pressione iniziale nel recipiente n.1</i>	<i>Variazione di temperatura nel recipiente n.1</i>	<i>Variazione di temperatura nel recipiente n.2</i>
<i>Aria</i>	<i>76 cm Hg</i>	-0.61^0	$+0.58^0$
	<i>38 cm Hg</i>	-0.34^0	$+0.34^0$
	<i>19 cm Hg</i>	-0.20^0	$+0.20^0$
<i>Idrogeno</i>	<i>76 cm Hg</i>	-0.92^0	$+0.77^0$
	<i>38 cm Hg</i>	-0.54^0	$+0.54^0$

L'esperimento di espansione di un gas nel vuoto é stato ripetuto nel 1845 da Joule.

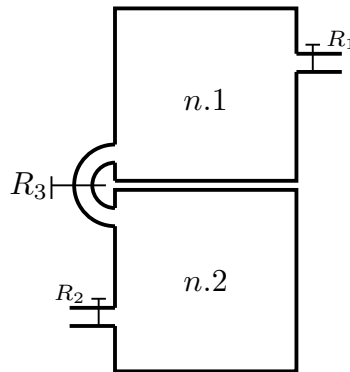


fig.10.4-1

Da codesti ed altri fatti sperimentali si deduce la legge dei gas perfetti:

$$pV = nRT$$

Legge dei gas perfetti (10.4.1)

essendo:

p la pressione del gas.

V il volume del gas.

$T = 273^{0.16} + t$ la temperatura assoluta del gas in gradi Kelvin (K).

t la temperatura del gas in gradi centigradi.

$n = \frac{m}{M}$ il numero di grammomolecole di cui è costituito il gas.

m la massa del gas (in grammi).

M il peso molecolare del gas.

R la costante universale dei gas perfetti $\left(R = 8.314472 \frac{J}{mol K} \right)$.

10.5 - Pressione atmosferica - Esperimento di Torricelli

L'aria che ci circonda esercita una pressione. La prima misura di essa è stata eseguita da Torricelli¹⁾ con il suo celebre esperimento.

Un tubo di vetro di lunghezza di circa un metro, chiuso ad un estremo, dopo essere stato accuratamente riempito di mercurio viene capovolto sopra una vaschetta, contenente anch'essa mercurio, come in figura 10.5-1.

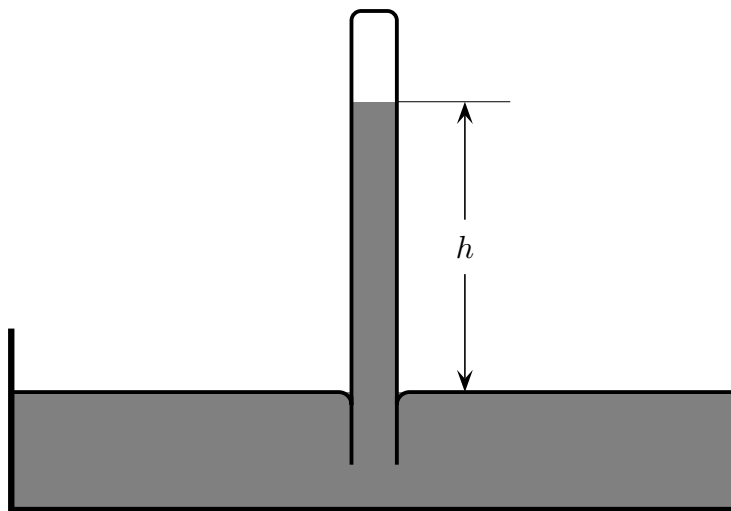


fig.10.5-1

Si constata che il mercurio scende nel tubo fino a che la sua altezza h sopra il livello del mercurio nella vaschetta, si è ridotto a circa 76 cm.

Ciò prova che l'aria preme sulla superficie libera del mercurio quanto la colonna di mercurio di altezza h che invade il tubo. Indicando con δ la densità del mercurio, la pressione atmosferica vale dunque δgh .

Il valore di δ alla temperatura di $0^{\circ} C$ è, per il mercurio puro, $13596 \text{ Kg}/m^3$ e varia, al variare della temperatura con la legge:

$$\delta = \frac{13596}{1 + \alpha t} \quad (\text{Kg}/m^3), \quad (10.5.1)$$

¹⁾ Evangelista Torricelli: Roma, 15 ottobre 1608 - Firenze, 25 ottobre 1647, discepolo di Galileo Galilei.

dove $\alpha = 01.81 \cdot 10^{-4}$ è il coefficiente di dilatazione del mercurio e t la temperatura in gradi centigradi. Allora la pressione dell'aria sulla superficie terrestre è:

$$p_t = \frac{13596}{1 + \alpha t} \cdot 9.8 \cdot h \quad (\text{Newton}/m^2) \quad (10.5.2)$$

essendo h l'altezza della colonna di mercurio.

La pressione corrispondente ad un'altezza $h = 0.76 \text{ m}$ (760 mm) a 0° C vale:

$$p_t = 13596 \cdot 9.8 \cdot 0.76 = 101325 \quad N/m^2 = 101325 \text{ Pascal} \quad (1 \text{ atmosfera}) \quad (10.5.3)$$

10.6 - Variazione della pressione atmosferica con l'altezza

Consideriamo l'atmosfera a riposo. La legge di Stevin²⁾ permette di rispondere alla seguente domanda: secondo quale legge la pressione atmosferica P varia con l'altezza z ?

Si consideri una colonna cilindrica verticale d'aria. Per trovare la legge con la quale varia la pressione con l'altezza scriviamo l'equazione di bilancio:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -g\rho \quad (N/m^3) \quad (10.6.2)$$

essendo ρ la densità dell'aria espressa in (m^{-3}) .

Per la legge dei gas perfetti:

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad (10.6.3)$$

essendo n il numero di grammolecole contenute nel gas, m la massa del gas e M il peso molecolare del gas. Dalla (10.4.3) si ottiene:

$$P = \frac{m}{MV}RT = \frac{\rho}{M}RT \quad (10.6.4)$$

da cui:

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (10.6.5)$$

Sostituendo nella (10.4.2), si ha:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -g \frac{PM}{RT} \quad (10.6.6)$$

Integrando la (10.4.6) si ha:

$$P = P_0 \exp\left(-\int_0^z \frac{g dz}{RT}\right) \quad (10.6.7)$$

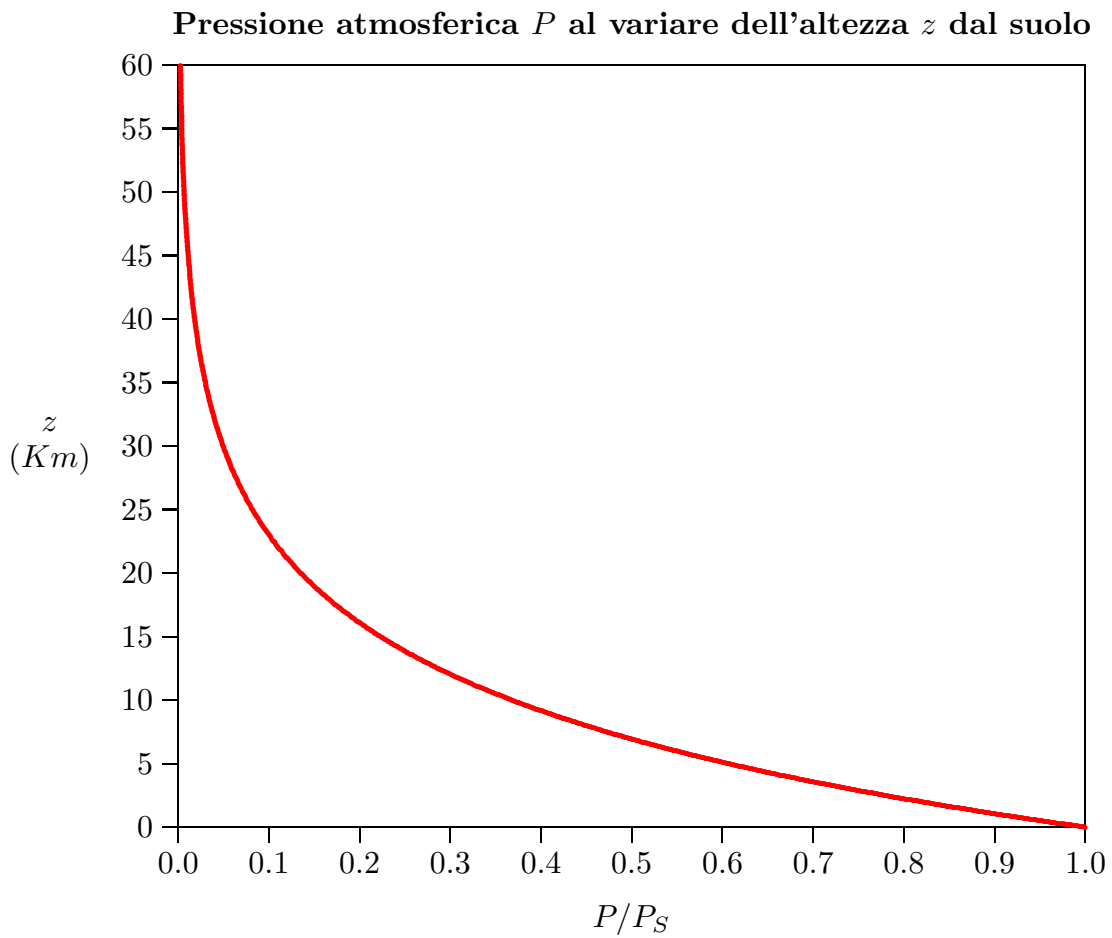
²⁾ Legge di Stevin: La forza di pressione su ciascun elemento di superficie immersa in un fluido è data dal peso di una colonna (cilindrica) di fluido avente per base (orizzontale) l'elemento di superficie considerato e per altezza il dislivello tra il centro di questa superficie e la superficie libera del fluido, ossia: $p = p_0 + \rho gh$.

La (10.4.6) é integrabile solo se la temperatura si mantiene costante al variare di z .
Ma ciò é vero per brevi dislivelli

L'effetto netto é che P decresce all'aumentare dell'altezza con legge esponenziale. Il comportamento medio di P nella troposfera é quello di un esponenziale decrescente:

$$P = P_s \exp(-z/H) \quad (10.6.8)$$

dove P_s é il valore sulla superficie terrestre di P , z é l'altezza sopra la superficie terrestre e H é una costante.



Dalla figura 10.6-1 si deduce che la pressione é praticamente nulla, ad un'altezza dal suolo di circa $45 \div 50$ km, al di sopra della quale comincia la ionosfera.

10.7 - Nozioni di Teoria cinetica dei gas

L'ipotesi molecolare che ammette la struttura discontinua della materia fatta dai filosofi dell'antichità, ha assunto una forma scientifica all'inizio del XIX^o secolo quando la conoscenza delle leggi di combinazioni chimiche permise a Dalton di mostrare come conducono logicamente all'idea della discontinuità della materia e di fondare così sulla esperienza la teoria atomica. Le masse relative degli atomi e delle molecole si deducono dal rapporto delle masse secondo le quali si effettuano le combinazioni, esse sono misurate da un sistema di numeri proporzionali che si chiamano **masse atomiche** e **masse molecolari**; altrimenti detto *una grammomolecola di un corpo qualunque contiene un numero N_A , lo stesso per tutti i corpi, di molecole*. Il numero N_A è chiamato il **numero di Avogadro**; esso è stato determinato da una dozzina di metodi indipendenti. Il suo valore è: $N_A = 6.025 \cdot 10^{23}$. Il suo valore è tale che la materia ci sembra continua con i mezzi di osservazione usuali: **una grammomolecola di un gas alla pressione di 10^3 bar occupa un volume di circa 22 dm^3 e contiene $6 \cdot 10^{23}$ molecole**. A pressioni molto basse (che si possono realizzare in laboratorio) che sono dell'ordine di 10^{-7} mm di mercurio o di 10^{-4} bar , essa occupa circa $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3$ e uno spazio di 1 millimetro cubico contiene ancora 3 milioni di molecole.

L'unità di pressione nel SI è il Pascal eguale a $1 \text{ Newton}/\text{m}^2$. Un pascal vale 10 bar .

La pressione atmosferica normale (1 atmosfera) è definita come la pressione esercitata da una colonna di mercurio di 76 cm di altezza a 0° C . A questa pressione e a temperatura di 0° C il volume occupato da una grammomolecola di gas è 22.4 dm^3 .

La prima idea della teoria cinetica dei gas è dovuta a Daniel Bernoulli nel 1730. Si ammette in questa teoria che le molecole di un gas sono animate di moto rapido e incessante, di cui le direzioni e le velocità sono frequentemente modificate dagli urti delle molecole fra di loro o sulle pareti del recipiente che le contiene. La prova sperimentale diretta di questi movimenti è data dall'esistenza del moto browniano, scoperto da Brown, nel 1827 nei liquidi, osservato da Maurice de Broglie nel 1908 nei gas: delle particelle ultramicroscopiche in sospensione nel liquido o nel gas (nell'esperienza di de Broglie, goccioline d'acqua condensate sul fumo di tabacco) apparivano animate di moto irregolare che non si ferma mai e che nessuna causa esterna permette di spiegare. L'irregolarità del moto è dovuta agli urti delle molecole con il recipiente e fra di loro.



fig. 10.7-1

Esempio di moto Browniano per una singola particella ($n=300$)

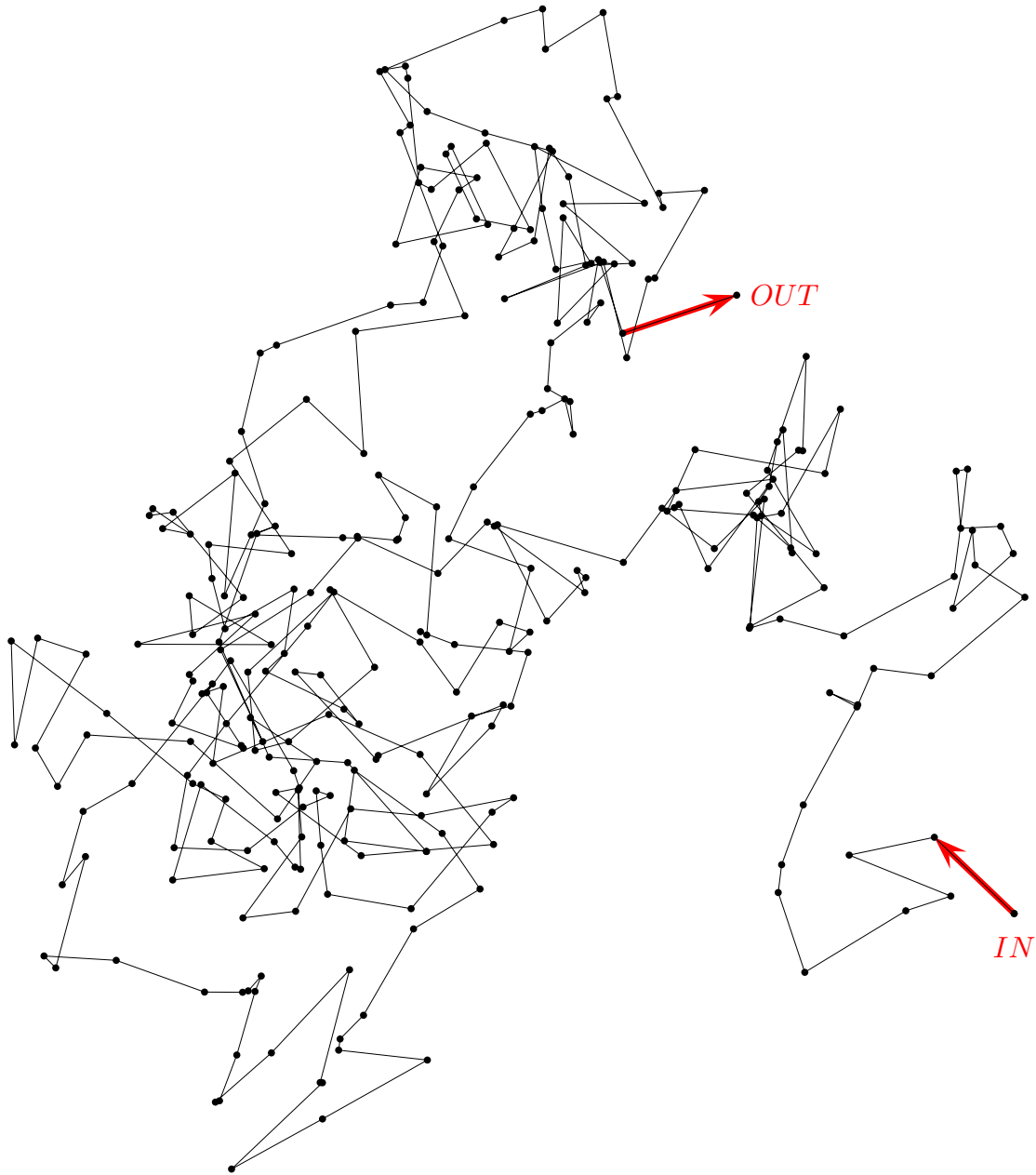


fig.10.7-2

Per tracciare il percorso di figura (10.7-2), scriviamo le equazioni del moto per una particella. Esse sono:

$$x(i) = x(i - 1) + [v(i - 1) \cos \theta(i)]t$$

$$y(i) = y(i - 1) + [v(i - 1) \sin \theta(i)]t$$

essendo $v(i - 1)$ e $\theta(i)$ due funzioni random.

**Programma "Brownfinale" in ambiente
Matlab per il grafico del moto browniano**

```

01) - delete(get(0,'children'));
02) - clear all
03) - x(1)=0;
04) - y(1)=0;
05) - n=300
06) - for i=2:n
07) - x1(i)=rand(1)
08) - xx1(i)=360.*rand(1)
09) - x(i)=x(i-1)+x1(i-1).*cosd(xx1(i))
10) - y(i)=y(i-1)+x1(i-1).*sind(xx1(i))
11) - end
12) - plot(x,y,'red')
%%%Istruzioni per copiare i dati in formato TEX %%%
13) - B=[x;y];
14) - fid=fopen('pippo.tex','w');
15) - fprintf(fid,'n=300\n');
16) - fprintf(fid,'%5.4f %5.4f %5.4f %5.4f %5.4f %5.4f %5.4f %5.4f %5.4f %5.4f\n',B');
17) - fclose(fid);
    
```

Consideriamo un gas in uno stato che possa definirsi **gas perfetto** ossia un gas in un volume grande, a bassa pressione in modo che mediamente le molecole sono molto distanti l'una dall'altra. In queste condizioni possiamo trascurare le forze di attrazione che si esercitano fra esse e possiamo così trascurare le loro dimensioni in rapporto alle distanze che le separano. Fra due urti successivi una molecola é animata di un moto rettilineo uniforme; la direzione e la velocità di questo moto varia ad ogni urto, ma si può ammettere che un elemento di volume, anche se piccolo, contiene sempre un numero eccessivamente grande di molecole, si può ammettere che in ciascun elemento di volume, il numero n di molecole per centimetro cubo resta costante, che **le direzioni dei loro moti sono sempre ripartiti uniformemente e che le grandezze delle loro velocità possono avere tutti i valori possibili da zero fino alla velocità della luce**. Queste velocità restano distribuite secondo una legge costante nel tempo. Questo tipo di equilibrio prende il nome di **equilibrio statistico: la posizione e la velocità di una molecola cambiano costantemente, ma vi é sempre lo stesso numero di molecole nello spazio**.

La teoria cinetica si interessa ai valori medi delle grandezze per un grande numero di molecole.

Scegliamo, come esempio di una grandezza fisica, l'energia cinetica $\frac{mv^2}{2}$ di una molecola. Questa grandezza varia, ad un dato istante, da una molecola ad un'altra, ed in seguito agli urti incessanti, l'energia cinetica di una molecola data varia continuamente in funzione del tempo. Per un gas isolato costituito da N molecole monoatomiche, la somma dell'energia cinetica di tutte le molecole $\sum \frac{mv^2}{2}$ può identificarsi con l'energia interna U del gas. Questa somma resta costante nel tempo, ciò che ci permette di definire una energia cinetica media di una molecola che é $\frac{1}{N} \sum \frac{mv^2}{2}$ e che é indipendente dal tempo. Designando il valore medio con una barra di sopra si ha che l'energia cinetica media di una molecola é.

$$\overline{E_{cin}} = \frac{1}{N} \sum E_{cin} \quad (10.7.1)$$

Poiché tutte le molecole di un gas hanno la stessa massa, possiamo dividere per il fattore comune $\frac{m}{2}$, definire il valore medio del quadrato delle velocità molecolari:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum v^2 \quad (10.7.2)$$

La somma essendo estesa a tutte le molecole del gas. La radice quadrata di questa grandezza $v^* = \sqrt{\overline{v^2}}$ prende il nome di **velocità quadratica media** di una molecola o ancora **la sua velocità efficace**.

Il valore medio del vettore velocità \vec{v} di una molecola é definita dalla relazione vettoriale:

$$\vec{v} = \frac{1}{N} \sum \vec{v} \quad (10.7.3)$$

Poiché noi abbiamo supposto che le direzioni del vettore \vec{v} sono ripartiti uniformemente in tutti i versi, questo valore medio é nullo. Lo stesso vale per le proiezioni del vettore

velocità su un asse qualunque ed in particolare sui tre assi coordinati di un sistema di riferimento $Oxyz$. I valori medi $\bar{v}_x, \bar{v}_y, \bar{v}_z$ sono nulli,

Per contro i valori medi dei quadrati delle componenti delle velocità:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum v_x^2 \quad (10.7.4)$$

sono diversi da zero, essendo positivi tutti gli elementi della somma.

Sempre in virtù della ripartizione isotropa dei vettori velocità, possiamo affermare l'eguaglianza delle tre grandezze:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (10.7.5)$$

Poiché d'altra parte possiamo scrivere per una molecola individuale la relazione:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (10.7.6)$$

otteniamo sommando queste relazioni per le N molecole:

$$\sum v^2 = \sum v_x^2 + \sum v_y^2 + \sum v_z^2 \quad (10.7.7)$$

Dividendo ciascun termine per N , otteniamo così:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (10.7.8)$$

da cui concludiamo che:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (10.7.9)$$

Andiamo ora ad utilizzare questi metodi per valutare la pressione esercitata dal gas sulle pareti che lo contiene.

10.8 - Pressione in un gas perfetto

L'azione del gas sulle pareti che lo contengono è prodotta dagli urti su queste pareti: **la pressione è la forza media esercitata sull'unità di superficie della parete dalle molecole che la collidono**. Essa ci sembra costante perché la nostra esperienza ci porta sempre su elementi di superfici molto grandi perché il numero di queste molecole è molto elevato; al contrario essa sarà estremamente variabile se noi consideriamo delle superfici di dimensioni comparabili alle distanze intermolecolari: è precisamente dovuto alle particelle submicroscopiche di cui l'agitazione costituisce il moto browniano.

Sia P la pressione cioè a dire la forza che si esercita sull'unità di superficie della parete; sia f la componente normale alla parete della forza esercitata all'istante t sulla parete da una molecola qualunque.

La forza di pressione P è uguale al valore medio della somma delle forze f ; se noi calcoliamo la media per un intervallo di tempo T noi avremo:

$$PT = \sum \int_0^T f dt \quad (10.8.1)$$

In questa espressione la sommatoria é estesa all'insieme delle molecole che urtano l'unitá di superficie della parete durante il tempo T . Noi prendiamo per semplicitá per T l'unitá di tempo ossia il secondo. Quindi la (10.8.1) si scrive:

$$P = \sum \int f dt \quad (10.8.2)$$

L'integrale $\int f dt$ essendo calcolato, per ciascuna molecola, per l'intervallo breve dell'urto, e la somma essendo estesa a tutti gli urti delle molecole sulla porzione della parete considerata (l'unitá di superficie) durante un secondo.

Consideriamo una parete normale all'asse x di riferimento.

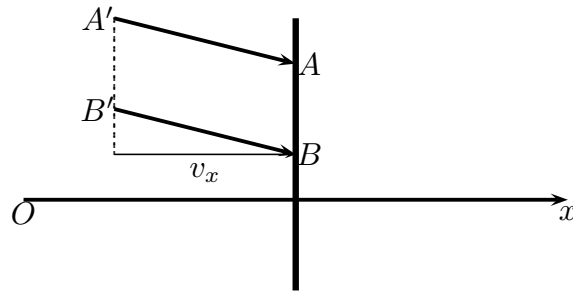


fig. 10.8-1

In virtú del principio di azione e reazione, la componente f della forza normale alla parete é esattamente opposta a quella che esercita la parete sulla molecola nella direzione Ox , e l'equazione del moto della molecola in questa direzione é:

$$m \frac{dv_x}{dt} = -f \quad (10.8.3)$$

Integrando, ossia per il teorema dell'impulso, si ha:

$$m(v'_x - v_x) = - \int f dt \quad (10.8.4)$$

v_x essendo il valore della componente della velocitá di una molecola prima dell'urto e v'_x il valore della componente della velocitá di una molecola dopo l'urto.

Si ha dunque:

$$P = \sum mv_x - \sum mv'_x \quad (10.8.5)$$

Assumiamo come verso positivo dell'asse x quello dall'interno del gas verso la parete. La prima somma contiene allora elementi positivi e la seconda elementi negativi. In effetti v_x corrisponde ad una molecola che si avvicina alla parete e la urti, v'_x corrisponde ad una molecola che rimbalza sulla parete e torna indietro.

Le velocitá sono uniformemente ripartite in tutte la direzioni e la legge di distribuzione delle loro grandezze non é modificata dagli urti; le due somme che figurano nell'espressione di P sono dunque uguali in valore assoluto e di segno opposto, quindi si ha:

$$P = 2 \sum mv_x \quad (10.8.6)$$

La somma deve intendersi estesa a tutte le direzioni del vettore velocità che conduce le molecole sulla parete in un secondo. Per valutarla consideriamo le molecole di cui il vettore velocità ha un valore $A'A$ (fig.10.8-1) e sia Δn il loro numero per centimetro cubo; quelle di queste molecole che colpiscono l'unità di superficie AB durante un secondo di tempo sono quelle contenute, all'origine di questo secondo, nel cilindro obliquo $A'B'AB$ di cui il volume è v_x per la superficie di base unitaria; quindi il loro numero è $v_x \Delta n$, quindi, sostituendo nella (10.8.6) si ha:

$$P = \sum 2mv_x^2 \quad (10.8.7)$$

Questa ultima somma non si riferisce più ad un secondo di tempo ma ad 1 cm^3 , ed essa deve essere estesa a tutte le molecole per cm^3 di cui v_x è positivo, cioè a $n/2$ se n è il numero di molecole per cm^3 .

Ma $2 \sum mv_x^2$ per $v_x > 0$ è uguale a $\sum mv_x^2$ per l'insieme delle n molecole per centimetro cubo. In virtù della definizione del valore medio:

$$\sum mv_x^2 = nm\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} \quad (10.8.8)$$

In definitiva, quindi:

$$\boxed{P = n \frac{\overline{v^2}}{3}} \quad (10.8.9)$$

Sia V il volume occupato da una grammomolecola, cioè a dire da N_A molecole; quindi $n = N_A/V$, e il peso molecolare M è uguale a $N_A V$.

La relazione ottenuta diventa:

$$PV = \frac{2}{3}N_A \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} \frac{M\overline{v^2}}{2} \quad (10.8.10)$$

10.9 - Interpretazione delle leggi dei gas perfetti

La legge dei gas perfetti ci assicura che a temperatura costante il prodotto PV è costante. Quindi:

L'energia cinetica media di una molecola dipende dalla temperatura del gas; essa è proporzionale alla temperatura assoluta. Ne segue:

$$\boxed{\frac{M\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}RT \quad \text{ossia} \quad \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2}KT} \quad (10.9.1)$$

La costante $K = R/N_A$ ossia il rapporto fra la costante universale dei gas perfetti R ed il numero di Avogadro N_A prende il nome di **costante di Boltzmann**.

La formula (10.7.1) ci permette di calcolare l'energia cinetica e quindi la velocità media di una molecola di un gas in funzione della temperatura assoluta.