

III.3. La teoria cinetica della materia

- ⌘ **L'affermarsi delle teorie atomistiche e molecolari**
- ⌘ **Un esempio di spiegazione cinetico-molecolare: la evaporazione di un liquido**
- ⌘ **Il modello cinetico molecolare del gas perfetto**
- ⌘ **La temperatura come misura della energia media molecolare**
- ⌘ **La distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari**
- ⌘ **Il libero cammino medio delle molecole**
- ⌘ **La distribuzione delle molecole in presenza di un campo di forza**
- ⌘ **Quesiti di fine capitolo**
- ⌘ **Quesiti dalle Olimpiadi di Fisica**
- ⌘ **Problemi di fine capitolo**

3.1 L'affermarsi delle teorie atomistiche e molecolari

3.1.1 ATOMI E A-TOMI

L'idea basilare dell'atomismo è quella di spiegare la complessità del mondo come effetto dovuto alla combinazione di elementi semplici, gli *atomi*, cioè *le cose che non si possono tagliare*.

La parola è di origine greca e segna sin dalle sue origini una rottura tra due concezioni concorrenti della conoscenza: la *concezione atomistica* che cerca di ricondurre il complesso al semplice e la *concezione organicistica* che vede invece nel complesso una unitarietà irriducibile al semplice.

Il processo che porta all'affermarsi nella scienza di teorie atomistiche e molecolari è lungo e complesso e può essere considerato *provvisoriamente concluso* solo nella seconda metà dell'ottocento.

Si è detto *provvisoriamente concluso* perché la storia della fisica è segnata da un continuo processo di rottura degli *a-tomi* (provvisoriamente riconosciuti come tali) e dalla individuazione di nuovi *a-tomi* (si chiamino di volta in volta elettroni e protoni o quark).

3.1.2 L'ATOMISMO DEGLI ANTICHI

Le vicende dell'atomismo iniziano nel VI secolo a.c. nel cuore del Mediterraneo. Nel *Mediterraneo viaggiano merci e insieme alle merci viaggiano idee*. La zona va dall'odierna Turchia sino alla Sicilia e la Spagna passando ovviamente per la Grecia sulla cui civiltà si svilupperà la cultura occidentale: a Mileto *Talete* si interroga sul *perché delle cose* e cerca di dare risposte razionali alle domande. Ecco come sintetizza tutto ciò Erwin *Schrödinger* ⁽¹⁾:

La grande idea che animò quegli uomini era che il mondo intorno a essi *potesse essere compreso* da chi si desse la pena di osservarlo nel modo dovuto; che esso non fosse la scena delle azioni più o meno arbitrarie di dei, fantasmi e spiriti in preda agli impulsi del momento, soggetti alle passioni, all'ira, all'amore e al desiderio di vendetta, esseri che sfogavano il loro odio e si potevano placare con pie offerte. Quegli uomini non vollero più saper nulla di tutto questo e si liberarono da ogni superstizione. Essi consideravano il mondo come un meccanismo piuttosto complicato, che agiva in base a leggi intrinseche eterne, ed erano curiosi di scoprirle. Questo è senza dubbio l'atteggiamento fondamentale della scienza, che si è protratto fino ai giorni nostri. ...

Il secondo passo, di importanza quasi uguale, può essere ricondotto anch'esso a Talete. Consiste nel riconoscere che tutta la materia di cui è formato il mondo, nonostante la sua infinita varietà, ha tanti caratteri comuni da dover essere considerata intrinsecamente un'unica sostanza...

Non mi dilungherò in particolari, ma seguirò la corrente delle idee fisiche essenziali accennando a ciò che chiamerò il *terzo passo* importante nel loro sviluppo. Esso è dovuto

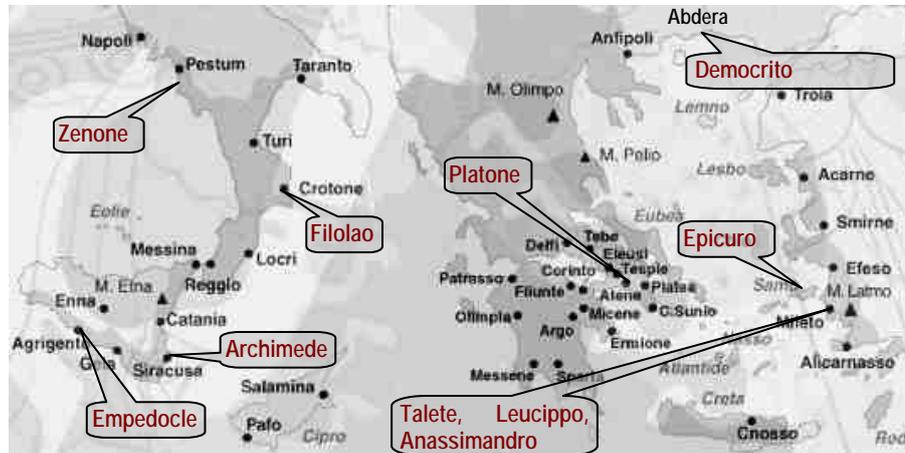


Erwin Schrödinger fisico ed epistemologo austriaco è uno dei padri della meccanica quantistica

¹ Consigliamo decisamente allo studente la lettura di un saggio di storia della cultura di uno dei padri della meccanica quantistica Erwin Schrödinger: *la natura e i Greci*. Si tratta di un saggio di una settantina di pagine in cui il grande fisico, che si è a lungo occupato di riflessioni intorno alla natura della scienza, traccia un affresco dei contributi della cultura greca all'affermarsi di una visione razionale del mondo. Il saggio è contenuto in *L'immagine del mondo* ed. Boringhieri.

ad Anassimene, compagno e discepolo di Anassimandro, di altri vent'anni circa più giovane di lui (morì intorno al 526 a.C.). Egli ammise che le più ovvie trasformazioni della materia fossero "rarefazioni e condensazioni". Egli affermò esplicitamente che ogni specie di materia potesse assumere in circostanze opportunamente adatte lo stato solido, liquido, o aeriforme...

La cartina qui sopra indica i centri della cultura di 2500 anni fa ed accanto ad alcuni di essi abbiamo messo i nomi di pensatori che possono essere considerati i precursori dei metodi e delle domande di oggi.



Talete di Mileto: con la scuola ionica iniziano le domande sul perché delle cose e la ricerca di spiegazioni razionali dei fenomeni

sere considerati i precursori dei metodi e delle domande di oggi.

Nella cultura greca si origina l'abitudine di spiegare il molteplice e il complesso attraverso la combinazione del semplice. Ad Abdera opera Democrito e nasce l'atomismo. Secondo Democrito il mondo è fatto di atomi, cioè di particelle non ulteriormente divisibili. Gli atomi differiscono tra loro in forma e dimensione e sono questi due aspetti a determinare le proprietà delle sostanze quali sapore e colore.

Gli atomi si muovono nel vuoto e possono sia rimbalzare l'uno sull'altro sia rimanere agganciati determinando con ciò le proprietà della materia. Secondo la visione atomistica primordiale il mondo è governato da un rigido determinismo. Delle idee dei primi atomisti sappiamo poco perché delle loro opere ci sono pervenuti solo frammenti o sintesi esposte dagli avversari (Platone ed Aristotele che polemizzano con essi).

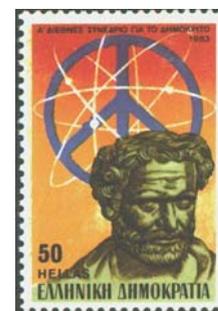
Se si guarda la cartina della pagina successiva si noterà che non solo il Mediterraneo, ma anche l'intero bacino del mar Nero, da sud a nord è coinvolto nella civilizzazione greca.

Lasciamo ancora la parola a *Schrödinger*:

Prima indicherò in breve i caratteri principali delle idee di Democrito. Essi sono i seguenti:

1) Gli atomi sono invisibilmente piccoli. Essi sono tutti della stessa sostanza o natura, ma assumono un numero enorme di forme e dimensioni differenti, ed è solo questo che li caratterizza. Infatti essi sono impermeabili e agiscono uno sull'altro per contatto diretto, imprimendosi a vicenda spinte e rotazioni; e così le più varie forme di aggregazione e di concatenazione di atomi della stessa specie o di specie differenti danno origine all'infinita varietà di corpi materiali, che noi osserviamo nelle loro varie interazioni reciproche. Lo spazio esterno agli atomi è vuoto — concetto questo che a noi sembra naturale, ma che fu oggetto d'interminabili discussioni nell'antichità, poiché parecchi filosofi concludevano che *la cosa che non è*, non poteva in nessun modo *essere*, cioè non poteva esistere uno spazio vuoto!

2) Gli atomi sono *perpetuamente in moto*, e possiamo interpretare quest'asserzione nel senso che s'immaginava che questo movimento fosse distribuito irregolarmente o disordinatamente in tutte le direzioni, poiché non si può pensare altrimenti se gli atomi devono essere perpetuamente in moto anche in corpi che sono in quiete o che si muovono



Democrito di Abdera e l'atomismo

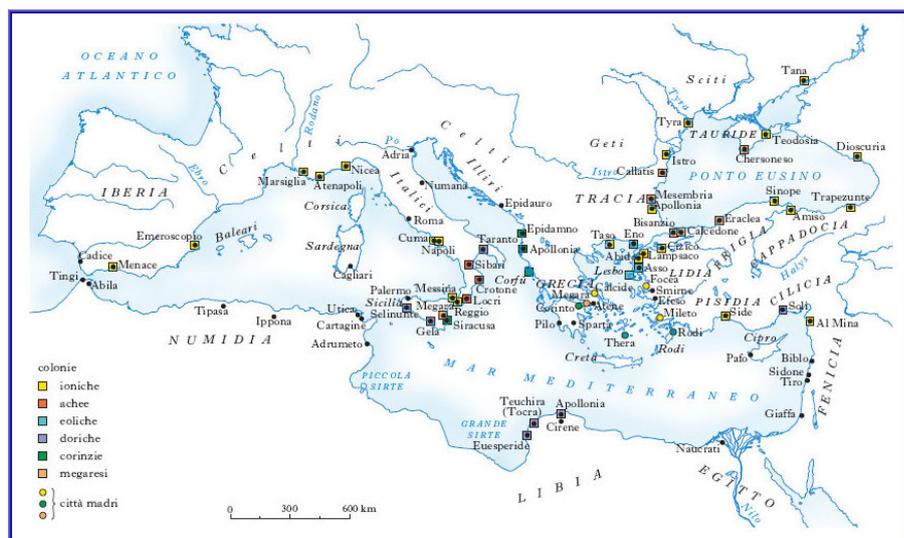
lentamente. Democrito asserisce esplicitamente che nello spazio vuoto non esiste sopra o sotto, davanti o dietro, non c'è una direzione privilegiata – lo spazio vuoto è isotropo, diremmo noi.

3) Il loro continuo movimento persiste da solo e non cessa mai; ciò era ritenuto certo. Questa divinazione della *legge d'inerzia* va considerata un grande risultato, perché è patentemente contraddetta dall'esperienza. Essa fu riaffermata duemila anni dopo da Galileo, che vi pervenne con la geniale generalizzazione dei risultati di accurati esperimenti, eseguiti su pendoli e palle fatte rotolare giù da un piano inclinato...

4) Il peso o gravità *non* era considerato una proprietà primitiva dell'atomo. Esso era spiegato in una maniera di per sé molto ingegnosa, cioè con un moto vorticoso generale che ha per effetto di far tendere gli atomi più grossi, più massicci, verso il centro, dove la velocità di rotazione è minore, mentre i più leggeri sono spinti o gettati lontano dal centro, verso il ciclo...



"Of course the elements are earth, water, fire and air. But what about chromium? Surely you can't ignore chromium."



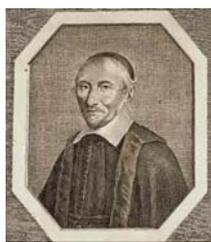
3.1.3 ATOMI E MOLECOLE

La parola *molecola* viene solitamente appresa nei primi corsi di chimica o nei corsi elementari di scienza della scuola media e finisce per diventare uno di quei termini che si usano ma di cui non si conosce precisamente il significato.

La maggioranza dei testi moderni di chimica non aiuta di molto la comprensione quando ci presenta la conoscenza in forma deduttiva partendo dagli atomi (o addirittura dai livelli energetici e dai numeri quantici) e tratta delle molecole come aggregati di atomi.

Così facendo ci si costruisce una immagine distorta del procedere scientifico e il *libro della natura* finisce per essere concepito come un insieme di *verità rivelate* estremamente *semplici ed ovvie* al punto di domandarsi come mai sia stato così faticoso il loro parto.

Il termine *molecola* è di origine latina e significa *piccola massa* ed è stato introdotto nella scienza moderna da Pierre Gassendi (1592-1655) che, riprendendo le teorie atomistiche greco-latine, avanza per via esclusivamente filosofica, una idea della materia come un composto di pochi atomi semplici che si aggredirebbero tra loro secondo rapporti diversi a formare appunto le molecole; le molecole, con le loro differenze, ci darebbero ragione della estrema variabilità dei corpi che ci circondano. Siamo a questo punto siamo sul terreno delle *felici intuizioni* e non su quello più solido della scienza.



Pierre Gassendi (1592-1655) introduce le molecole nella scienza; molecola = piccola massa

La molecola è il primo a-tomo cioè il primo oggetto dotato di proprietà elementari che consentono di spiegare fenomeni macroscopici (cambiamenti di stato, reazioni chimiche, ...) attraverso fenomeni più semplici del mondo microscopico.

Nel corso dell'800 le idee atomistiche e molecolari si perfezionano con la nascita della chimica come scienza. Il passaggio che porta i chimici a ragionare gradualmente in termini atomici e molecolari è dovuto all'accumularsi di conoscenze di tipo fisico legate a tre campi di indagine: la termodinamica, lo studio degli effetti delle correnti elettriche nelle soluzioni, lo studio dei raggi catodici e la scoperta dell'elettrone (il granello di elettricità).

3.1.4 L'ATOMISMO COME RIVOLUZIONE CULTURALE

Ci sono dei casi in cui è l'ipotesi ad essere istintiva e feconda. Se studiamo una macchina non ci limitiamo a ragionare sui pezzi visibili, che tuttavia sono i soli reali per noi, qualora non si possa smontare la macchina. Certamente facciamo del nostro meglio per osservare con cura i pezzi visibili, ma cerchiamo anche di immaginare quali ingranaggi, quali organi nascosti spieghino i movimenti apparenti.

Così immaginare l'esistenza o le proprietà di oggetti che sono ancora al di là della nostra conoscenza, spiegare il visibile complicato per mezzo dell'invisibile semplice, ecco la forma di intelligenza intuitiva alla quale grazie ad uomini come Dalton o Boltzmann, noi dobbiamo l'atomistica ...⁽²⁾

Il brano citato è preso dalla prefazione dell'opera nella quale il premio Nobel per la Fisica Jean Perrin racconta i propri esperimenti dedicati allo spiegare il visibile complicato per mezzo dell'invisibile semplice ed in particolare a quella che è stata definita l'operazione del contare gli atomi. Perrin riuscì a dare la prima stima sufficientemente accurata del numero di Avogadro, riuscì cioè a dirci quante molecole sono contenute in un dato volume di gas.

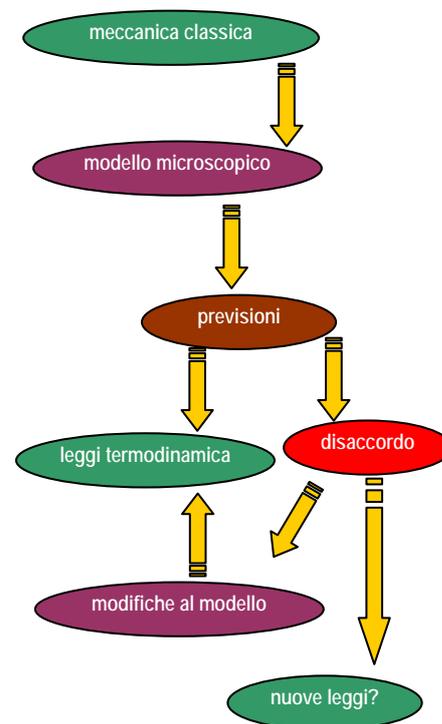
Questo capitolo e alcuni dei successivi acquistano valenza culturale solo nella misura in cui vengono letti in chiave induttiva. Incontreremo numerose leggi (sia generali sia particolari) che riguardano il mondo macroscopico; impareremo a ricondurre tali leggi ad un quadro di spiegazioni di tipo microscopico in cui si parla di proprietà meccaniche di oggetti che nessuno ha mai visto (nel senso letterale del termine) e nessuno potrà mai vedere. A tali oggetti vengono associate le stesse grandezze fisiche (velocità, energia, massa, ...) che abbiamo imparato ad associare ai corpi macroscopici e il loro comportamento viene condizionato dalle leggi note della meccanica.

In molti casi il modello funziona; gli oggetti microscopici riescono a spiegare le leggi del mondo macroscopico. In altri casi la legge macroscopica e la previsione ottenute attraverso il modello risultano in contrasto. Il disaccordo non è però tale da dichiarare bancarotta. Le ipotesi che erano

² Jean Perrin, *Gli atomi*, Ed. Riuniti; prefazione del 1912. In questo testo Perrin ripercorre la storia dell'atomismo moderno dagli albori della chimica alla radioattività. Se ne consiglia la lettura, anche solo parziale, a chi voglia farsi una idea diretta del processo con cui in fisica si avanzano delle ipotesi esplicative di fenomeni e come queste ipotesi esplicative, raggiunta una dimensione e complessità sufficienti, divengano teorie; come da una teoria si possano dedurre previsioni relative a nuovi campi di indagine, come infine le ipotesi avanzate possano essere corroborate da dati sperimentali.



Jean Perrin (1870 – 1940): scienziato atomista e intellettuale progressista impegnato dall'affare Dreyfuss di inizio 900 alla resistenza antinazista



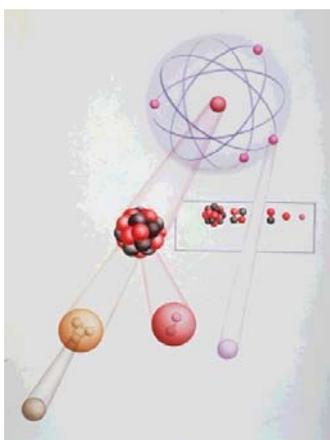
state messe in testa alla teoria vengono modificate (*si cambia il modello*) e si deducono nuove conseguenze che vengono confrontate con le conoscenze sperimentali già acquisite.

Capita spesso che dalle conseguenze della teoria vengano anche previsioni di fenomeni mai osservati e la fisica si mette allora alla ricerca dei nuovi fatti previsti dal *modello* (più sono controintuitivi e più sono interessanti).

In qualche caso, e lo vedremo proprio nel caso della termodinamica trattando della teoria dei calori specifici dei gas, anche il *modello* più raffinato riesce a dar conto solo in parte dei dati sperimentali. Sono *le leggi del mondo microscopico ad essere fondamentalmente diverse da quelle del mondo macroscopico*. Le molecole si rifiutano di essere trattate come palline, manubri da sollevamento pesi, sfere legate da molle e così via.

Si tratta di *prendere atto* della esistenza di un mondo microscopico nel quale valgono *regolarità* diverse da quelle cui siamo abituati e nasce semmai il problema di capire come mai le nuove leggi del mondo microscopico quando vengono applicate ai macro-oggetti producano i comportamenti ordinari, cioè quelle leggi dei corpi macroscopici che non funzionavano per il mondo degli atomi e delle molecole.

Il programma originario entro cui si mossero le prime ipotesi di tipo *cinetico-molecolare* sulla materia era di tipo *riduzionista*. Si cercava cioè di ricondurre alcune leggi di natura macroscopica (le leggi dei gas, le leggi dei cambiamenti di stato, ...) o alcune grandezze fisiche strane (come la temperatura o la energia interna) a leggi più semplici o a concetti noti della meccanica.



gli atomi generano nuovi atomi
molecola: aggregato di atomi
atomo: struttura di nucleo ed elettroni
nucleo: aggregato di protoni e neutroni
protone e neutrone: aggregato di quark

Le cose si complicarono *in corso d'opera*: la riduzione aveva successo, ma sino ad un certo punto; quando si indagavano nuovi mondi (quelli dell'invisibile) emergevano fenomeni nuovi la cui giustificazione richiedeva di intervenire sulle leggi della meccanica o dell'elettromagnetismo in precedenza considerate *sacre*.

Il processo di comprensione delle caratteristiche microscopiche della *materia ordinaria* è durato per tutto l'800 e si può considerare concluso negli anni 30 del 900 con la fase matura della meccanica quantistica e la sua capacità di spiegare gli stati di aggregazione della materia o di essere applicata allo studio del nucleo atomico.

Ma chiuso questo capitolo se ne è aperto un altro, quello delle *particelle elementari* o della *fisica delle alte energie*. Ciò che si pensava fosse elementare ha evidenziato una struttura interna fatta di cose ancora più elementari. Si sono scoperte decine e poi centinaia di *particelle elementari* che, visto il numero molto elevato, dovevano essere costituite da altro.

Alcune particelle, quali l'*elettrone*, hanno resistito al tentativo di essere ridotte ad altro, ma si sono trovati nuovi mattoni, i *quark*, che hanno consentito di spiegare la natura di centinaia di particelle sia instabili, sia stabili quale il *protone*.

In questo caso l'attenzione dei fisici si è spostato dalla Terra all'Universo e dal *tempo umano* al *tempo di esistenza dell'universo*: il passaggio a *nuove dimensioni* del campo di indagine produce la comparsa di *nuove leggi* e di *nuove teorie*.

3.2 Un esempio di spiegazione cinetico molecolare: la evaporazione di un liquido

3.2.1 IL CALORE COME MOVIMENTO

Dopo che è stata riconosciuta la natura energetica del calore i maggiori fisici che negli anni 50 dell'ottocento si occupano di termodinamica (Joule, Kelvin e Clausius) iniziano un lavoro teso ad identificare tale energia come l'effetto di movimenti della materia su scala elementare.

Già nel 1851 vengono fornite le prime stime delle *velocità molecolari* (Joule) mentre nel 1857 Clausius, che riprende alcune idee già avanzate nel 1738 da Daniel Bernoulli, si pone il problema di costruire un modello per la materia che consenta di spiegare le diverse leggi valide per solidi, liquidi e gas.

Il modello di *Clausius* per il gas perfetto è ben noto e viene presentato nel prossimo paragrafo. Meno note sono le sue argomentazioni relative allo stato solido e a quello liquido e, per questa ragione le riproduciamo per esteso.

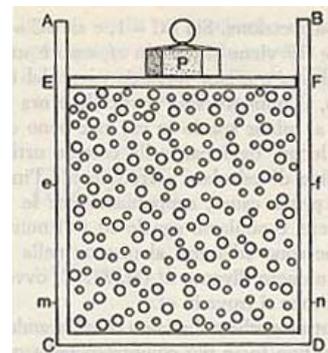
Dopo queste considerazioni sullo stato *gassoso* sorge la questione di come esso differisca dallo stato solido e da quello liquido. Una definizione di questi stati di aggregazione, per essere soddisfacente in tutti i dettagli, richiederebbe una conoscenza delle condizioni delle molecole singole ben maggiore di quella di cui disponiamo oggi: ciò nonostante è mia impressione che alcune distinzioni fondamentali possano essere proposte su un terreno di probabilità tollerabile.

In tutti e tre gli stati di aggregazione si verificano dei moti molecolari.

Nello stato *solido* il moto è tale che le molecole si muovono attorno a certe posizioni di equilibrio senza mai abbandonarle, a meno che non intervengano forze estranee. Nei corpi solidi il moto può allora essere caratterizzato in termini di vibrazioni, anche se queste ultime possono comunque essere di un genere molto complicato. In primo luogo i costituenti di una molecola possono vibrare gli uni rispetto agli altri; e, in secondo luogo, la molecola può vibrare come un tutto unico: e, ancora, queste ultime vibrazioni possono consistere di oscillazioni lineari rispetto al centro di gravità, oppure di oscillazioni rotatorie attorno a questo centro. Nei casi in cui delle forze esterne agiscono sul corpo — come accade negli urti — le molecole possono anche essere spostate in modo permanente.

Nello stato *liquido* le molecole non hanno più alcuna posizione definita di equilibrio. Esse possono ruotare completamente attorno ai loro centri di gravità, mentre questi ultimi possono anche essere completamente dislocati rispetto alla posizione iniziale. L'azione separatrice del movimento non è tuttavia sufficientemente forte, se confrontata con le mutue attrazioni fra le molecole, da riuscire a separarle del tutto. Anche se una molecola non aderisce più ad altre molecole vicine e localizzate, essa non le abbandona spontaneamente, ma solo sotto le azioni comuni esercitate da altre molecole: ed allora essa va ad occupare, rispetto a queste ultime, la stessa posizione che occupava dapprima rispetto alle sue vicine. Nei liquidi, allora, si hanno moti oscillatori, rotatori e traslatori. E tali moti avvengono in modo che le molecole non siano separate le une dalle altre ma rimangono, anche in assenza di forze esterne, entro un certo volume

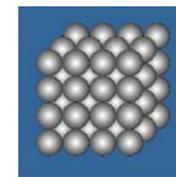
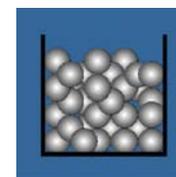
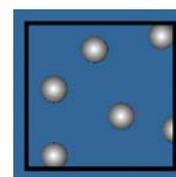
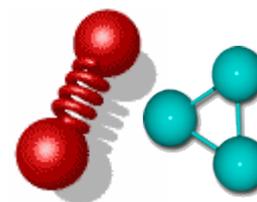
Nello stato *gassoso*, infine, il movimento delle molecole trasporta le molecole stesse al di là delle loro sfere di attrazione reciproca, provocando dei moti in linea retta che sono conformi a quanto prescrivono le usuali leggi del movimento. Quando due di queste molecole entrano in collisione, esse in generale si muoveranno, dopo l'urto, su traiettorie separate e con lo stesso vigore che le caratterizzava quando stavano dirigendosi l'una contro l'altra: il che accadrà molto facilmente, in quanto ciascuna



Daniel Bernoulli vede la pressione come effetto degli urti delle molecole contro il recipiente



Rudolph Clausius: introduce i primi modelli molecolari per solidi, liquidi e gas



modelli di gas, liquido e solido; cambiano le distanze molecolari, il grado d'ordine e la interazione molecolare

molecola è attratta da ogni altra molecola singola con una intensità molto minore di quella che viene esercitata da parte di tutte le molecole che la circondano nello stato liquido o nello stato solido. [...]

Clausius non solo arriverà a spiegare le leggi del gas perfetto ma riuscirà anche a dare conto delle ragioni per cui, nonostante le velocità molecolari siano elevate, gli odori e i processi di diffusione avvengano lentamente (urti disordinati e libero cammino medio).

Sui lavori di Clausius si inseriranno quelli di Maxwell e di Boltzmann e il punto di arrivo sarà la riduzione, fin dove è possibile, della termodinamica alle leggi della meccanica e della statistica.

3.2.2 IL PROCESSO DI EVAPORAZIONE E LE SUE LEGGI

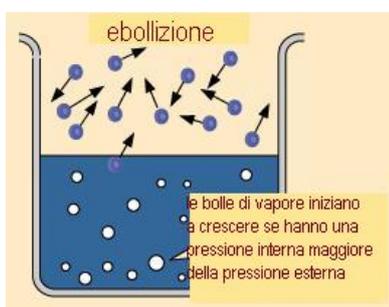
Negli studi elementari della scienza si sente dire che qualsiasi corpo è costituito da atomi e molecole in uno stato di movimento continuo e casuale. Visto che gli atomi e le molecole non si vedono e nemmeno si vedono i loro movimenti ci occuperemo in questo paragrafo delle ragioni che hanno portato ad avanzare questa ipotesi e delle conferme sperimentali su cui essa si basa.

Già a livello qualitativo il movimento molecolare ci consente di spiegare fenomeni quali la evaporazione dei liquidi o la diffusione dei gas. Esaminiamo, per esempio, il caso della *evaporazione*.

Il fenomeno della evaporazione è caratterizzato dai seguenti fatti:

- i liquidi esposti all'aria evaporano mentre la temperatura del liquido diminuisce
- se si elimina il vapore che si forma in vicinanza della superficie il processo continua sino alla completa trasformazione del liquido in vapore
- la velocità di evaporazione cresce al crescere della temperatura e della superficie esposta ma il processo avviene comunque anche a bassa temperatura
- se il liquido viene fatto evaporare in un ambiente chiuso il processo di evaporazione si interrompe quando il vapore prodotto raggiunge una certa pressione dipendente esclusivamente dalla temperatura del liquido tale pressione è detta *tensione di vapore* o *pressione del vapor saturo*.
- se la pressione che si esercita sul liquido è maggiore della tensione di vapore il processo di evaporazione riguarda solo la superficie del liquido; infatti le bolle di vapore che si formano nel liquido crescono sino a raggiungere la tensione di vapore e quindi cessano di crescere (la loro pressione interna è minore di quella esterna).
- Man mano che la temperatura del liquido aumenta o la pressione esterna diminuisce le bolle crescono finché quando la pressione esterna risulta minore della tensione di vapore a quella temperatura ha inizio la *ebollizione* caratterizzata dalla partecipazione dell'intero liquido al processo di evaporazione. La ebollizione è pertanto rumorosa e caotica.

Il rapporto tra la pressione di un vapore sul suo liquido e la tensione di vapore alla stessa temperatura è detto *umidità relativa*. Pertanto quando si dice che siamo in presenza di una umidità del 100% non si vuol dire che si sta sguazzando nell'acqua, ma piuttosto che si è in condizioni di blocco della evaporazione.



In una campana a vuoto si riesce a far bollire l'acqua a temperatura ambiente perché le bolle di vapore non sono più ostacolate nel loro processo di crescita dalla pressione sovrastante

Si chiama invece *umidità assoluta* la pressione del vapore acqueo presente nel contesto dato. Al crescere della temperatura l'umidità assoluta aumenta perché il liquido evapora più rapidamente, ma con la temperatura cresce anche ancora più rapidamente il valore della tensione di vapore e pertanto l'umidità relativa diminuisce. Quando si abbassa la temperatura il vapore non saturo, ad un certo punto inizia a condensare. Il valore di temperatura in corrispondenza del quale l'umidità assoluta e quella di saturazione coincidono è detto *temperatura di rugiada*.

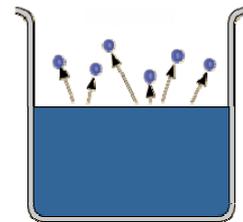
Durante le giornate di pioggia l'umidità relativa dell'aria in ambiente esterno raggiunge tipicamente valori dell'80-90% e lo stesso accade, anche senza pioggia in giornate particolarmente afose. L'umidità relativa dell'aria in situazioni di benessere varia da 35 a 65%.

3.2.3 IL MOVIMENTO MOLECOLARE CI SPIEGA LA EVAPORAZIONE E LE SUE LEGGI

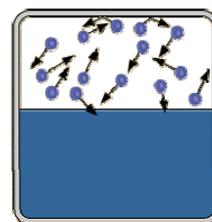
Secondo la teoria cinetica la temperatura è un indicatore della energia cinetica media posseduta dalle molecole; esse si muovono in modo disordinato e con velocità tra loro diverse. I fenomeni citati in precedenza vengono interpretati in questo modo:

- le molecole più veloci e che si trovano in vicinanza della superficie sono in grado di vincere le energie potenziali dovute alle forze di superficie ed escono dalla superficie passando così allo stato gassoso, cioè in uno stato in cui le molecole sono così lontane le une dalle altre da non risentire più delle interazioni intermolecolari; conseguentemente la energia cinetica media delle molecole allo stato liquido diminuisce e il liquido si raffredda;
- nonostante le molecole più veloci siano uscite il processo è però in grado di proseguire perché, come vedremo studiando la distribuzione delle velocità, esistono ad ogni temperatura *molecole veloci* e pertanto altre molecole sono in grado di sfuggire dalla superficie; inoltre il liquido recupera energia a spese dell'ambiente con cui ristabilisce l'equilibrio termico
- se il liquido si trova ad una temperatura elevata è maggiore il numero di molecole con energia sufficiente ad uscire dalla superficie; inoltre poiché la evaporazione avviene alla superficie del liquido essa è tanto più intensa quanto maggiore è la superficie a disposizione; a bassa temperatura le molecole dotate di energia sufficiente sono in numero minore e dunque il processo è più lento ma la evaporazione avviene a qualsiasi temperatura;
- se la evaporazione avviene in un ambiente chiuso un certo numero di molecole di vapore rientrano nel liquido e si crea, alla fine, una situazione di equilibrio dinamico quando il numero di molecole che escono è pari al numero di molecole che rientrano; in queste condizioni a livello macroscopico cessa la evaporazione; se la pressione del vapore diminuisce (per esempio perché una quota del vapore presente viene allontanata) oppure se la temperatura del liquido aumenta la evaporazione ricomincia (il numero di molecole che escono è superiore al numero di quelle che rientrano) sino al ricrearsi di un nuovo equilibrio dinamico.

Nella immagine viene riportato l'andamento della tensione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura mentre qui sotto sono riportati i



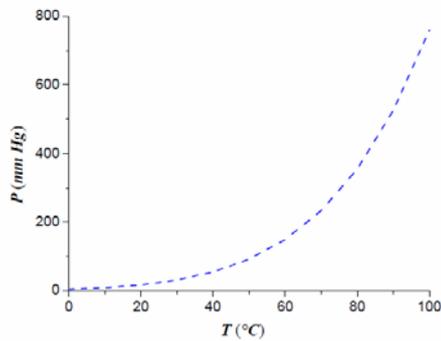
nella evaporazione in ambiente aperto le molecole più veloci sfuggono dalla superficie e il liquido si raffredda



nella evaporazione in ambiente chiuso si crea una situazione di equilibrio dinamico con pressione pari alla tensione di vapore

valori in forma tabellare. Si osservi che alla temperatura di 100°C corrisponde una *tensione di vapore* pari alla pressione atmosferica.

Come si vede dagli ultimi dati della tabella, oltre i 100°, si ha una impennata netta della curva.



t °C	p _{vs} mm Hg	t °C	p _{vs} mm Hg	t °C	p _{vs} mm Hg
-5	3.01	10	9.21	70	234
0	4.58	12	10.5	80	355
1	4.93	14	12.0	90	526
2	5.29	16	13.6	100	760
3	5.69	18	15.5	140	2'710
4	6.10	20	17.5	150	3'648
5	6.54	25	23.8	180	7'514
6	7.01	30	31.8	260	35'187
7	7.71	40	55.3	360	139'880
8	8.05	50	92.5	Tab. III.3.1	
9	8.61	60	149		

Per quanto riguarda il comportamento dei vapori rispetto al gas perfetto possiamo affermare che essi rispettano l'equazione di stato tanto più quanto ci si trova lontani dalla condizione di saturazione.

Determinazione della quantità di vapor saturo ad una data temperatura

Esercizio: Calcolare la quantità di vapor saturo presente in 1 m³ d'aria alla temperatura di 20° C

⊗

Dalla tabella si osserva che a 20°C la tensione di vapore (pressione del vapor saturo) $p_{vs} = 17.5 \text{ mm} = \frac{17.5}{760} \cdot 101'325 = 2.33 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

La massa in grammi si determina dalla equazione del gas perfetto ricordando che per l'acqua $\mu = 18 \text{ g/mol}$.

$$M = \frac{p V \mu}{R T} = \frac{2.33 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 18}{8.314 \cdot 293} = 17.2 \text{ g}$$

☺

Dalla umidità relativa alla massa d'acqua

Esercizio: In un giorno d'estate la temperatura è di 30.0°C e il tasso di umidità è del 75%. Determinare la quantità di acqua presente in 1 m³ d'aria.

⊗

La pressione del vapore si trova come 75% della tensione di vapore che a 30°C vale 31.8 mm di Hg.

Visto che la tabella delle tensioni di vapore è in mm di Hg vale la pena di calcolare una volta per tutte il fattore di conversione verso i Pascal:

$$\frac{101'325}{760} = 133.3 \text{ Pa/mm}$$

$$p = 0.75 \cdot 133.3 \cdot 31.8 = 3.18 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Dalla equazione del gas perfetto:

$$M = \frac{p V \mu}{R T} = \frac{3.18 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 18}{8.314 \cdot 303} = 22.7 \text{ g}$$

☺

Condensazione del vapore su una parete fredda

Esercizio: In una stanza alla temperatura di 22°C c'è un tasso di umidità del 45%. Se si versa dell'acqua fredda in una pentola di metallo si osserva che la superficie esterna si copre di goccioline d'acqua. Dopo aver spiegato perché ciò accade determinare la temperatura dell'acqua a cui il fenomeno cessa.

☹

Se la temperatura della pentola è più bassa di quella ambientale il vapore d'acqua che viene a contatto con la parete si trova in una condizione di sovrasaturazione e dunque condensa. E' quanto accade sulle pareti a nord di un'aula in cui la temperatura interna è alta, il tasso di umidità è alto (per effetto della respirazione) e dunque il vapore condensa a contatto con la parete fredda.

La temperatura di 22° non è tabellata e ricaviamo pertanto il valore mediante una interpolazione lineare tra 20 e 25°. Teniamo inoltre presente che poiché la curva è concava verso l'alto converrà prendere un valore leggermente inferiore e arrotonderemo dunque il valore per difetto.

Indicato con x l'incremento di pressione rispetto a 20° sarà:

$2 : x = 5 : (23.8 - 17.5)$ da cui $x = 2.52$ mm che arrotondiamo a 2.50 per quanto osservato.

Dunque $p_{vs} = 17.5 + 2.5 = 20.0$ mm mentre $p = 0.45 \cdot 20.0 = 9.0$ mm

Se ora andiamo sulla tabella vedremo che la pressione del vapore corrisponde ad una tensione di vapore per $t \approx 9.5$ °C

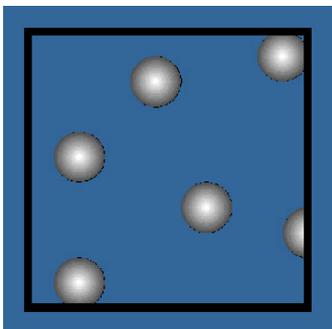
Al di sotto di tale valore si ha condensazione sulla pentola.

☺

3.3 Il modello cinetico molecolare del gas perfetto

3.3.1 LE CARATTERISTICHE DEL MODELLO

il modello di gas perfetto



I gas, insieme ai corpi rigidi, sono stati tra i primi oggetti della fisica ad essere studiati perché nonostante la complessità che li caratterizza su scala microscopica essi presentano, a livello macroscopico caratteristiche di uniformità e semplicità che li rendono facilmente trattabili dal punto di vista fisico.

Sappiamo già che un gas racchiuso in un recipiente esercita una *pressione* sul recipiente dello stesso. La teoria cinetico molecolare dei gas spiega questo fenomeno così: nel loro moto disordinato le molecole urtano le pareti dando luogo a forze di natura impulsiva con un impulso pari alla variazione di quantità di moto. La pressione rappresenta l'effetto medio per unità di superficie di tali forze mentre la temperatura risulta essere un indicatore della energia cinetica media delle molecole.

Il gas viene rappresentato inizialmente attraverso il seguente *modello*:

sferette rigide in moto nel vuoto

le molecole sono tante

non ci sono interazioni a distanza

valgono le leggi di conservazione

massimo disordine e isotropia

- le molecole vengono assimilate a *sferette rigide* che si muovono nel vuoto e che sono caratterizzate da dimensioni piccole rispetto alle distanze in gioco (le dimensioni macroscopiche del recipiente e le distanze intermolecolari);
- il loro numero è così elevato da poter trascurare effetti dovuti ad una singola molecola per occuparsi invece dei fenomeni di tipo medio, gli unici apprezzabili su scala macroscopica;
- nel loro movimento disordinato le molecole non subiscono forze a distanza ma esclusivamente *forze di contatto* durante gli urti rispettivi;
- gli urti tra le molecole e tra le molecole e il recipiente sono di tipo *perfettamente elastico* e avvengono rispettando le leggi di conservazione della meccanica classica;
- durante i processi di urto le molecole cambiano direzione ma, mediamente, non esistono né valori né direzioni privilegiate delle velocità nel rispetto del principio del *massimo disordine*.

3.3.2 LA GIUSTIFICAZIONE DEL MODELLO

Qualsiasi modello della scienza fisica non può mai essere giustificato o rigettato punto per punto. Il *modello cinetico* che abbiamo appena esposto viene reso plausibile dai seguenti elementi: ⁽³⁾

- in una mole di gas (22.4 litri in condizioni standard di pressione e temperatura) ci sono $6.02 \cdot 10^{23}$ molecole (*numero di Avogadro*)
- in condizioni standard il *libero cammino medio* (la distanza percorsa mediamente da una molecola prima di urtarne un'altra) è di alcuni ordini di grandezza superiore alla dimensione molecolare

³Ma la sua giustificazione sta nella capacità dimostrata di dar conto di un numero elevato di leggi del mondo macroscopico. In particolare la traduzione in ipotesi matematiche del principio del massimo disordine è stata oggetto di una grande discussione perché ipotesi diverse da quelle assunte apparivano in grado di garantire la validità delle leggi statistiche.

- le *molecole* interagiscono elettricamente, ma la loro forza di interazione diminuisce molto rapidamente con la distanza (va come $1/r^7$) e pertanto può essere trascurata a distanze di qualche dimensione molecolare; invece quando le molecole arrivano a distanze dell'ordine delle loro dimensioni, si urtano elasticamente
- dalla applicazione dei principi del massimo disordine si deduce la *legge maxwelliana di distribuzione delle velocità* che sarà esaminata in uno dei prossimi paragrafi e che risulta confermata sperimentalmente

3.3.3 LA RELAZIONE TRA PRESSIONE ED ENERGIA CINETICA MEDIA DELLE MOLECOLE

Consideriamo dapprima una particella dotata di velocità \mathbf{v} che si muova liberamente in una scatola cubica di spigolo l con gli spigoli disposti lungo gli assi xyz ed occupiamo degli urti contro la parete yz . La particella urta la parete e nel processo d'urto elastico non si hanno variazioni delle componenti di velocità lungo gli assi y e z mentre la velocità e la quantità di moto lungo l'asse x si invertono (urto elastico con un corpo di massa molto maggiore).

In base al *teorema dell'impulso*, nel tempo δt di durata dell'urto la parete esercita sulla particella una forza impulsiva f_x ; ma l'impulso è pari alla variazione di quantità di moto $f_x \delta t = -2mv_x$ e la particella, per la III legge della dinamica, esercita una forza uguale e contraria a f_x .

Dopo aver colpito la parete la molecola prosegue il suo moto, subisce un certo numero di urti contro le altre pareti della scatola e, trascorso un tempo $\Delta t = \frac{2l}{v_x}$ ritorna a colpire la parete originaria.

Come sappiamo dal teorema dell'impulso la forza impulsiva f_x è equivalente ad una forza media F_x con il medesimo impulso $F_x \Delta t$ e cioè tale che:

$$F_x = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}$$

Questa forza rappresenta una *finzione matematica* finché si ragiona su di una singola particella perché l'urto determina forze impulsive e non una forza media costante.

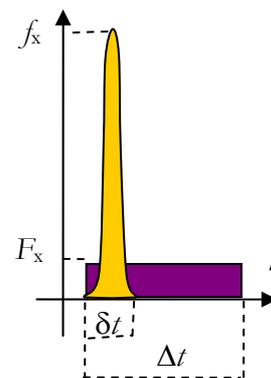
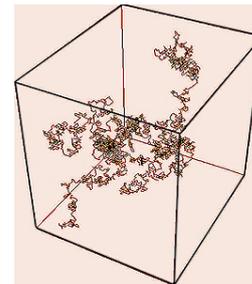
Ma quando il numero di particelle in gioco è molto maggiore del rapporto $\Delta t / \delta t$ essa diviene una forza reale perché in tal caso le numerosissime forze impulsive si sovrappongono a fornire una forza costante di valore pari alla somma di tutte le forze F_x .

E' l'elevato ordine di grandezza del numero di Avogadro richiamato in premessa a garantirci che la parete non subisca una successione di *tic, tic, tic* percepibili singolarmente ma un effetto medio e costante.

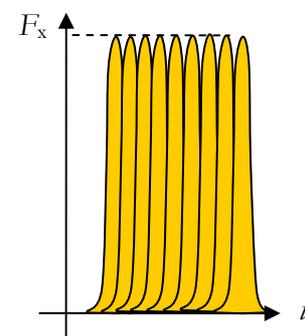
Se indichiamo con N il numero di particelle presenti la pressione esercitata sulla parete sarà pari a:

$$p = \frac{N \langle F_x \rangle}{\sigma} = \frac{N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{l}}{l^2} = \frac{N m \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

ma in base al teorema di Pitagora (carattere vettoriale della velocità) si ha che:



la forza impulsiva è equivalente ad una forza media costante in base al teorema dell'impulso



l'elevatissimo numero di urti fa sì che l'effetto complessivo sia, da ogni punto di vista, pari all'effetto medio

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

e inoltre, in base al principio del massimo disordine:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

cioè i valori medi delle componenti delle velocità lungo una qualsiasi direzione devono essere tutti eguali pertanto:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{N} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) = \frac{1}{N} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2) + \frac{1}{N} (v_{1y}^2 \\ &+ v_{2y}^2 + \dots + v_{Ny}^2) + \frac{1}{N} (v_{1z}^2 + v_{2z}^2 + \dots + v_{Nz}^2) = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \\ &\langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \end{aligned}$$

e dunque:

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

Possiamo pertanto concludere che $pV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle$ e se indichiamo con $\overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ la energia cinetica media otterremo, alla fine:



$$pV = \frac{2}{3} N \overline{\epsilon_k}$$

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{\epsilon_k} \tag{III.3.1}$$

La equazione trovata ci dice che, *a parità di energia cinetica media, la pressione e il volume sono inversamente proporzionali; inoltre la pressione risulta proporzionale alla concentrazione molecolare (numero di molecole per unità di volume).*

Il processo di deduzione che abbiamo seguito si presta a qualche osservazione critica finale:



- non è vero che la particella che ha colpito la parete ritorni a colpirla dopo il tempo Δt perché essa, normalmente, urterà altre particelle cambiando sia direzione sia velocità; d'altra parte, in base al principio del massimo disordine non potranno esistere velocità o direzioni privilegiate e pertanto, in media, il suo posto sarà preso da un'altra particella;
- il calcolo è stato svolto per una scatola cubica per non appesantire i calcoli ma si sarebbe potuto svolgere in maniera del tutto simile per un recipiente di forma qualsiasi
- la ipotesi che le molecole rimbalzino contro la parete invertendo la componente della velocità perpendicolare appare poco giustificata; in effetti anche la parete è fatta di molecole e pertanto è poco plausibile che si possa parlare di urto tra la singola molecola e la intera parete; per la deduzione basterebbe ipotizzare che mediamente non ci sia uno scambio energetico tra il gas e la parete e ciò, in ultima analisi (si veda il prossimo paragrafo), equivale a richiedere che il gas e la parete siano alla stessa temperatura

3.4 La temperatura come misura della energia media molecolare

3.4.1 UN CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI STATO DEL GAS PERFETTO

Se confrontiamo la equazione appena dimostrata $p V = \frac{2}{3} N \overline{\epsilon}_k$ con l'equazione di stato dei gas perfetti $p V = n_m R T$ avremo che:

$$\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} \frac{n_m}{N} R T$$

e poiché in una mole è contenuto sempre lo stesso numero di molecole il rapporto $\frac{N}{n_m}$ è una costante universale detta *numero di Avogadro* in onore dello scienziato italiano che per primo avanzò l'ipotesi su cui si basa il concetto di mole; si ha pertanto:

$$\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathcal{N}} T \quad \text{(III.3.2)}$$

La equazione (III.3.2) ci dice che *la temperatura assoluta di un gas è proporzionale alla energia cinetica media del moto disordinato delle molecole del gas stesso.*

Inoltre, una volta stabilita la proporzionalità tra temperatura ed energia cinetica media molecolare, si ottiene dal nostro modello la equazione del gas perfetto.

3.4.2 IL NUMERO DI AVOGADRO E LA COSTANTE DI BOLTZMANN

Poiché la costante dei gas perfetti R ed il numero di Avogadro sono due costanti universali lo è anche il loro rapporto, di solito indicato con k_B (chiamato *costante di Boltzmann*):⁽⁴⁾

$$\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} k_B T \quad k_B = \frac{R}{\mathcal{N}} \quad \text{(III.3.3)}$$

La costante di Boltzmann ha un significato fisico notevole perché, a meno del fattore $\frac{3}{2}$, rappresenta la costante di proporzionalità tra la temperatura e la energia della molecola. Nel sistema internazionale si misura pertanto in Joule/Kelvin (J/K).

Il *numero di Avogadro* è stato determinato sperimentalmente mediante metodiche di tipo diverso in cui compaiano fenomeni macroscopici misurabili che possano essere ricondotti ad un corrispondente fenomeno microscopico ed il suo valore correntemente accettato è:

$$\mathcal{N} = (6.022169 \pm 0.000040) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ne consegue per la *costante di Boltzmann*:

$$k_B = (1.380622 \pm 0.000059) \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

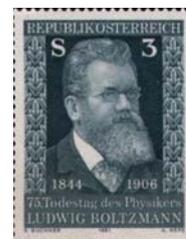


Avogadro e il numero di Avogadro
 $\mathcal{N} = 6.022 \times 10^{23}$ molecole/mole



$$\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} k_B T$$

Ludwig Boltzmann (1844-1906)
 Fisico teorico impegnato nel fondare su base statistica la termodinamica, fu uno dei grandi padri dell'atomismo dell'800, oltre che uno scienziato impegnato nella costruzione di una visione scientifica del mondo e nella costruzione di una cultura popolare diffusa



⁴ Ludwig Boltzmann (1844-1906) è uno dei fisici che hanno fatto da ponte tra la fisica classica e la fisica moderna. Convinto sostenitore della *realtà degli atomi* si occupò prevalentemente di *meccanica statistica* applicata alla termodinamica nel tentativo di spiegare le sue leggi in chiave meccanica. La costante che porta il suo nome fu introdotta da Planck.

La equazione del gas perfetto oltre che attraverso la costante R può essere scritta con la costante k_B ; nel primo caso compare il numero di moli, nel secondo compare il numero di molecole:

$$p V = n_m R T = N k_B T \quad (\text{III.3.4})$$

Se si conosce la costante di Boltzmann si può determinare il numero di molecole per metro cubo di un gas in condizioni standard ($T_0 = 273.15$ K e $p_0 = 1 \text{ atm} = 101'325 \text{ Pa}$); infatti:

$$N_L = \frac{p_0 V_0}{k T_0} = \frac{101'325 \times 1}{1.38 \times 10^{-23} \times 273.15} = 2.687 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Questa quantità è nota come *numero di Loschmidt* e vale:

$$N_L = (2.68709 \pm 0.00009) \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Il numero di *Loschmidt* è stato stimato per la prima volta nella seconda metà dell'800 sulla base di considerazioni di natura termodinamica ed è stato per alcuni decenni il più importante dato sperimentale a favore delle ipotesi atomistiche e molecolari sulla materia.



Joseph Loschmidt (1821-1895) fornisce nella seconda metà dell'800 le prime stime attendibili del numero di Avogadro

3.4.3 LA DEFINIZIONE MODERNA DELLA MOLE E L'UNITÀ DI MASSA ATOMICA

Per decisione della quarantesima conferenza generale dei pesi e delle misure, svoltasi a Parigi nel 1971, si è aggiunta al S.I. una nuova unità: la *quantità di sostanza o mole*. Si tratta della grandezza fisica determinata dal numero di elementi specifici strutturali (atomi, molecole, ioni, etc) di cui la sostanza in esame è costituita.

Poiché la massa dei singoli elementi strutturali (per esempio, delle molecole) è diversa per le diverse sostanze, allora la stessa quantità di diverse sostanze presenta masse diverse.

Per esempio, 10^{25} molecole di idrogeno e 10^{25} molecole di ossigeno sono considerate la stessa quantità di sostanza, sebbene le rispettive masse differiscano, essendo rispettivamente pari a 33.45 g e 531.45 g. In questo modo la quarantesima conferenza ha posto fine, *negativamente, al dibattito intorno alla questione se la massa debba essere considerata o meno una misura della quantità di sostanza.*



la quantità di sostanza si misura in moli e non in unità di massa

L'unità di misura della quantità di sostanza è la *mole* (mol) che è *la quantità di sostanza di un sistema che contiene un numero di elementi strutturali pari al numero di atomi contenuti in 12 g dell'isotopo 12 del Carbonio*. L'utilizzo del grammo nella definizione della mole si porta dietro inevitabilmente un fattore 10^3 in molti calcoli in cui si utilizza la mole.

Dal numero di Avogadro e da quello di Loschmidt si può determinare il volume di una mole (*volume molare*) di gas in condizioni standard:

$$V_m = \frac{\mathcal{N}}{N_L} = \frac{6.022169 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{2.68709 \times 10^{22} \text{ litri}^{-1}} = 22.4115 \text{ litri/mole}$$



l'unità di massa atomica viene definita attraverso il numero di Avogadro

Poiché 1 mole di carbonio 12 ha una massa di 12 g e contiene un numero di atomi pari al numero di Avogadro per ottenere la *unità di massa atomica* basta calcolare:

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} \frac{12 \times 10^{-3}}{\mathcal{N}} = \frac{10^{-3}}{\mathcal{N}} \approx 1.6603 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Si faccia attenzione a non confondere l'unità di massa atomica con quella del protone e del neutrone anche se si tratta di valori quasi identici. Le differenze derivano dai seguenti elementi:

- il carbonio 12 contiene 6 protoni e 6 neutroni e la massa del neutrone è leggermente maggiore di quella del protone
- nel conto interviene la massa dei 12 elettroni in orbita intorno al nucleo
- la massa del nucleo è leggermente minore della massa dei 6 protoni e neutroni per effetto del *difetto di massa* legato alla energia del legame nucleare.

Diffusione di due gas: Olimpiadi II livello 2003

Esercizio: Un recipiente con pareti termicamente isolanti è diviso in due parti uguali, ciascuna di volume $V = 1 \text{ dm}^3$, da un diaframma anch'esso isolante. Una delle due parti del recipiente contiene dell'elio (massa molare 4.00 g/mole) a 300 K e a pressione atmosferica. L'altra parte contiene del neon (massa molare 20.18 g/mole), sempre a pressione atmosferica ma a 500 K.

- Determinare il numero di atomi di elio e di neon e le corrispondenti velocità quadratiche medie.
- A un certo istante il diaframma viene rimosso e i due gas si mischiano. Determinare la temperatura finale del miscuglio di gas.
- Calcolare la variazione totale di energia interna del miscuglio.

☹

- Dalla equazione del gas perfetto scritta con riferimento alle grandezze microscopiche si ha:

$pV = N k_B T$ e dunque:

$$N_{\text{He}} = \frac{pV}{k_B T_{\text{He}}} = \frac{1.01325 \times 10^5 \cdot 10^{-3}}{1.3806 \times 10^{-23} \cdot 300} = 2.45 \times 10^{22} \text{ molecole}$$

$$N_{\text{Ne}} = \frac{pV}{k_B T_{\text{Ne}}} = \frac{1.01325 \times 10^5 \cdot 10^{-3}}{1.3806 \times 10^{-23} \cdot 500} = 1.47 \times 10^{22} \text{ molecole}$$

Poiché in base al modello cinetico $\overline{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} k_B T$ e d'altra parte $\overline{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

si ha che: $v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$

La massa di una molecola si può determinare dividendo la massa molare per il numero di Avogadro (ricordando che in tal caso si opera in grammi).

Dunque $m_{\text{He}} = \frac{\mu_{\text{He}}}{N_A} = \frac{4.00}{6.02 \times 10^{23}} = 0.664 \times 10^{-23} \text{ g} = 0.664 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$$m_{\text{Ne}} = \frac{\mu_{\text{Ne}}}{N_A} = \frac{20.18}{6.02 \times 10^{23}} = 3.35 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$v_{\text{qm,He}} = \sqrt{\frac{3 k_B T_{\text{He}}}{m_{\text{He}}}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.3806 \times 10^{-23} \cdot 300}{0.664 \times 10^{-26}}} = 1.37 \times 10^3 \text{ m/s}$$

analogamente si trova per il Neon $v_{\text{qm,Ne}} = 0.786 \times 10^3 \text{ m/s}$

- Quando i gas si mischiano vanno ad occupare ciascuno un volume doppio e pertanto la pressione parziale di ciascuno si dimezza mentre la pressione totale rimane invariata. Possiamo calcolare la temperatura di equilibrio dall

equazione del gas perfetto scritta in forma microscopica e tenendo presente che le molecole si sommano nel conteggio

$p 2V = (N_{\text{He}} + N_{\text{Ne}}) k_B T_{\text{eq}}$ pertanto:

$$T_{\text{eq}} = \frac{2 p V}{(N_{\text{He}} + N_{\text{Ne}}) k_B} = \frac{2 \cdot 1.01325 \times 10^5 \cdot 10^{-3}}{1.3806 \times 10^{-23} (2.45 \times 10^{22} + 1.47 \times 10^{22})} = 374 \text{ K}$$

- c) Non si ha variazione di energia interna perché nella ipotesi cinetico molecolare non si ha interazione e le molecole diffondono le une nelle altre come se la diffusione avvenisse nel vuoto.

Se utilizzassimo il I principio della termodinamica potremmo osservare che non si ha né scambio di calore né lavoro compiuto verso l'esterno e pertanto la variazione di energia interna è nulla.



Diffusione di un medesimo gas con parametri termodinamici diversi: Olimpiadi Il livello 1998

Esercizio: Due ampole di vetro, A di volume V e B di volume $2V$, munite di manometro, sono collegate ad un tubo su cui è innestato un rubinetto. Il rubinetto è chiuso e le ampole contengono dell'elio alla stessa temperatura T .

Il manometro di A segna la pressione p_A , quello di B la pressione $p_B = \frac{1}{2} p_A$. Ad un certo momento viene aperto il rubinetto e in un tempo molto breve viene raggiunto l'equilibrio.

- Ricavare la velocità quadratica media dopo che è stato raggiunto l'equilibrio.
- Determinare la pressione di equilibrio
- Si chiude il rubinetto e si pone l'ampolla B in contatto termico con una sorgente in modo che raggiunga la temperatura T_1 , mentre l'ampolla A rimane alla temperatura T ; la pressione in B diventa il triplo di quella trovata al punto precedente. Il sistema viene quindi isolato termicamente e si apre di nuovo il rubinetto. Dopo un po' di tempo si stabilisce una nuova situazione di equilibrio. Determinare la temperatura di equilibrio.



- Sulla base dei dati preliminari (stessa temperatura, pressione dimezzata e volume doppio) possiamo concludere che i due recipienti contengono lo stesso numero di moli e di molecole e pertanto nel corso del processo di diffusione (autodiffusione) non cambierà nemmeno la velocità quadratica media (e la temperatura) mentre si verificherà una diversa distribuzione di molecole tra i

due recipienti. Come nel problema precedente sarà: $v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$

- In condizione di equilibrio sarà: $p' (3V) = (2N) k_B T$ ma d'altra parte era $p_A V = N k_B T$ e pertanto confrontando le due equazioni si ottiene:

$$3/2 p' = p_A \text{ e pertanto } p' = 2/3 p_A$$

Le $2N$ molecole, visto che la pressione nei due scomparti è la stessa, si ripartiscono in modo proporzionale al volume e pertanto ne troveremo $1/3$ di $2N$ in A e $2/3$ in B.

- Dopo aver chiuso il rubinetto la pressione in B ricomincia a crescere sino a triplicare, ma con essa triplica anche la temperatura e pertanto $T_1 = 3T$ mentre nel comparto A non cambia nulla. Se ora si apre nuovamente il rubinetto dopo aver isolato il sistema inizia il processo di diffusione dei due gas sino al rag-

giungimento di una nuova condizione di equilibrio. Per determinare la temperatura finale tratteremo i due gas come entità separate che subiscono una espansione isoterma calcolando poi la pressione finale come somma delle pressioni parziali (legge di Dalton). Indicheremo i due gas con i pedici 1 e 2.

$$p_{1f}(3V) = \frac{2}{3} p_A V \text{ e pertanto } p_{1f} = \frac{2}{9} p_A$$

$$p_{2f}(3V) = \frac{3(2/3)}{2} p_A (2V) \text{ e pertanto } p_{2f} = \frac{4}{3} p_A$$

$$\text{dunque } p_f = p_{1f} + p_{2f} = \frac{14}{9} p_A$$

D'altra parte si applica l'equazione del gas perfetto si avrà:

$$p_f(3V) = (2N)k_B T_f \text{ mentre era } p_A V = N k_B T$$

Si ha così:

$$T_f = \frac{3}{2} \frac{p_f V}{N k_B} = \frac{3}{2} \frac{14}{9} \frac{p_A V}{N k_B} = \frac{7}{3} T$$



3.5 La distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

3.5.1 IL CONCETTO DI FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE



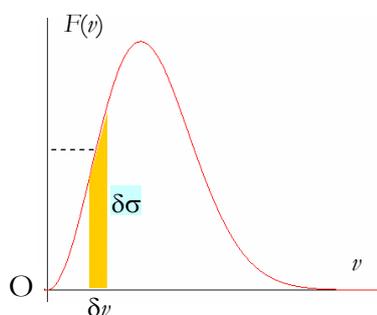
James Clerk Maxwell (1831-1879)

Il primo modello teorico significativo di fisica molecolare fu quello elaborato da *James Clerk Maxwell* (1831-1879) nel 1859. Applicando il principio del *massimo disordine* Maxwell riuscì a dedurre una legge che descrive la *distribuzione delle velocità in un gas ad una data temperatura*.

I lavori di Maxwell traggono spunto dalla necessità di costruire una adeguata teoria dei fenomeni di trasporto (diffusione, trasferimento del calore) e di fondare il concetto di *libero cammino medio* di una molecola cioè del percorso medio di una molecola tra un urto e l'altro. Tale quantità entra in tutti i calcoli in cui si cerca di spiegare un movimento macroscopico come effetto dei movimenti microscopici di origine termica.

Osserviamo preliminarmente che, essendo finito il numero di molecole ed essendo, invece, infinito il numero dei possibili valori di velocità, la legge che ci apprestiamo ad illustrare non ci darà il numero di molecole che presentano un ben definito valore di velocità (perché tale numero è sempre 0), ma ci darà la cosiddetta *funzione di distribuzione delle velocità* $F(v)$

rappresentata dal rapporto $\frac{\delta N}{\delta v}$.



l'area elementare sottesa dalla funzione distribuzione $F(v)$ fornisce il numero di molecole con velocità comprese tra v e $v + \delta v$

Il significato di tale grandezza è facilmente comprensibile per via grafica: se consideriamo un intervallo di velocità di ampiezza δv in corrispondenza di un valore di velocità v il prodotto $\delta \sigma = F(v) \delta v = \frac{\delta N}{\delta v} \delta v = \delta N$

corrisponde all'*area di un trapezio elementare* della curva e ci fornisce il numero di molecole con velocità comprese tra v e $v + \delta v$.

Ovviamente l'area della intera curva ci darà il numero totale di molecole costituenti il gas e se si divide la intera funzione per N , invece di determinare i numeri assoluti δN si ottengono direttamente le *probabilità* che le molecole abbiano determinati valori di velocità.

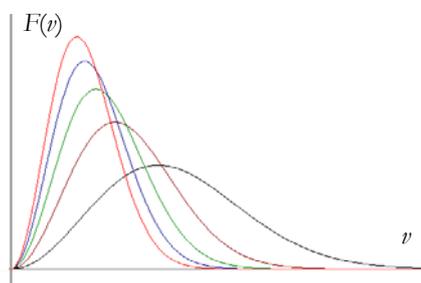
3.5.2 LA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE DI MAXWELL

Nella figura qui a lato è stata rappresentata la curva trovata da Maxwell e, per completezza di trattazione, se ne fornisce anche la equazione:

$$F(v) = 4\pi v^2 N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad \text{(III.3.5)}$$

La legge dipende dal prodotto del quadrato della velocità (termine crescente di tipo parabolico che prevale a basse velocità) e da un esponenziale con esponente negativo anche lui legato al quadrato della velocità (termine decrescente tendente a zero che prevale ad alta velocità). Si osservi che l'esponente del termine esponenziale *correla la energia della singola molecola alla energia media delle molecole*.

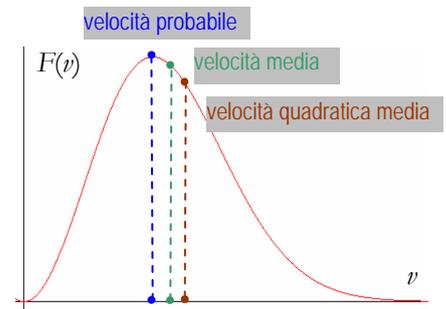
La temperatura interviene come fattore di deformazione della curva come si vede nel diagramma che rappresenta le distribuzioni relative a cinque temperature diverse. Al crescere della temperatura la curva si allarga mentre il suo punto di massimo si sposta verso destra.



al crescere della temperatura le curve si schiacciano e si spostano verso destra; l'area sottesa rappresenta il numero di molecole ed è costante

La distribuzione maxwelliana delle velocità consente di determinare 3 valori particolarmente significativi di velocità che risultano tra loro correlati: essi sono la *velocità più probabile*, la *velocità media* e la *velocità quadratica media*. Il calcolo richiede conoscenze di statistica descrittiva e una buona padronanza nel calcolo integrale e viene presentato a fine capitolo.

- la *velocità più probabile* (moda) v_M è quella corrispondente al punto di massimo della curva e come si vede dalla figura precedente aumenta al crescere della temperatura (il suo valore si sposta verso destra)
- la *velocità media* $\langle v \rangle$ rappresenta la media aritmetica delle velocità di tutte le molecole e risulta maggiore di un 13% rispetto alla velocità più probabile (basta ragionare sulla asimmetria della curva per rendersi conto che debba essere un po' più a destra del valore più probabile)
- la *velocità quadratica media* (radice quadrata della media dei quadrati) è il valore che determina la energia cinetica media e che pertanto si correla alla temperatura; il suo valore è maggiore di circa il 22% rispetto alla velocità probabile; la velocità quadratica media sarà indicata nel seguito con v_{qm} e corrisponde a $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$



nella distribuzione maxwelliana delle velocità i tre indicatori statistici velocità probabile, media e quadratica media sono correlati matematicamente

La relazione (III.3.5) della *funzione di distribuzione delle velocità* $F(v)$ presenta una forma più semplice se si ha l'accortezza di scegliere come variabile la velocità rapportata a quella modale.

Se si pone $u = \frac{v}{v_M}$ si parla di *funzione di distribuzione standardizzata* e si dimostra che la funzione di distribuzione diventa:

$$F(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N u^2 e^{-u^2} \tag{III.3.6}$$

Nella tabella qui di seguito vengono riportati i valori di $F(u)/N$ per incrementi di u di 0.1. Si ha così una immediata visione della distribuzione delle velocità molecolari intorno al valore modale.

Poiché i valori scelti di Δu sono pari a 0.1 si tenga presente che il valore riportato nella seconda colonna corrisponde alla probabilità dopo averlo moltiplicato per 0.1.

Così se per $u = 0.4$ si ha $F(u)/N = 0,3077$ ciò significa che la probabilità di avere molecole comprese tra 0.35 e 0.45 del valore modale è di 0.03077 cioè circa del 3.1%.

Nella terza colonna sono stati riportati i valori della funzione di ripartizione che fornisce la probabilità di trovare le molecole con velocità minore o eguale a quella riportata nella prima colonna e dunque calcola l'area di tutto ciò che sta a sinistra di una data velocità.

Nella quarta colonna viene riportata la probabilità dell'evento complementare e cioè quella di trovare molecole più veloci.

Per $u = 0,6$ si ha $p(<u) = 0,1609$ e ciò significa che il 16% delle molecole hanno valori minori o eguali al 60% della velocità modale mentre l'84% hanno valori maggiori.

U	F(u)/N	p(<u)	p(>u)
0	0,0000	0,0000	1,0000
0,1	0,0223	0,0022	0,9978
0,2	0,0867	0,0109	0,9891

U	F(u)/N	p(<u)	p(>u)
0,3	0,1856	0,0295	0,9705
0,4	0,3077	0,0602	0,9398
0,5	0,4394	0,1042	0,8958
0,6	0,5668	0,1609	0,8391
0,7	0,6774	0,2286	0,7714
0,8	0,7616	0,3048	0,6952
0,9	0,8132	0,3861	0,6139
1	0,8302	0,4691	0,5309
1,1	0,8143	0,5505	0,4495
1,2	0,7700	0,6275	0,3725
1,3	0,7037	0,6979	0,3021
1,4	0,6231	0,7602	0,2398
1,5	0,5352	0,8137	0,1863
1,6	0,4466	0,8584	0,1416
1,7	0,3625	0,8946	0,1054
1,8	0,2864	0,9233	0,0767
1,9	0,2204	0,9453	0,0547
2	0,1653	0,9618	0,0382
2,1	0,1210	0,9739	0,0261
2,2	0,0864	0,9826	0,0174
2,3	0,0602	0,9886	0,0114
2,4	0,0410	0,9927	0,0073
2,5	0,0272	0,9954	0,0046
2,6	0,0177	0,9972	0,0028
2,7	0,0112	0,9983	0,0017
2,8	0,0070	0,9990	0,0010
2,9	0,0042	0,9994	0,0006
3	0,0025	0,9997	0,0003
3,1	1,454E-03	0,9998	0,0002
3,2	8,253E-04	0,99990233	9,7668E-05
3,3	4,582E-04	0,99994815	5,1848E-05
3,4	2,489E-04	0,99997304	2,6960E-05
3,5	1,323E-04	0,99998627	1,3731E-05
3,6	6,881E-05	0,99999315	6,8507E-06
3,7	3,503E-05	0,99999665	3,3480E-06
3,8	1,745E-05	0,99999840	1,6028E-06
3,9	8,511E-06	0,99999925	7,5171E-07
4	4,063E-06	0,99999965	3,4536E-07
4,1	1,899E-06	0,99999984	1,5545E-07
4,2	8,690E-07	0,99999993	6,8544E-08
4,3	3,893E-07	0,99999997	2,9611E-08
4,4	1,708E-07	0,99999999	1,2533E-08
4,5	7,336E-08	0,99999999	5,1969E-09

Per completare, in termini di significato, la trattazione quantitativa dei dati in tabella osserviamo la zona delle alte velocità. Si vede che solo 3

molecole su 10^4 hanno velocità superiori al triplo della velocità modale e solo 3 su 10^7 superano il quadruplo.

3.5.3 I VALORI TIPICI DELLE VELOCITÀ MOLECOLARI

La *velocità quadratica media* è direttamente correlata alla energia cinetica media e quest'ultima è proporzionale alla temperatura attraverso la costante di Boltzmann, pertanto dalla conoscenza della temperatura possiamo avere una stima delle velocità molecolari.

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \Leftrightarrow \quad v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad (III.3.7)$$



Dunque le velocità molecolari (medie) crescono come la radice della temperatura assoluta e sono inversamente proporzionali alla radice delle masse molecolari.

Esaminiamo come esempio il caso dell'idrogeno molecolare (molecola biatomica).

$$m = \mu \times \text{u.m.a.} = 2 \times 1.008 \times 1.6603 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Pertanto alla temperatura di $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ si ha:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15}{2 \times 1.008 \times 1.6603 \times 10^{-27}}} = 1'838 \text{ m/s}$$

Nel caso dell'ossigeno il cui peso molecolare è 16 volte quello dell'idrogeno si avrà una velocità pari a un quarto del valore trovato e cioè 461 m/s.

Le velocità determinate hanno lo stesso ordine di grandezza della velocità del suono nei gas (e non si tratta di un fatto casuale perché le onde sonore si propagano per effetto del movimento delle molecole del mezzo).

La determinazione della *velocità quadratica media* che abbiamo svolto sembra richiedere la conoscenza della costante di Boltzmann e della unità di massa atomica che dipendono entrambe dal numero di Avogadro il cui valore era ignoto negli anni 60 dell'800, ma non è così perché, se si esplicita la dipendenza da \mathcal{N} , il numero di Avogadro si semplifica nel rapporto.

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 T \frac{R}{\mathcal{N}}}{\frac{\mu \times 10^{-3}}{\mathcal{N}}}} = \sqrt{\frac{3 \times 10^3 R T}{\mu}} \quad (III.3.8)$$

La determinazione delle velocità molecolari non necessita del numero di Avogadro e ciò consente una stima di esse nel corso dell'800

Velocità termica e velocità di fuga

Esercizio: Lo strato più esterno del Sole è chiamato fotosfera e la sua temperatura è di circa 6'000 K.

Si stimi la velocità media degli atomi di idrogeno costituenti la fotosfera e la si confronti con la velocità di fuga dal Sole. Si tenga presente che, per effetto della temperatura elevata, i legami molecolari ed atomici non possono esistere e l'idrogeno si trova allo stato protonico (plasma).



In base alla (III.3.5)

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 6.0 \times 10^3}{1.67 \times 10^{-27}}} \approx 1.2 \times 10^4 \text{ m/s}$$



La velocità di fuga da un campo gravitazionale si ottiene imponendo l'annullamento della energia del sistema $\frac{1}{2} m v_u^2 - G \frac{m m_s}{R_s^2} = 0$ e dunque:

$$v_u = \sqrt{\frac{2 G m_s}{R_s}} = \sqrt{\frac{2 \times 6.67 \times 10^{-11} \times 1.98 \times 10^{30}}{7.0 \times 10^8}} \approx 6.1 \times 10^5 \text{ m/s}$$

La velocità di fuga è circa 50 volte superiore alla velocità quadratica media. Nonostante ciò, in base alla distribuzione maxwelliana delle velocità, una quota significativa di protoni sfuggono alla attrazione gravitazionale originando il cosiddetto *vento solare*.

☺

Stimare la dimensione della fotosfera

Esercizio: Attraverso l'equazione del gas perfetto si esegua una stima delle dimensioni della fotosfera sapendo che essa costituisce solo la fascia più esterna del sole.

☹

Trattandosi di un esercizio teso a determinare solo un ordine di grandezza ipotizzeremo che la densità della fotosfera sia costante e che essa determini una pressione di compressione nei suoi strati più interni pari a $\rho g h$ dove g corrisponde alla accelerazione di gravità in quel punto e h rappresenta lo spessore della fotosfera.

In corrispondenza degli strati più interni si dovrà avere equilibrio tra la pressione espansiva (equazione del gas perfetto) e quella di compressione (dovuta agli effetti gravitazionali); quella espansiva è data da:

$$p = \frac{n_m}{V} R T = \frac{10^3 m}{\mu V} R T = \frac{10^3 \rho}{\mu} R T \text{ con } \mu = 1 \text{ (gas di protoni)}$$

Eguagliando i due valori si elimina la dipendenza dalla densità e si trova:

$$h = \frac{10^3 R T}{g}$$

La accelerazione di gravità, in corrispondenza degli strati interni della fotosfera non differisce apprezzabilmente da quella superficiale (perché sappiamo già dai dati che le dimensioni della fotosfera sono piccole rispetto a quelle del sole) e pertanto:

$$g = G \frac{m_s}{R_s^2} = \frac{6.67 \times 10^{-11} \times 1.98 \times 10^{30}}{4.9 \times 10^{16}} \approx 2.7 \times 10^2 \text{ m/s}^2$$

Pertanto l'altezza della fotosfera risulta pari a:

$$h = \frac{10^3 \times 8.314 \times 6.0 \times 10^3}{2.7 \times 10^2} \approx 1.8 \times 10^5 \text{ m} = 180 \text{ km}$$

☺

3.5.4 COME SI PUÒ MISURARE DIRETTAMENTE LA VELOCITÀ DELLE MOLECOLE?



Otto Stern (1888-1969) premio Nobel nel 1943 per le ricerche sui fasci molecolari

La legge maxwelliana di distribuzione delle velocità si è imposta per la *capacità dimostrata di spiegare numerosi fenomeni* interpretabili con la esistenza di velocità differenziate ma sino ai primi decenni del 900 non è stato possibile sottoporla a verifica sperimentale.

Il primo esperimento di misura fu condotto a termine nel 1920 da O. Stern. Il suo metodo, detto del fascio molecolare, fu successivamente perfezionato da altri sperimentatori tra cui Lammert che nel periodo 1926-1929 realizzò un dispositivo di misura basato sullo stesso metodo utilizzato da Fizeau nel corso dell'800 per effettuare le prime misurazio-

ni dirette della velocità della luce, cioè su di un sistema in cui le molecole in moto rettilineo devono percorrere uno spazio compreso tra *due dischi forati e rotanti*.

I fori sono sfasati di un piccolo angolo e solo quando il tempo impiegato dalle molecole nel percorrere lo spazio tra i due dischi è uguale a quello impiegato dall'apparato a ruotare dell'angolo di sfasamento le molecole riescono a raggiungere il rivelatore.

L'apparato è costituito da un recipiente a pareti sottili cui è collegato il *forno molecolare*. Il forno è costituito da un recipiente in cui si fa evaporare del mercurio, o qualsiasi altro metallo a basso punto di fusione. I vapori di mercurio passano attraverso un sistema di fenditure che consentono di collimarli fino a costituire un fascio sufficientemente sottile di molecole.

Due dischi dotati di sottili fenditure, sfasate di un angolo φ dell'ordine di un paio di gradi, vengono mantenuti in rotazione dal motore di cui è possibile regolare la velocità.

Dopo aver attraversato le fenditure nei due dischi il fascio di molecole entra nel rivelatore che viene raffreddato con azoto liquido. Le molecole si depositano su di una superficie vetrosa lasciando un sedimento visibile. Per evitare collisioni tra le molecole del vapore di mercurio e le molecole d'aria l'ambiente viene mantenuto in condizioni di vuoto spinto attraverso una pompa.

Quando i due dischi sono fermi, il fascio di molecole non riesce ad urtare il bersaglio a causa dello sfasamento tra le fenditure; invece se i due dischi, che sono montati su di uno stesso asse vengono posti in rotazione, alcune molecole riescono a passare attraverso le due fenditure e ciò avviene quando il tempo necessario alle molecole per percorrere la distanza l tra i due dischi è esattamente uguale a quello che impiega il sistema a ruotare dell'angolo φ tra le fenditure.

Se il disco ruota con velocità angolare $\omega = 2\pi\nu$ (dove ν indica la frequenza di rotazione) si ha:

$$\varphi = \omega t = 2\pi\nu t$$

ma $t = l / v$ e pertanto $\varphi = 2\pi\nu l / v$, da cui si ottiene infine:

$$\nu = \frac{2\pi\nu l}{\varphi}$$

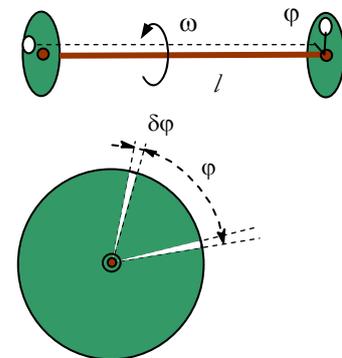
Conoscendo l'angolo tra le fenditure, la distanza tra i due dischi e la frequenza di rotazione si può pertanto determinare la velocità delle molecole.

La *velocità misurata* è soggetta ad una indeterminazione dovuta alla dimensione finita delle fenditure.

In effetti, supponiamo che una molecola passi radente al lato sinistro della prima fenditura. Essa potrà passare dalla seconda in qualunque posizione compresa tra il lato sinistro e quello destro. Nel primo caso il sistema avrà subito una rotazione φ , mentre nel secondo essa sarà pari a $\varphi_1 = \varphi + \delta\varphi$. Pertanto il sistema selezionerà le molecole con velocità

compresa tra $\nu = \frac{2\pi\nu l}{\varphi}$ e $\nu_1 = \frac{2\pi\nu l}{\varphi_1}$.

La dispersione nella misura della velocità risulta pertanto pari a:



La parte essenziale della apparecchiatura di Lammer con i due dischi sfasati

$$\delta v = v - v_1 = \frac{2\pi v l}{\varphi} - \frac{2\pi v l}{\varphi_1} = \frac{2\pi v l \delta\varphi}{\varphi \cdot (\varphi + \delta\varphi)}$$

3.5.5 L'ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO

Se tutte le molecole si muovessero alla stessa velocità, allora, fissati l'angolo tra le fenditure e la distanza tra i dischi, le molecole entrerebbero nel rivelatore solo per un ben definito valore della velocità di rotazione. In tal caso, raggiunta la velocità necessaria, il bersaglio si ricoprirebbe rapidamente di molecole, mentre in corrispondenza delle altre velocità, non ne arriverebbe nessuna. Ma i risultati sperimentali sono completamente diversi.

In primo luogo le molecole arrivano sul bersaglio in corrispondenza di velocità di rotazione variabili, e ciò significa che le molecole del vapore viaggiano a velocità diversificate. In secondo luogo si è trovato che occorrono tempi di esposizione diversi per ottenere strati di deposito identici, quando si opera a velocità angolari diverse; e ciò dimostra che nel fascio molecolare, la concentrazione di molecole lente e veloci non è la stessa.

La parte più difficile dell'esperimento consiste nel *contare* le molecole con una valore definito di velocità. Poiché per ottenere uno strato osservabile occorre un ben definito numero di molecole maggiore è il numero di molecole presenti nel fascio e minore è il tempo necessario ad ottenere uno strato visibile. Dunque si può affermare che il numero di molecole δN dotate di un valore di velocità compreso tra v e $v + \delta v$ sia proporzionale al tempo necessario a produrre uno strato osservabile.

Pertanto, in un dato esperimento, è possibile determinare al variare di v il numero relativo di molecole con velocità compresa tra v e $v + \delta v$, cioè $\frac{\delta N}{\delta v}$.

I risultati ottenuti con mercurio risultano in buon accordo con la distribuzione di Maxwell e sono stati ottenuti usando apparecchiature diverse con vapori di cadmio, potassio, tallio e bismuto.

3.6 Il libero cammino medio delle molecole

3.6.1 LE MOLECOLE SONO VELOCI, MA I PROCESSI DI DIFFUSIONE SONO LENTI

A prima vista sembra strano come la diffusione dei gas sia così lenta mentre la velocità delle molecole a temperatura ambiente sarebbe di centinaia di metri al secondo.

Per esempio la *diffusione di un odore* da un estremo ad un altro di una stanza può durare decine di secondi e non qualche centesimo di secondo come ci si aspetterebbe sulla base dei valori delle velocità molecolari che abbiamo trovato. Come mai quando lasciamo cadere una goccia di colorante in un bicchiere d'acqua non avviene un repentino rimescolamento e dobbiamo attendere diversi minuti per osservare la completa dissoluzione della goccia e la comparsa di uniformità di colorazione? Chi impedisce alle molecole di colorante di occupare in una frazione di secondo l'intero bicchiere?

Una obiezione del genere fu avanzata subito dopo che Clausius rese note le sue previsioni sui valori delle velocità molecolari e fu lo stesso Clausius a replicare introducendo il concetto di *libero cammino medio*.

La ragione della lentezza nei processi mescolamento risiede nel fatto che le molecole si urtano e, pertanto, *le loro traiettorie non sono mai linee rette, ma successioni molto intricate di spezzate*.

3.6.2 IL LIBERO CAMMINO MEDIO: COS'È, QUANTO VALE, DA COSA DIPENDE?

La lentezza dei processi di diffusione ci fa ipotizzare che, in condizioni normali, una molecola subisca molte collisioni al secondo e diventa interessante introdurre una nuova grandezza microscopica *il libero cammino medio* (solitamente indicato con λ) cioè la distanza che, mediamente, una molecola percorre prima di urtarne un'altra.

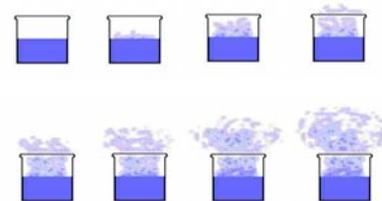
Il libero cammino medio dipende esclusivamente da due grandezze, la concentrazione molecolare e la cosiddetta *sezione d'urto efficace* che, in prima approssimazione, possiamo considerare come la superficie con cui la molecola si affaccia verso le altre molecole.

Le prime indagini di Clausius ipotizzavano che tutte le molecole si muovessero con il valore di velocità media determinabile attraverso l'equazione del gas perfetto (cioè con la velocità quadratica media) e sono state corrette da *Maxwell* che applicò invece alla sua determinazione la legge sulla distribuzione delle velocità molecolari; la relazione trovata da Maxwell è:

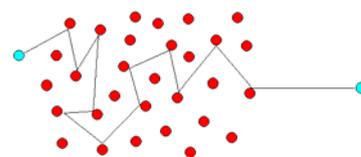
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n \sigma} \tag{III.3.9}$$

mentre in quella di Clausius al posto di $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ≈ 0.707 si aveva il coefficiente $\frac{3}{4} = 0.75$.

Per determinare il libero cammino medio sono disponibili diverse metodologie sperimentali basate sulla analisi dei processi di diffusione. Da esse si è trovato che alla pressione atmosferica il libero cammino medio di



il concetto di **libero cammino medio** spiega perché gli odori diffondono lentamente anche se le molecole si muovono rapidamente



il **libero cammino medio** è la distanza media tra due urti; il cammino macroscopico presenta irregolarità di percorso dovute ai continui cambiamenti di direzione



un gas è pari a circa $0.1 \text{ micron} = 10^{-7} \text{ m}$ mentre esso sale a 0.1 mm alla pressione di 1 mm di Hg , per arrivare a 100 m alla pressione di un milionesimo di millimetro di Hg.

Poiché la concentrazione molecolare alla pressione di atmosferica vale all'incirca $n \approx 10^{25} \text{ molecole/m}^3$ da questi dati possiamo trovare la *sezione d'urto efficace*:

$$\sigma \approx \frac{1}{n \lambda} \approx \frac{1}{10^{-7} \cdot 10^{25}} = 10^{-18} \text{ m}^2$$

Ma $\sigma = \pi d^2$ dove d indica il diametro molecolare, si ha:

$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \approx 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$$

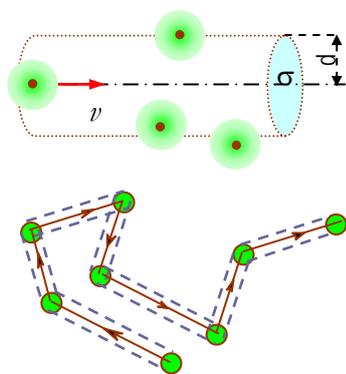
Con il simbolo \AA (Angström) = 10^{-10} m si indica una unità di misura frequentemente usata per le lunghezze in fisica atomica, nucleare e in ottica.

L'ordine di grandezza così determinato si accorda bene con altri valori ottenuti con altre metodologie indipendenti e costituisce un buon indicatore delle dimensioni molecolari.

3.6.3 UN MODELLO PER DETERMINARE IL LIBERO CAMMINO MEDIO

Tentiamo ora, attraverso l'uso di un modello estremamente semplificato degli urti tra le molecole, di calcolare *il numero di urti al secondo e il libero cammino medio cioè lo spazio medio percorso da una molecola tra un urto e l'altro*.

Supponiamo che le molecole si comportino come sfere perfettamente elastiche e che, per semplificare la trattazione, solo la molecola che si trova all'estremo sinistro sia in moto, mentre tutte le altre siano ferme. Si tratta del modello che ha consentito a Clausius di dare la prima stima del libero cammino medio.



il modello che permette di prevedere la dipendenza del libero cammino medio dalle dimensioni molecolari e dalla concentrazione

Durante l'urto tra due molecole i centri delle stesse risultano essere distanti di una quantità minore o uguale a d dove d indica il diametro molecolare. È pertanto conveniente assumere che la particella in moto abbia raggio $r = d$ mentre le molecole fisse sono assimilate a punti materiali.

Dopo ogni urto la direzione di marcia della molecola cambia e la traiettoria risulta essere una complicata linea spezzata, come nella figura qui a lato.

Sempre per ragioni di semplicità supponiamo che la traiettoria sia una linea retta come in Figura. Questa ipotesi non ha alcuna influenza sui calcoli relativi al numero di urti perché la forma della traiettoria non vi gioca alcun ruolo.

Durante il tempo Δt la molecola considerata percorre lo spazio $\Delta l = v \Delta t$ e, in questo periodo essa urta tutte le molecole i cui centri si trovano all'interno di un cilindro di raggio d e lunghezza $\Delta l = v \Delta t$. L'area della superficie di base del cilindro è detta *sezione d'urto*.

Se si indica con n la *concentrazione molecolare*, cioè il numero di molecole per unità di volume, il numero di molecole ΔN all'interno del cilindro vale: $\Delta N = n \sigma \Delta l = n \sigma v \Delta t$.

Il libero cammino medio sarà pari allo spazio teoricamente percorso in Δt , cioè Δl , diviso per il numero di urti ΔN che avvengono nel frattempo; si ha pertanto:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{\Delta N} = \frac{v \Delta t}{n \sigma v \Delta t} = \frac{1}{n \sigma}$$

Il calcolo che abbiamo svolto contiene molte approssimazioni a causa delle ipotesi artificiose avanzate. Tuttavia, una trattazione più rigorosa, che tenga conto del moto di tutte le molecole, porta a risultati che non differiscono per più del 30 o 40% dal valore trovato e ciò ci basta visto che eravamo interessati solo a determinare l'ordine di grandezza.

Determinazione del libero cammino medio dei protoni costituenti la fotosfera

Esercizio: Attraverso misure di natura ottica la densità della fotosfera risulta essere pari a $\rho = 2 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$.

Dopo aver determinato la pressione media con i dati dell'esercizio precedente si trovi la corrispondente concentrazione e la si utilizzi per calcolare il libero cammino medio.

⊗

In base alle considerazioni svolte nell'esercizio precedente si ha che:

$$p = \rho g h = 2 \times 10^{-4} \times 2.7 \times 10^2 \times 1.8 \times 10^5 \approx 10^4 \text{ Pa}$$

Dalla conoscenza della densità si può risalire alla concentrazione atomica; infatti, indicando con m_p la massa del protone:

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta N m_p}{\Delta V} = n m_p \text{ e pertanto}$$

$$n = \frac{\rho}{m_p} = \frac{2 \times 10^{-4}}{1.67 \times 10^{-27}} \approx 1.2 \times 10^{23} \text{ protoni/m}^3$$

A questo punto il libero cammino medio può essere stimato tramite la (III.3.9); se assumiamo per il protone un diametro di 10^{-10} m avremo:

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma} = \frac{1}{n \pi d^2} = \frac{1}{1.2 \times 10^{23} \times 3.14 \times 10^{-20}} \approx 2.6 \times 10^{-4} \text{ m}$$

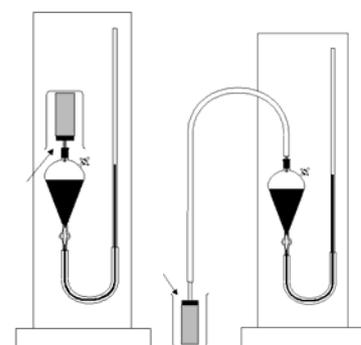
☺

3.6.4 LA DIFFUSIONE VINCE LA FORZA DI GRAVITÀ

La *diffusione* è il processo con cui tendono a livellarsi le concentrazioni di due sostanze che sono state mescolate. Si tratta di un fenomeno tipico sia per i gas, sia per i liquidi ed i solidi.

Un manometro ad acqua colorata viene collegato ad un vaso poroso contenente aria. Si copre il vaso con un becher di vetro e si immette in esso del gas di densità minore dell'aria (CH_4 oppure H_2). Dopo qualche istante si osserverà che la colonnina del manometro sale indicando un aumento di pressione nel vaso. Se si immette invece un gas più denso dell'aria accadrà il contrario e cioè si osserverà una diminuzione di pressione.

Cosa accade sul piano microscopico? In entrambi i casi i due gas tendono a diffondere l'uno nell'altro e il processo avviene nel verso di movimento delle molecole più veloci (nel primo caso il metano entra nel setto poroso e determina un aumento di pressione; nel secondo caso l'aria dif-



la diffusione tra gas diversi può creare differenze di pressione e sfidare la gravità

fonde verso l'anidride carbonica e determina una diminuzione di pressione.

Le molecole dei due gas, movendosi ed urtandosi caoticamente, vanno ad occupare lo spazio tra le molecole circostanti e ciò determina la penetrazione di un gas nell'altro. Il processo prosegue finché non si determina un livellamento nelle concentrazioni dei due tipi di molecole.

Per questa ragione l'atmosfera che circonda la terra (o almeno il suo strato inferiore, la troposfera) è costituita da una miscela omogenea di azoto, ossigeno, anidride carbonica con piccole percentuali di gas nobili e di vapore acqueo.

Se non ci fosse il fenomeno della diffusione il campo gravitazionale dividerebbe l'atmosfera a strati. Lo strato inferiore sarebbe costituito dai gas più pesanti: l'anidride carbonica, seguita dall'ossigeno, dall'azoto e poi dai gas nobili.

3.6.5 COSA REGOLA IL PROCESSO?

Poiché la velocità delle molecole aumenta con la temperatura, accade lo stesso per la velocità di *diffusione*. Tutti sanno che lo zucchero e il sale si sciolgono più rapidamente in acqua calda che non in quella fredda, e ciò è un'altra conferma dell'aumento nella velocità di diffusione al crescere della temperatura. Fenomeni simili si osservano anche per i gas e i solidi anche se, nel caso dei solidi, tali fenomeni sono molto più lenti.

I processi di *diffusione* sono di vario tipo: autodiffusione di un gas in se stesso dovuta a differenze di densità, processi di diffusione di due sostanze l'una nell'altra (come accade nelle soluzioni) e altri ancora.

Se investighiamo più a fondo il processo di diffusione vedremo che esso dipende da un coefficiente di diffusione tipico del materiale considerato (che a sua volta dipende dal libero cammino medio e dalla velocità molecolare media) e dal gradiente di densità, cioè dalla rapidità con cui cambia nello spazio la densità.

La determinazione del libero cammino medio dei diversi gas è stata effettuata nella seconda metà dell'800 da Loschmidt con apparecchiature in cui si misurava la diffusione di un gas in un altro e la conoscenza del libero cammino medio ha poi consentito in base alla (III.3.9) di mettere in relazione la dimensione molecolare e la concentrazione molecolare.

La misura dei liberi cammini delle molecole ha poi consentito di eseguire le prime stime del numero di Avogadro, delle dimensioni molecolari e delle concentrazioni molecolari.

3.6.6 COME MAXWELL RIASSUME NEL 1872 LE CONOSCENZE SULLE MOLECOLE

Questi, dunque, sono alcuni dei campi da cui vengono raccolti i dati della scienza delle molecole. Possiamo dividere i risultati più fondamentali in tre classi, secondo la completezza della nostra conoscenza su di essi.⁵

Alla prima classe appartengono le masse relative delle molecole dei diversi gas e la loro velocità in metri al secondo. Questi dati sono ottenuti dagli esperimenti sulla pressione e la densità dei gas e sono noti con un alto grado di precisione.

grandezze ben note



⁵ J. C. Maxwell, *molecole* relazione tenuta al congresso della British Association nel 1872. In C. De Marzo, Maxwell e la fisica classica, Laterza.

Nella seconda classe dobbiamo porre le dimensioni relative delle molecole dei diversi gas, la lunghezza dei loro cammini medi e il numero di urti in un secondo. Queste quantità sono dedotte dagli esperimenti sui tre tipi di diffusione. I loro valori acquisiti devono essere considerati come approssimazioni grossolane finché i metodi della sperimentazione non siano notevolmente migliorati.

Vi è un altro insieme di quantità che dobbiamo porre in una terza classe, poiché la nostra conoscenza di esse è né precisa, come per la prima classe, né approssimata, come nella seconda, ma ha ancora solo la natura di una probabile congettura. Queste sono: la massa assoluta di una molecola, il suo diametro assoluto e il numero di molecole in un centimetro cubo. Noi conosciamo le masse relative delle diverse molecole con grande precisione e conosciamo il loro diametro relativo approssimativamente. Da ciò possiamo dedurre le densità relative delle molecole stesse. Fin qui siamo su un terreno sicuro.

La grande resistenza dei liquidi alla compressione rende probabile che le loro molecole debbano essere tra loro all'incirca alla stessa distanza a cui due molecole della stessa sostanza in forma gassosa agiscono l'una sull'altra durante un urto. Questa congettura è stata sottoposta a verifica da Lorenz Meyer, che ha confrontato le densità di diversi liquidi con le densità relative calcolate delle molecole dei loro vapori, ed ha trovato una notevole corrispondenza tra esse.

Ora Loschmidt ha dedotto dalla teoria dinamica la seguente notevole proposizione: « *Il volume di un gas sta al volume totale delle molecole in esso contenute come il cammino medio di una molecola sta ad un ottavo del diametro della molecola* ».

Assumendo che il volume della sostanza, ridotta alla forma liquida, non è molto maggiore dei volumi delle molecole sommati, da questa proposizione otteniamo il diametro di una molecola. In questo modo Loschmidt, nel 1865, fece la prima stima del diametro di una molecola. Indipendentemente da lui e l'uno dall'altro, il sig. Stoney nel 1868 e Sir W. Thomson nel 1870 pubblicarono risultati analoghi; quelli di Thomson dedotti non solo in questo modo ma da considerazioni derivanti dallo spessore delle bolle di sapone e dalle proprietà elettriche dei metalli.

Secondo la tabella, che ho calcolato dai dati di Loschmidt, la dimensione delle molecole di idrogeno è tale che circa due milioni di esse in fila dovrebbero occupare un millimetro, e un milione di milioni di milioni di milioni di esse dovrebbero pesare tra quattro e cinque grammi.⁶

In un centimetro cubo di un qualunque gas in condizioni standard di temperatura e pressione ci sono circa diciannove milioni di milioni di milioni di molecole. Tutti questi numeri della terza classe sono — non ho bisogno di dirvelo — da considerarsi al presente delle congetture. Al fine di garantirci nel porre una certa fiducia in numeri ottenuti in questo modo, dovremmo confrontare tra loro un numero di dati indipendenti maggiore di quanti ne abbiamo ottenuti finora, e mostrare che conducono a risultati consistenti. [...]

3.6.7 LA SEPARAZIONE DELLE MISCELE ISOTOPICHE

Gli *isotopi* sono atomi di elementi che hanno lo stesso numero atomico e un diverso peso atomico; per questa ragione essi possiedono le stesse proprietà chimiche e non possono essere separati attraverso reazioni chimiche. L'unico modo per separarli si deve basare sulla diversità di proprietà fisiche.

Per esempio la diversità di massa molecolare, per quanto piccola, determina, alla luce della relazione che connette la temperatura alla velocità quadratica media, una diversità nelle velocità quadratiche medie di una miscela isotopica e a questa diversità vengono a corrispondere differenze nella velocità di diffusione.

Consideriamo un recipiente diviso a metà da un setto poroso. Nella metà di sinistra viene pompata una miscela costituita da due gas. Poiché la componente più leggera diffonde più rapidamente di quella pesante, in corrispondenza delle due uscite si ottengono due nuove miscele l'una ar-

⁶ $2 \times 10^6 \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}$ da cui $x = 0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$

grandezze congetturate



Maxwell



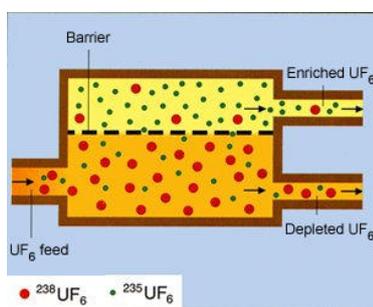
come si arriva alla stima del diametro molecolare

nazione

ricchita della componente più leggera e l'altra di quella più pesante. Facendo passare la miscela attraverso un gran numero di ambienti simili a quello descritto si ottiene la pressoché completa separazione dei due componenti.

L'uranio naturale consiste principalmente di due isotopi le cui masse stanno approssimativamente nel rapporto 235 : 238. L'isotopo più leggero costituisce lo 0.715 % mentre il più pesante il 99.28 % della massa totale. Il restante 0.005 % è formato da altri isotopi.

L'*uranio arricchito* è l'uranio in cui si è artificialmente aumentata la percentuale di U_{235} . Il processo di arricchimento è necessario per il funzionamento dei reattori nucleari (perché solo l'uranio 235 alimenta la reazione a catena) e per la realizzazione della *bomba atomica* serve addirittura uranio 235 praticamente puro. Nel primo caso l'arricchimento porta ad una percentuale del 3-4% mentre nel secondo si arriva sino al 90%.



la produzione dell'uranio arricchito necessario ai processi di fissione nucleare

L'uranio arricchito viene prodotto a partire da un gas (l'esafluoruro di uranio UF_6) che viene pompato attraverso una successione di centinaia o anche migliaia di camere di diffusione come quella descritta (a seconda del grado di arricchimento desiderato). Pertanto le apparecchiature per la separazione isotopica dell'uranio per diffusione sono enormi e molto costose.

L'uranio residuo dei processi di arricchimento e quello provenienti dal ricambio del combustibile nucleare dei reattori in cui è presente una percentuale di isotopo 235 inferiore allo 0.3 % è detto *uranio impoverito* e, trattandosi di materiale molto denso e duro con un livello di radioattività non molto elevato ⁷ si è, inopinatamente incominciato ad utilizzarlo sia per scopi militari (corazze di navi e carri armati, ogive di proiettili) sia per usi civili.

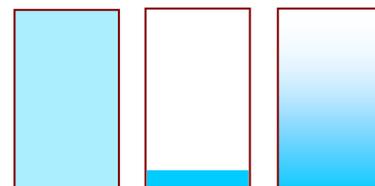
⁷ Il suo tempo di dimezzamento ha lo stesso ordine di grandezza dell'età della terra e cioè 4 miliardi di anni.

3.7 La distribuzione delle molecole in presenza di un campo di forza

3.7.1 LA PRESENZA DI UN CAMPO DI FORZE RENDE VARIABILE LA CONCENTRAZIONE

In questo paragrafo ci proponiamo di discutere il comportamento delle molecole di un gas in presenza di un campo di forze e, per semplicità, oltre che per l'interesse pratico, sceglieremo il caso della atmosfera terrestre.

In assenza di un campo di forze che agisce sulle molecole costituenti il gas esse, nel corso del tempo, si distribuirebbero nel recipiente in maniera uniforme e la concentrazione molecolare n sarebbe la stessa in tutti i punti del recipiente. Di conseguenza, anche la densità $\rho = m_0 n$ e la pressione $p = k n T$ avrebbero lo stesso valore in tutti i punti come indicato in figura.



un equilibrio tra la uniformità dovuta ai moti molecolari e la spinta verso il basso dovuta al campo gravitazionale

Al contrario, se ci fosse il solo campo gravitazionale, e non esistesse l'agitazione termica, le molecole sarebbero sospinte contro il fondo del recipiente e si disporrebbero secondo la configurazione di energia potenziale minima nel rispetto del principio generale dell'equilibrio secondo cui: *qualunque sistema di particelle tende a portarsi nella configurazione di energia potenziale minima.*

Il movimento termico delle molecole tende a disporle il più disordinatamente possibile in modo che esse riempiano in maniera uniforme tutto lo spazio disponibile. Al contrario, un campo di forze tende a portare il maggior ordine possibile nella distribuzione delle molecole in modo che esse vadano ad occupare la posizione di minima energia potenziale.

Essendo influenzata da entrambi i fattori, la collocazione del gas nel recipiente tende ad occuparlo tutto, ma la concentrazione che risulta è variabile. Si avrà una concentrazione più alta nei punti a bassa energia potenziale ed una concentrazione più bassa nei punti a maggiore energia potenziale: la *concentrazione in presenza di un campo di forze* risulta variabile.

3.7.2 IL CASO DELLA ATMOSFERA TERRESTRE

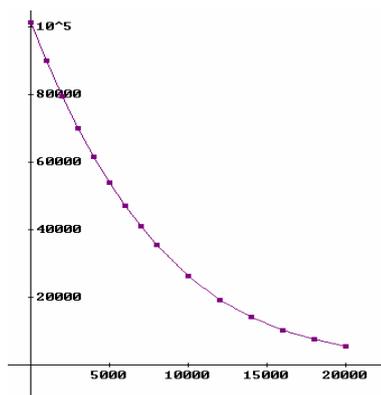
Consideriamo, per esempio, i *cambiamenti nella concentrazione molecolare della atmosfera terrestre* (che è poi anche quella degli altri pianeti). I dati sperimentali indicano che, sia la pressione atmosferica, sia la densità dell'aria diminuiscono al crescere della altezza (tabella III.3.1).

Come si vede dalla tabella al variare della quota cambiano sensibilmente sia la pressione sia la densità. La quarta colonna indica anche una sensibile variazione di temperatura connessa ai complessi movimenti di tipo convettivo e ai fenomeni di assorbimento e riemissione della radiazione solare da parte della crosta terrestre. I valori si arrestano intorno alla quota di 20 km perché la atmosfera diventa ormai estremamente rarefatta. Nel modello che ci proponiamo di applicare noi utilizzeremo invece la semplificazione di una atmosfera isoterma.

Dalla rappresentazione grafica dei dati di pressione in funzione della quota si osserva che *l'andamento è, in prima approssimazione, di tipo esponenziale.*

altezza m	pressione Pa	densità kg/m ³	temperatura ° C
0	101'325	1.2250	15.0
1'000	89'874	1.1117	8.5
2'000	79'495	1.0065	2.0
3'000	70'108	0.90913	-4.5
4'000	61'640	0.81914	-11.0
5'000	54'020	0.73612	-17.5
6'000	47'181	0.65970	-24.0
7'000	41'061	0.58950	-30.5
8'000	35'600	0.52717	-37.0
10'000	26'436	0.41271	-50.0
12'000	19'330	0.31083	-56.5
14'000	14'102	0.22675	-56.5
16'000	10'287	0.16542	-56.5
18'000	7'504.8	0.12068	-56.5
20'000	5'474.9	0.08804	-56.5

Tabella III.3.2



andamento della pressione atmosferica in funzione della quota

La legge che fornisce l'andamento della pressione con la quota è nota come *equazione di Maxwell e Boltzmann* e può essere dedotta applicando considerazioni di natura statistica.

Se si indica con U l'energia potenziale alla quota considerata e con n_0 la concentrazione molecolare riferita alla quota del riferimento per il calcolo di U (per questo tipo di calcoli è conveniente prendere il livello 0 alla superficie del pianeta) si ottiene la relazione:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} \tag{III.3.10}$$

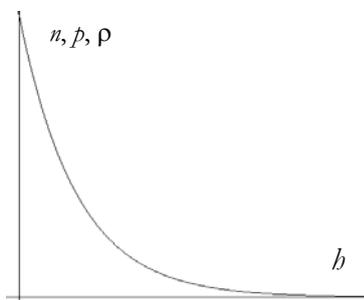
e per densità e pressione:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{U}{kT}} \quad p = p_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

3.7.3 LA SEMPLIFICAZIONE VALIDA PER PICCOLI DISLIVELLI

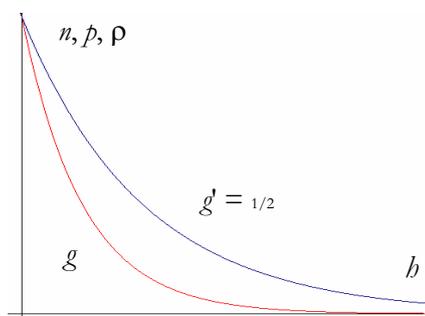
Nel caso particolare in cui si considerino quote piccole rispetto al raggio del pianeta è possibile considerare la espressione semplificata della energia potenziale $U = m_0 g b$ dove m_0 è la massa della molecola, g è l'accelerazione di gravità e b è l'altezza dalla superficie del pianeta. Sotto questa ipotesi la relazione per la concentrazione diventa:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g b}{kT}} \tag{III.3.11}$$



In figura viene illustrato il diagramma di tale funzione che si chiama *distribuzione barometrica*. Il diagramma della densità ha un andamento analogo che ben si accorda con i dati sperimentali di rilevamento della densità dell'aria con la quota.

Vale la pena di discutere gli effetti di g e di T sul diagramma. Esse agiscono come dei fattori di scala sull'asse delle ascisse. Se g diminuisce la curva risulta più stirata verso destra e la stessa cosa accade se T (che sta al denominatore) aumenta.



La *distribuzione barometrica* è la causa della mancanza di atmosfera sulla Luna o del carattere estremamente rarefatto di quella di Marte. Questi due corpi celesti hanno un campo gravitazionale piuttosto basso (dovuto alla loro massa ridotta): la gravità lunare è circa 1/6 di quella terrestre e quella di Marte è lo 0.38 di quella terrestre.

Pertanto ne risulta una maggiore probabilità che le molecole vadano, a parità di altre condizioni, ad alta quota dove è minore la attrazione gravitazionale. In questa situazione la velocità termica può risultare maggiore della velocità di fuga per quella quota e pertanto la molecola può disperdersi nello spazio cosmico.

La distribuzione barometrica è stata utilizzata da *Perrin* per la determinazione del numero di Avogadro come si vedrà nel capitolo III.6.

3.8 Deduzione della legge di Maxwell per la distribuzione delle velocità

L'argomento del prossimo paragrafo (la *deduzione della legge di Maxwell per le velocità molecolari*) è assolutamente opzionale e si rivolge a quegli studenti di liceo scientifico che, possedendo conoscenze essenziali di analisi matematica e di statistica, vogliono vedere un esempio, sufficientemente complesso e generale, di utilizzo della matematica nella costruzione delle leggi della fisica teorica.



3.8.1 RICHIAMI DI MATEMATICA

Per poter seguire agevolmente le argomentazioni che seguono bisogna tener presente i seguenti *elementi di analisi matematica*:

- integrali indefiniti

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln|x| + \text{cost}$$

- differenziali

$$d(f \cdot g) = df \cdot g + f \cdot dg$$

Si tratta di una immediata conseguenza della derivata del prodotto

- derivate parziali

quando si opera con una funzione di più variabili $z = f(x, y)$, con il

simbolo $\frac{\partial f}{\partial x}$ che si legge *derivata parziale di f rispetto alla variabile x* si intende la derivata calcolata assumendo x variabile e y costante.

- Integrale di Poisson

Si tratta dell'integrale non calcolabile per via elementare che si utilizza per normalizzare la distribuzione gaussiana ampiamente utilizzata in statistica ed in teoria degli errori. Il metodo di calcolo proposto sorvola su aspetti rilevanti per un matematico ed è da considerare puramente *euristico*.⁸

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{III.3.12})$$

$$\text{Infatti: } \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha y^2) dy \text{ visto che negli integrali de-}$$

finiti la variabile di integrazione è muta; moltiplicando le due espressioni avremo:

$$I^2(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha y^2) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha(x^2 + y^2)] dx dy$$

Si effettua ora un cambio di variabili da coordinate cartesiane a polari: il piano cartesiano è descritto dalla variazione di r da 0 a $+\infty$

⁸ Come piace ai fisici

mentre l'anomalia θ varia da 0 a 2π . L'elemento di superficie $d\sigma = dx dy$ viene sostituito da una porzione di corona circolare di raggi r e $r + dr$ e angolo $d\theta$ e si ha: $d\sigma = rd\theta dr$. Inoltre $x^2+y^2 = r^2$ e pertanto si ha:

$$I^2(\alpha) = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \exp[-\alpha r^2] r d\theta dr = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} \exp[-\alpha r^2] r dr$$

L'integrale più interno si calcola immediatamente, infatti:

$$\int r \exp(-\alpha r^2) dr = -\frac{1}{2\alpha} \int \exp(-\alpha r^2) d(-\alpha r^2) = -\frac{1}{2\alpha} \exp(-\alpha r^2) \text{ e dunque:}$$

$$\int_0^{+\infty} \exp[-\alpha r^2] r dr = -\frac{1}{2\alpha} \exp(-\alpha r^2) \Big|_0^{+\infty} = \frac{1}{2\alpha}$$

Tornando all'integrale doppio si ottiene:

$$I^2(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} \exp[-\alpha r^2] r dr = \int_0^{2\pi} d\theta \frac{1}{2\alpha} = \frac{\pi}{\alpha}$$

☺

□ Integrale di Maxwell

Si tratta dell'integrale necessario a normalizzare la distribuzione maxwelliana delle velocità:

$$I_1(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \tag{III.3.13}$$

Basta differenziare $I(\alpha)$ assumendo α come variabile e x come parametro e si ha:

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \right)' = (\sqrt{\pi} \alpha^{-1/2})' \text{ da cui}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} -x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

☺

3.8.2 IMPOSTAZIONE DEL PROBLEMA

In un gas in equilibrio termodinamico le diverse molecole possiedono velocità differenti sia in modulo sia nelle singole componenti, tali velocità cambiano continuamente per effetto degli urti tra le molecole e con le pareti così come cambiano le posizioni di ogni singola molecola.

In base al *principio del massimo disordine* non devono esistere direzioni di moto privilegiate e ciò significa che la densità di probabilità deve dipendere solo dal modulo della velocità.

Se indichiamo genericamente con dN_v il numero di molecole con velocità comprese tra v e $v + dv$ e con $f(v)$ la densità di probabilità che dobbiamo determinare sarà dunque:

$\frac{dN_v}{N} = f(v) dv$ dove dv è il generico *elemento di volume nello spazio delle velocità* e, per via della isotropia delle velocità, esso sarà il volume di una crosta sferica di raggi v e $v + dv$. Dunque la probabilità elementare che una molecola abbia velocità compresa tra v e $v + dv$ vale:

$$dp_v = \frac{dN_v}{N} = f(v) 4\pi v^2 dv$$

Ma allora la funzione densità di Maxwell $F(v)$ in grado di fornirci il numero di molecole con velocità compresa nell'intervallo di ampiezza dv è

$$F(v) = N 4\pi v^2 f(v) \quad (III.3.14)$$

Se indichiamo con $\varphi(v_x)$ la densità di probabilità per cui

$$dp(v_x) = \varphi(v_x) dv_x \quad (\text{e analogamente per le altre due direzioni})$$

potremo affermare che queste tre probabilità elementari corrispondano ad eventi indipendenti e dunque che:

$$dp(v_x, v_y, v_z) = dp(v_x) \cdot dp(v_y) \cdot dp(v_z) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

per le considerazioni svolte all'inizio sarà dunque:

$$f(v) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z)$$

Per trovare la dipendenza di φ dalle velocità conviene passare ai logaritmi e poi differenziare (rispetto ad una delle componenti)

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z)$$

$$\frac{f(v)}{f(v)} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \quad (III.3.15)$$

Ma poiché $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v} \quad \text{si ottiene dalla (III.3.15)}$$

$$\frac{f(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x} \quad (III.3.16)$$

Scegliendo le variabili y o z avremmo ottenuto la stessa relazione e ciò ci porta ad affermare che la (III.3.16) è costante (indichiamola con β).

Si ha pertanto che $\frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} = v_x \beta$ e integrando rispetto a v_x

$$\ln[\varphi(v_x)] = \frac{1}{2} \beta v_x^2 + \ln A \quad \text{ovvero:} \quad (10)$$

$$\varphi(v_x) = A \exp(\frac{1}{2} \beta v_x^2)$$

⁹ La scelta se includere o no la costante N nel conto è solo una questione di gusti. Se la si include si lavora in molecole e la curva avrà area N se non la si include si lavora in probabilità e la curva avrà area 1. N.B. attenzione a non confondere la densità $F(v)$ con la funzione di ripartizione che è il suo integrale definito anche se solitamente in statistica si indica con la maiuscola proprio la funzione di ripartizione.

¹⁰ La scelta di indicare la costante arbitraria come logaritmo serve solo a velocizzare il conto (non si perde di generalità perché il logaritmo ha come codominio \mathbb{R}).

analogamente:

$$\varphi(v_y) = A \exp(1/2\beta v_y^2) \quad \varphi(v_z) = A \exp(1/2\beta v_z^2)$$

e dunque:

$$f(v) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) = A^3 \exp(1/2\beta v^2)$$

Poiché $f(v)$ rappresenta una densità di probabilità definita in $0, +\infty$ essa dovrà essere decrescente e dunque la costante β sarà un numero negativo che indicheremo con $-\alpha$ esplicitandone il segno:

$$f(v) = A^3 \exp(-1/2\alpha v^2)$$

La costante A viene determinata dalla condizione di normalizzazione delle densità di probabilità sfruttando l'integrale di Poisson

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = A \sqrt{\frac{\pi}{1/2\alpha}} = 1$$

$$\text{da cui } A = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

abbiamo finalmente trovato la densità $f(v)$:

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(-1/2\alpha v^2) \tag{III.3.17}$$

Rimane da calcolare la costante α e a questo scopo basta tenere presente che, nel dedurre l'equazione di Joule e Clausius per il gas perfetto è stato indirettamente calcolato il valore di

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \tag{III.3.18}$$

$$\text{Ma, per definizione: } \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \varphi(v_x) dv_x = A \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \exp(-1/2\alpha v_x^2) dv_x =$$

$$\frac{1}{2} A \sqrt{\frac{8\pi}{\alpha^3}} = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \sqrt{\frac{8\pi}{4\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}$$

$$\text{e dunque } \alpha = \frac{m}{k_B T}$$

Se sostituiamo le costanti trovate abbiamo la densità $f(v)$

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(-1/2\alpha v^2) = \left(\frac{1}{2\pi \langle v_x^2 \rangle}\right)^{3/2} \exp(-1/2 v^2 / \langle v_x^2 \rangle)$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right) \tag{III.3.19}$$

Dalla relazione trovata attraverso la (III.3.14) si trova infine la distribuzione di Maxwell:

$$F(v) = 4\pi v^2 N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right) \tag{III.3.20}$$

3.8.3 INDICI DI TENDENZA CENTRALE

Da questa funzione è possibile arrivare agli *indici di tendenza centrale* e cioè sia al valor medio che al valore modale.

Il valor medio $\langle v \rangle$ è dato dall'integrale:

$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v F(v) dv$ si ottiene un integrale contenente $v^3 \exp(-v^2)$ che si integra agevolmente per parti.

Così facendo si trova:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (\text{III.3.21})$$

$$\text{La } v_{\text{qm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 \langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (\text{III.3.22})$$

Il *valore modale* v_M può essere calcolato derivando la funzione $F(v)$ e cercandone i punti critici.

$$F'(v) = \text{cost} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \left(2v - \frac{mv^3}{k_B T}\right)$$

La derivata si annulla per $v = 0$, per $v \rightarrow \infty$ e per $v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ che rappresenta il valore modale.

$$v_M = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\text{III.3.23})$$

I tre valori caratteristici di velocità risultano dunque strettamente correlati:

$$v_M : \langle v \rangle : v_{\text{qm}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} \approx 1 : 1.13 : 1.22 \quad (\text{III.3.24})$$

Se nella (III.3.20) si sostituisce il valore modale dato dalla (III.3.23), la espressione si semplifica notevolmente e ciò consente di scrivere la funzione riportata nella prima parte del capitolo in funzione della velocità u espressa come rapporto di v con v_M .

Concludiamo osservando che se si sostituisce il valore modale nella distribuzione si trova che:

$$F(v_M) \propto \sqrt{\frac{m}{T}} \quad (\text{III.3.25})$$

3.9 Quesiti di fine capitolo

1. Cosa significa etimologicamente atomo? Perché gli atomi non sono atomi? ¹¹
2. Spiega la differenza tra una concezione atomistica e una organismica della scienza
3. A quale stadio siamo oggi con l'atomismo? Chi sono gli atomi di oggi? ¹²
4. Riassumi in 10 righe il brano di Schrodinger dedicato all'origine della scienza nella civiltà greca. Precisa il periodo esaminato.
5. Riassumi in 10 righe le idee di Democrito sugli atomi. Precisa il periodo esaminato.
6. Cosa sostiene Gassendi a proposito delle molecole? Precisa il periodo esaminato.
7. Confronta il brano di Perrin sull'atomismo (*spiegare il visibile complicato per mezzo dell'invisibile semplice*) con la metafora di Feynman sulla scienza e la *partita a scacchi* di cui si tratta nel capitolo sulla simmetria.
8. Riassumi il rapporto tra modelli applicati a nuovi campi di indagine, nuove leggi, dinamica della scoperta scientifica aiutandoti con uno schema di flusso come quello presente sul testo.
9. Come ci si comporta in fisica quando lo schema riduzionista non funziona? ¹³
10. Perché è sbagliato assimilare il protone ad una particella elementare mentre è corretto farlo per l'elettrone? ¹⁴
11. Clausius presenta il suo modello cinetico-molecolare - Ricerca di falso: 1) Clausius riprende e approfondisce il modello di Bernoulli. 2) Nel suo modello sostiene che in un solido le molecole vibrano le une rispetto alle altre o al proprio interno intorno a posizioni di equilibrio 3) Nei liquidi le molecole hanno moti oscillatori, rotatori e traslatori 4) Nei liquidi le molecole possono separarsi in maniera sensibile. ¹⁵
12. Evidenze sperimentali della evaporazione – ricerca di falso: 1) un liquido esposto all'aria evapora sempre e la sua temperatura diminuisce 2) Se dall'ambiente sovrastante il liquido viene ventilato, il liquido evapora completamente 3) il processo di evaporazione avviene più rapidamente ma esiste un valore di temperatura, detto *temperatura critica*, al di sotto del quale cessa 4) si chiama tensione di

¹¹ Atomo significa che non si taglia; gli atomi non sono tali perché hanno una struttura interna.

¹² Si è scoperto che gli atomi hanno struttura e dunque non sono atomi. Gli atomi di oggi sono i costituenti elementari della materia e cioè i leptoni e i quark.

¹³ Si ammette la non validità delle leggi in quel contesto e ci si mette alla ricerca di nuove leggi.

¹⁴ L'elettrone, il più comune dei leptoni, è una particella elementare; invece il protone ha struttura ed è composto da tre quark.

¹⁵ E' falsa la 4; le molecole sono pressoché a contatto diretto.

vapore il valore della pressione esercitata dal vapore sul liquido in corrispondenza del quale l'evaporazione cessa.¹⁶

13. Spiegare cosa accade entro un liquido sottoposto ad una pressione esterna p man mano che la sua temperatura cresce finché si raggiunge la temperatura t tale che $p =$ tensione di vapore alla temperatura t .¹⁷
14. Perché il vetro appannato di una automobile si pulisce anche con un getto di aria fredda aspirata dall'esterno?¹⁸
15. Come mai un liquido può evaporare anche a temperature basse? Cosa accade mentre evapora?¹⁹
16. Un liquido messo in una stanza con le finestre chiuse ha smesso di evaporare. Cosa si può fare per far riprendere l'evaporazione? (2 cose).²⁰
17. Dare la definizione di tensione di vapore, precisare da cosa dipende e disegnare l'andamento della tensione di vapore dell'acqua al variare della temperatura. Perché questa curva influenza la temperatura di ebollizione? Cosa si intende con umidità relativa?²¹

¹⁶ E' falsa la 3; per l'evaporazione non esiste alcuna temperatura critica nel senso detto.

¹⁷ Entro il liquido si formano (in particolare a contatto con il recipiente che si trova a temperatura più alta del liquido) delle piccole bolle di vapore che però non riescono ad espandersi perché sono schiacciate dalla pressione esercitata da p . Le bolle hanno una pressione interna pari alla tensione di vapore a quella temperatura $p' < p$. Al crescere di t cresce anche p' finché $p'=p$; a quel punto le bolle si possono espandere, salgono in superficie e il liquido bolle, cioè evapora in tutto il suo volume.

¹⁸ L'aria esterna ha una pressione del vapore inferiore a quella del vapor saturo che si ha nell'abitacolo (per la respirazione, abiti bagnati, ...). Pertanto il getto a contatto con l'acqua presente sul vetro la fa evaporare e si riporta via il vapore.

¹⁹ In un liquido sono presenti molecole con velocità diverse (l'energia media è proporzionale alla temperatura). Pertanto le molecole più veloci sono in grado di vincere le forze di coesione e lasciano il liquido. Ciò determina una diminuzione di energia totale del liquido (che si raffredda). Ma altre molecole avranno nuovamente energia elevata e saranno in grado di evaporare. Ciò che blocca il processo è solo il ritorno di molecole dal vapore al liquido.

²⁰ O si apre la finestra facendo così diminuire la pressione del vapore o si alza la temperatura facendo alzare la tensione di vapore. In entrambi i casi la evaporazione riprende e prosegue finché la pressione di vapore non ridiventa uguale alla tensione di vapore

²¹ a) Si chiama tensione di vapore di un sistema liquido gas ad una certa temperatura il valore della pressione del vapore sulla superficie del liquido in corrispondenza del quale cessa il fenomeno della evaporazione (detta anche pressione del vapor saturo).

b) La tensione di vapore dipende solo dalla sostanza e dalla temperatura; non dipende invece dalla superficie esposta o dalla quantità di sostanza considerata. Se si riporta sulle ordinate la tensione di vapore e sulle ascisse la temperatura la curva ha un andamento rapidamente crescente di tipo simil parabolico

c) Il fenomeno della ebollizione si verifica quando in un liquido la evaporazione interessa tutta la massa e non solo la superficie. Perché ciò avvenga bisogna che le bolle di vapore che si formano nel liquido e che si trovano alla tensione di vapore di quella temperatura abbiano una pressione interna maggiore o eguale alla pressione che si esercita sul liquido dalla superficie in modo di potersi espandere e salire in superficie. Pertanto per far bollire un liquido bisogna portarlo a quella temperatura per la quale la tensione di vapore è pari alla pressione esercitata sul liquido (solitamente quella atmosferica)

18. Perché le vetrate di un'aula con le finestre a nord in inverno tendono ad appannarsi? ²²
19. Perché una umidità relativa prossima al 100% determina malessere e spossatezza? ²³
20. Alla luce della teoria cinetica dei gas e della legge di distribuzione maxwelliana delle velocità spiegare i seguenti elementi: a) in cosa consiste l'evaporazione b) perché un liquido esposto all'aria evapora c) come mai dopo un certo tempo, visto che nel liquido sono rimaste solo le molecole più lente, l'evaporazione non cessa e il liquido a furia di raffreddarsi non solidifica d) perché il fenomeno si arresta se si copre il recipiente e quando ciò avviene e) perché se si riscalda un liquido coperto il fenomeno della evaporazione riprende. ²⁴
21. La teoria cinetica come spiega l'evaporazione e come mai se si asporta il vapore il processo non si interrompe?
22. Perché e come la evaporazione è influenzata dalla temperatura e dalla superficie libera del liquido?
23. Con riferimento alla evaporazione perché si parla di situazione di equilibrio dinamico?

d) Per umidità relativa percentuale si intende il rapporto tra la pressione del vapore e la corrispondente tensione di vapore a quella temperatura. Quando l'umidità è del 100% il vapore è saturo e l'evaporazione cessa. Per questa ragione il sudore non evapora e si ha la sensazione di afa per il mancato raffreddamento dovuto alla mancata evaporazione.

²² Il vapore non saturo presente in aula, a contatto con la parete fredda diviene saturo (la tensione di vapore scende con la temperatura) e pertanto si ha una parziale condensazione del vapore.

²³ Perché risulta lenta o assente la evaporazione ed è per evaporazione del sudore e del liquido nei polmoni che avviene la termoregolazione corporea. Il corpo non riesce a raffreddarsi.

²⁴ a) L'evaporazione corrisponde ad una situazione di squilibrio alla superficie di separazione tra liquido e vapore: nel moto disordinato che caratterizza l'agitazione termica delle due fasi il numero di molecole che passano dalla fase liquida a quella di vapore è maggiore del numero di quelle che compiono il passaggio inverso. Le molecole per entrare ed uscire devono superare la barriera superficiale del liquido (tensione superficiale)

b) Un liquido esposto all'aria evapora perché le molecole più veloci del liquido hanno energia cinetica sufficiente a superare la barriera di energia potenziale costituita dalla superficie ed una volta uscite hanno a disposizione uno spazio potenzialmente immenso ed è dunque raro che rientrino.

c) Perché l'ambiente, a contatto con il liquido tramite il recipiente e la superficie, tende a ripristinare l'equilibrio termico tra i due e dunque nel liquido si riformano continuamente molecole veloci

d) Se si copre il liquido con un recipiente le molecole passate allo stato di vapore non sfuggono più e prima o poi si stabilisce un equilibrio dinamico tra quelle che escono e quelle che rientrano.

e) Se si scalda il liquido nuove molecole veloci creano uno squilibrio a favore della evaporazione e l'equilibrio si ristabilisce ad una pressione del vapore più alta (la tensione di vapore cresce al crescere della temperatura)

24. Con un ragionamento di natura qualitativa si spieghi perché la pressione esercitata da una sferetta che si muove disordinatamente in una scatola è proporzionale al quadrato della sua velocità.²⁵
25. Enuncia le 5 ipotesi che caratterizzano il modello cinetico molecolare di gas perfetto e contestualmente spiega quali elementi li corroborino.²⁶
26. Enuncia i passi principali che portano a dedurre l'equazione
- $$pV = \frac{2}{3} N \overline{\epsilon}_k$$
27. Visto che anche la parete risulta fatta di molecole come si giustifica l'ipotesi che la molecola rimbalzi contro la parete come se questa fosse di massa infinita?²⁷
28. Nella equazione $pV = \frac{2}{3} N \overline{\epsilon}_k$ da dove viene il 3?²⁸
29. Visto che la forza d'urto è impulsiva come mai la pressione non risulta fluttuante?²⁹
30. Come si arriva ad affermare che $\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} \frac{n_m}{N} RT$?
31. Illustrare e spiegare le relazioni $\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} k_B T$ e $k_B = \frac{R}{N}$ fornendo anche i valori numerici delle costanti coinvolte.
32. Che differenza c'è tra RT e $k_B T$?³⁰

²⁵ La pressione è determinata dall'effetto medio di ogni urto il quale dipende singolarmente dalla variazione di quantità di moto (proporzionale alla velocità); ma quanto più elevata è la velocità tanto più frequentemente la molecola urta la parete. Di qui la dipendenza dal quadrato della velocità.

²⁶ a) ogni massa gassosa è costituita da un numero molto elevato di particelle identiche per una stessa specie chimica: conoscenze chimiche e numero di Avogadro

b) le particelle si comportano come sfere rigide ed elastiche di dimensioni trascurabili: dalla applicazione della ipotesi si ricava la legge dei gas; le dimensioni lineari delle molecole sono inferiori di almeno un ordine di grandezza alla dimensione disponibile ricavabile dalla densità dei gas

c) ipotesi del disordine sia per quanto riguarda la direzione del moto sia per quanto riguarda la distribuzione delle velocità: non esistenza di direzioni privilegiate in un gas in equilibrio, conferme sperimentali della distribuzione di Maxwell

d) si trascurano le forze di interazione tra le molecole per cui si suppone che tra un urto e l'altro si muovano di moto rettilineo uniforme; conoscenze sulle caratteristiche delle forze elettriche di interazione che diminuiscono molto rapidamente con la distanza

e) gli urti con le pareti sono di tipo perfettamente elastico e pertanto non si ha, in media, cessione di energia alle pareti: un gas in equilibrio con il recipiente non cede né acquista energia (temperatura)

²⁷ Si veda la discussione sui limiti del modello nel testo.

²⁸ Quando si passa da $\langle v_x^2 \rangle$ a $\langle v^2 \rangle$ e si applica il teorema di Pitagora sulle tre direzioni con $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ mentre $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ per l'isotropia dello spazio e il principio del massimo disordine

²⁹ A causa del valore molto elevato di N che fa sì che in ogni intervallo piccolo a piacere ci sia un numero elevato di urti.

³⁰ La prima ha l'ordine di grandezza dell'energia di una mole la seconda quella di una molecola. Il valore esatto contiene un coefficiente moltiplicativo che dipende dalle caratteristiche delle molecole e dallo stato di aggregazione.

33. Si diano i valori con almeno 3 cifre significative e le unità di R , \mathcal{N}_A e k_B , si scriva la relazione che connette le tre unità e si dica che differenza c'è tra $3/2 RT$ e $3/2 k_B T$ ³¹
34. In un locale a forma di parallelepipedo di lati $a = 5.45$ m, $b = 8.55$ m, $h = 3.40$ m si trova dell'aria (molecola biatomica e peso molecolare medio $\mu = 29.3$) alla pressione $p = 1.00$ atm e alla temperatura $t = 37.9$ °C. a) determinare il numero n di moli b) determinare il numero N di molecole c) calcolare la energia cinetica media \mathcal{E}_k di una molecola d) calcolare l'energia interna del gas nella stanza e) quanto vale la velocità molecolare media ? f) calcolare quanta energia bisogna fornire se la temperatura aumenta di 30°C senza che sfuggano molecole ³²
35. Un gas è composto da una miscela di due gas perfetti in equilibrio con masse molecolari μ_1 e μ_2 diverse e con quantità n_1 e n_2 date. Indicata con T la temperatura della miscela e con m_u l'unità di massa atomica si indichi (precisando la modalità di deduzione): 1) Da cosa dipende la velocità quadratica media del primo gas v_{1qm} 2) Quanto vale il rapporto v_{1qm} / v_{2qm} 3) Come v_{qm} di un singolo gas dipenda dalla pressione e dalla densità. ³³

$$^{31} R = 8.316 \text{ Joule}/(\text{mole Kelvin}) \quad \mathcal{N}_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mole} \quad k_B = 1.381 \cdot 10^{23} \text{ Joule/Kelvin}$$

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$$

Si tratta di una relazione importante perché essendo il numero di Avogadro il ponte tra il mondo microscopico e quello macroscopico ci dice che k_B ci fornisce sul piano microscopico le stesse informazioni che ci dà R su quello macroscopico.

Così $3/2 RT$ è l'energia interna di una mole di gas mentre $3/2 k_B T$ ci dà l'energia interna di una molecola di gas perfetto monoatomico

³² a) Poiché non è richiesto il calcolo separato del volume il conto va eseguito in una sola passata; dalla equazione dei gas perfetti si ha: $n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.000 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot 5.45 \cdot 8.55 \cdot 3.40}{8.314 \cdot (37.9 + 273.15)} = 6.21 \cdot 10^3$ moli

b) $N = n \mathcal{N}_A = 6.21 \cdot 10^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 3.74 \cdot 10^{27}$ molecole

c) Poiché si tratta di una molecola biatomica la energia cinetica è dovuta ad una componente traslazionale ($3/2 kT$) e ad una componente rotazionale (kT) la cui somma fa $\mathcal{E}_k = \frac{5}{2} k_B T = \frac{5}{2} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 311 = 1.07 \cdot 10^{-20}$ J

d) Poiché si tratta di un gas l'energia interna ha solo origine cinetica e pertanto $U = N \mathcal{E}_k = 3.74 \cdot 10^{27} \cdot 1.07 \cdot 10^{-20} = 4.00 \cdot 10^7$ J

e) La velocità molecolare media è legata solo alla componente traslazionale e si ha pertanto $\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m' v^2$ dove m' è la massa (in kg) di una molecola che si trova divi-

dendo la massa dell'intero gas per il numero di molecole. Si ha pertanto $m' = \frac{\mu n}{N} = \frac{29.3 \cdot 6.21 \cdot 10^3}{3.74 \cdot 10^{27}} = 4.87 \cdot 10^{-23}$ g = $4.87 \cdot 10^{-26}$ kg. Mentre $v = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m'}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 311}{4.87 \cdot 10^{-26}}} = 514$ m/s

³³ 1) dalla temperatura e dalla massa molecolare infatti $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ con $m = \mu_1 m_u$

36. Cos'è il *numero di Loschmidt*? Quanto vale e in che relazione è con il numero di Avogadro?
37. L'unità di misura della quantità di sostanza è la *mole*. Spiegare questa affermazione.³⁴
38. Cos'è l'unità di massa atomica e quanto vale? In che senso si può affermare che la determinazione del numero di Avogadro ha consentito di *pesare gli atomi*?³⁵
39. Se in un gas la velocità media delle molecole aumenta del 20% perché la temperatura aumenta del 44%? Cosa accade alla pressione se il volume non cambia?³⁶
40. Spiega che grandezza è la distribuzione delle velocità molecolari aiutandoti con un diagramma.
41. Perché la probabilità che una molecola abbia un ben definito valore di velocità è 0?
42. Descrivere i risultati di Maxwell in relazione alla distribuzione delle velocità molecolari e precisare cosa si intende per velocità media, velocità più probabile e velocità quadratica media. Le tre grandezze sono tra loro correlate?³⁷
43. Questa equazione $F(v) = 4\pi v^2 N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ rappresenta la distribuzione maxwelliana delle velocità; tracciane

2) Poiché $v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ si ha che nel rapporto si elidono le costanti (unità di massa atomica, temperatura e costante di Boltzmann) e rimane: $\frac{v_{1qm}}{v_{2qm}} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$

3) Se scriviamo l'equazione del gas perfetto dedotta dal modello cinetico in modo di far comparire la densità (rapporto tra massa e volume) avremo che: $pV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} M \langle v^2 \rangle$ da cui $v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 p V}{M}} = \sqrt{\frac{3 p}{\rho}}$

³⁴ Fare riferimento alle decisioni della commissione internazionale sui pesi e le misure

³⁵ Dalla sua conoscenza si arriva a determinare il valore dell'unità di massa atomica.

³⁶ Se la velocità passa da v a $1.2 v$ la temperatura che è proporzionale al quadrato della velocità passa da T a $1.2^2 T = 1.44 T$ e dunque l'aumento è del 44%. La pressione aumenta anche lei del 44% a causa della proporzionalità tra pressione e temperatura a volume costante (equazione del gas perfetto).

³⁷ Maxwell applicando i postulati del massimo disordine è riuscito a determinare la legge di distribuzione delle velocità molecolari e a determinare come tale distribuzione è influenzata dalla temperatura. Sull'asse delle ascisse si mettono le velocità e su quello delle ordinate la *distribuzione di velocità* $\delta N / \delta v$ una grandezza che moltiplicata per un generico intervallo elementare di velocità mi fornisce attraverso l'area del rettangolo di diagramma il numero di molecole con velocità comprese tra v e $v + \delta v$. In questo modo l'area dell'intero diagramma dà il numero di molecole e si aggira l'ostacolo secondo cui il numero di molecole è finito e le possibili velocità sono infinite per cui il numero di molecole che hanno un ben preciso valore di velocità è sempre nullo. La curva cresce inizialmente con andamento parabolico assume un valore massimo e decresce poi con andamento esponenziale. L'ascissa del punto di massimo corrisponde alla velocità più probabile. La velocità media si trova un po' più a destra e la quadratica media ancora più a destra secondo rapporti fissi. Infine si tenga presente che al crescere della temperatura aumenta il disordine e ciò si evidenzia con un allargamento della curva (il massimo si abbassa e si sposta verso destra).

- l'andamento per due valori diversi di temperatura indicando cosa cambia e come cambiano le grandezze considerate.
44. Dopo aver disegnato una curva $F(v)$ illustra sul diagramma le tre velocità rilevanti dicendo anche cosa rappresentano.
 45. Qual è il vantaggio a normalizzare la funzione maxwelliana? In cosa consiste la normalizzazione e qual è la trasformazione? Che forma assume l'equazione? ³⁸
 46. Il legame tra v_{qm} e T . Perché si possono stimare i valori di v_{qm} anche senza conoscere il numero di Avogadro?
 47. Confronta nel caso del Sole i valori di v_{qm} e di velocità di fuga dalla attrazione gravitazionale
 48. Nel dispositivo sperimentale per la misura delle velocità molecolari sono presenti due dischi di raggio r posti a distanza d che ruotano solidalmente con velocità angolare ω con due fenditure di apertura $\delta\varphi$ sfasate di un angolo φ . a) Scrivere (motivando) la relazione che lega la velocità v di una molecola che attraversa i due dischi con le altre grandezze fornite. b) In realtà, a causa della larghezza finita della fenditura passano sia molecole leggermente più lente che molecole leggermente più veloci. Quanto vale δv ? (si consiglia di calcolare la velocità delle molecole più veloci per le quali l'angolo utile ha apertura $\varphi - \delta\varphi$) ³⁹
 49. Illustra la relazione di Maxwell per il libero cammino medio $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ illustrando il significato dei simboli coinvolti.
 50. Noto il libero cammino medio come si arriva a stimare la dimensione molecolare?
 51. Alla luce del modello cinetico si spieghi come mai se le velocità molecolari hanno ordini di grandezza tra 10^2 e 10^3 m/s gli odori si propagano in un gas con velocità molto più basse (dell'ordine del decimetro al secondo). ⁴⁰

³⁸ Si veda la discussione sul testo.

³⁹ a) Nell'intervallo di tempo Δt in cui la molecola si sposta di d bisogna che il disco ruoti di φ pertanto deve essere $\Delta t = \frac{d}{v} = \frac{\varphi}{\omega}$ e pertanto passano le molecole con velocità

$$v = \frac{d \omega}{\varphi}$$

b) Le molecole meno veloci che riescono a passare sono quelle con velocità $v' = \frac{d \omega}{\varphi + \delta\varphi}$ e pertanto lo spettro di velocità $\delta v = v - v' = v - \frac{d \omega}{\varphi + \delta\varphi} =$

$$d \omega \frac{\delta\varphi}{\varphi(\varphi + \delta\varphi)} \approx \frac{d \omega \delta\varphi}{\varphi^2}$$

⁴⁰ Il fenomeno di cui si parla si chiama diffusione ed è largamente governato dal libero cammino medio. Le molecole si muovono velocemente ma cambiano continuamente direzione per effetto degli urti che subiscono con altre molecole, pertanto affinché una molecola riesca a percorrere uno spazio macroscopico significativo in linea retta occorrono tempi molto lunghi nonostante le velocità molecolari elevate. Per questo le velocità di diffusione sono basse.

52. In un modello semplificato saresti capace di dedurre la relazione

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma} ?$$

53. Diffusione e atmosfera dei pianeti

54. A proposito di fisica molecolare, nel 1872, Maxwell distingue la determinazione di tre tipologie di grandezze. Quali?

55. Come funziona la separazione per via fisica delle miscele isotopiche?

56. Di cosa tratta l'equazione di Maxwell e Boltzmann $n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$? Che forma ha? Spiegare

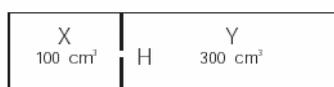
57. Cos'è la distribuzione barometrica e che influenza ha sulla presenza o meno di una atmosfera planetaria?

58. Su quali ipotesi si basa la dimostrazione della legge maxwelliana delle velocità?

3.10 Quesiti dalle Olimpiadi della Fisica

1. Le molecole di gas, liquidi e solidi si muovono incessantemente in modo disordinato. Questo fatto si può ricavare da numerose prove indirette. Tutte le seguenti ne sono un esempio tranne una: indica quale. ... (Juniors 1997)

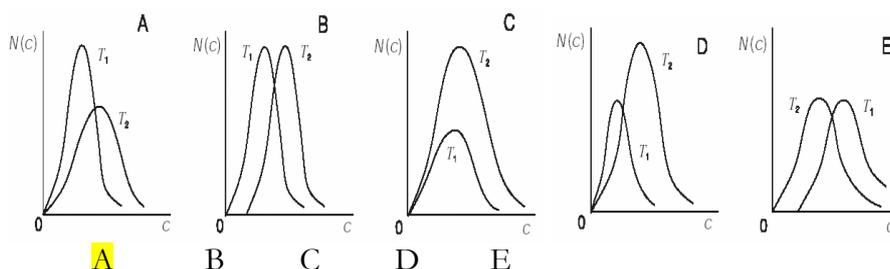
- A ...Del profumo che si diffonde nella stanza.
- B ...Una goccia d'inchiostro lasciata cadere in un bicchiere d'acqua che finisce per colorare tutta l'acqua.
- C ...Delle particelle di polline sospese in acqua che viste al microscopio si muovono a zig zag.
- D ...L'odore di naftalina che impregna i maglioni tolti dal baule.
- E ...La scia di fumo emesso dal comignolo di una nave che si dirige in sensi inverso al moto della nave.



2. Una certa quantità d'aria avente la pressione di 300 kPa è racchiusa nel contenitore X avente il volume di 100cm³. Il forellino, indicato nella figura con H, è inizialmente tappato ed il contenitore Y, avente il volume di 300cm³ è vuoto. Si toglie il tappo al forellino H e, quando viene raggiunto l'equilibrio, ... (I livello 1995)

- A ...le molecole si muovono ancora passando attraverso il forellino H
- B ...il prodotto pressione-volume nel contenitore X è uguale a quello nel contenitore Y.
- C ...c'è lo stesso numero di molecole in X e in Y
- D ...la pressione nel contenitore X vale 100 kPa
- E ...le molecole nel contenitore Y si muovono tre volte più velocemente di quelle nel contenitore X

3. Ciascuno dei grafici qui sotto mostra due possibili curve di distribuzione di velocità delle molecole di un gas. Quale coppia di curve si adatta correttamente ad una massa di gas che si trova una volta alla temperatura T₁ ed un'altra alla temperatura T₂ con T₁ < T₂? ... (I livello 1995)



4. Un recipiente contiene una miscela di diversi gas. Quale grandezza è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta della miscela? ... (I livello 1996) ⁴¹

- A ...Il valor medio della velocità delle molecole?
- B ... Il valor medio della quantità di moto delle molecole?

⁴¹ Quesito insidioso. La temperatura assoluta è proporzionale sia al vqm della velocità (proporzionalità con m) sia a quello della quantità di moto (proporzionalità con 1/m). Ma poiché si tratta di una miscela nessuna risposta è corretta.

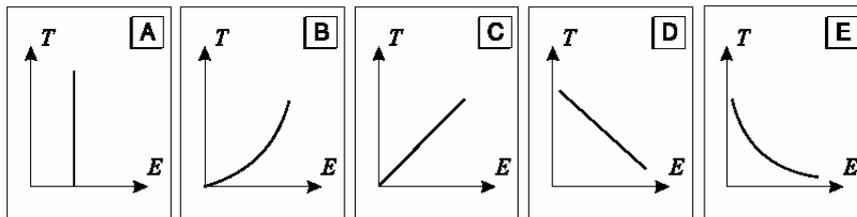
- C ...Il valore quadratico medio della velocità delle molecole?
 D ...Il valore quadratico medio della quantità di moto delle molecole?
E ...Nessuna delle precedenti
5. Si leggano le seguenti affermazioni relative ad un gas perfetto. 1) Ad una data temperatura le molecole del gas si muovono tutte alla stessa velocità in direzioni distribuite casualmente. 2) La velocità quadratica media delle molecole aumenta quando il gas viene compresso a temperatura costante. 3) La temperatura del gas è direttamente proporzionale alla media dei quadrati delle velocità delle sue molecole. Quali delle affermazioni fatte sono corrette? ... (I livello 1997)
 A ...Tutte e tre B ...Solo le prime due C Solo la 2
 D ...Nessuna **E** ...Solo la 3
6. Quale dei seguenti valori rappresenta la stima migliore del numero di molecole presenti nell'aria contenuta in una cabina telefonica? ... (I livello 1998)⁴²
 A ... 10^{17} B ... 10^{20} C ... 10^{23} **D** ... 10^{26}
 E ... 10^{29}
7. Il foro di una pompa da bicicletta è otturato con un piccolo tappo di gomma in modo tale da intrappolare l'aria contenuta nella camera C, come mostrato in figura. Il pistone viene ora premuto lentamente in modo da comprimere l'aria contenuta nella camera C e di conseguenza la pressione dell'aria aumenta. Quale delle seguenti affermazioni spiega perchè la pressione aumenta, assumendo che la temperatura si mantenga costante? 1) Le molecole d'aria aumentano la loro velocità quadratica media 2) Le molecole d'aria urtano più frequentemente con le pareti della camera C. 3) Ogni molecola d'aria colpisce le pareti della camera con una forza maggiore. ... (I livello 1999)
 A ...Soltanto la 2 B ...Soltanto la 3
 C ...Sia la 1 che la 2 D ...Sia la 1 che la 3
 E ...Tutte e tre
8. Un recipiente contiene una mole di idrogeno e una di ossigeno alla temperatura T . Il rapporto tra il valore quadratico medio della velocità delle molecole di idrogeno rispetto a quella dell'ossigeno è ... (I livello 2000)
 A ... 1:16 B ... 4:1 C ... 16:1 D ... 1:4
 E ... 1:1
9. Le molecole di un gas alla temperatura ordinaria (20°C) hanno un'energia cinetica media uguale a E . Alla temperatura di 400°C il valore più prossimo all'energia cinetica media è ... (I livello 2001)
 A ... $E' = 2 E$ B ... $E' = 5 E$ C ... $E' = 10 E$
 D ... $E' = 20 E$
 E ... i dati non sono sufficienti per poter rispondere



⁴² La cabina è circa 2 m^3 e dunque contiene circa 2 kg d'aria con peso molecolare tra i 14 dell'azoto e i 16 dell'ossigeno cioè un po' più di 100 moli e dunque visto il numero di Avogadro finiamo intorno a 10^{26} molecole.

10. Qui sotto sono rappresentati alcuni andamenti della temperatura assoluta di un gas perfetto in funzione dell'energia cinetica media delle particelle di cui è costituito. Quale di questi è corretto? (I livello 2005)

A B C D E



11. Una quantità pari a 1.0 mole di gas perfetto, contenuta in un recipiente ermeticamente chiuso e a pareti rigide, viene scaldata fino a che la velocità quadratica media delle sue molecole risulta raddoppiata. Di quale fattore risulta variata la pressione? ... (I livello 2006)

A ...0.5 B ...1 C ...2 D ...4 E ...8

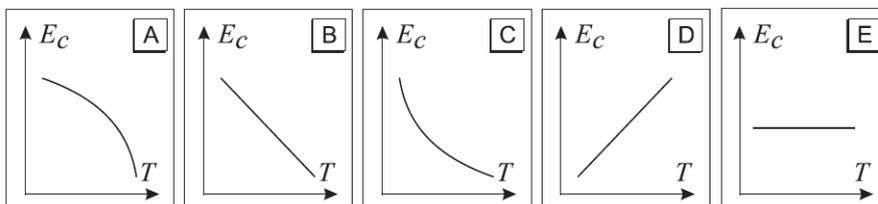
12. Un gas è costituito da una miscela di ossigeno (O_2 - massa molecolare 32 u, essendo u l'unità di massa atomica) e azoto (N_2 - massa molecolare 28 u) e si trova in uno stato di equilibrio. Qual è il rapporto tra la velocità quadratica media delle molecole di azoto e di quelle di ossigeno? ... (I livello 2006)

A ...7/8 B ... $\sqrt{7/8}$ C ... $\sqrt{8/7}$ D ... $(8/7)^2$
E ... $(7/8)^2$

13. Un gas in equilibrio termico contiene una miscela di vari tipi di atomi, tra cui elio (He) e neon (Ne) le cui masse atomiche stanno, con buona approssimazione, nel rapporto 1:5. Se la velocità quadratica media degli atomi di elio è v_{He} , qual è la velocità quadratica media degli atomi di neon? ... (I livello 2007)

A ... $1/5 v_{He}$ B ... $1/\sqrt{5} v_{He}$ C ... v_{He}
D ... $\sqrt{5} v_{He}$ E ... v_{He}

14. Quale, tra i grafici mostrati, rappresenta la relazione che sussiste, in un gas perfetto, tra il valore medio dell'energia cinetica di una molecola, E_c , e la sua temperatura assoluta, T? ... (I livello 2011)



3.11 Problemi di fine capitolo

Gli esercizi di teoria cinetica dei gas, per quanto riguarda i valori numerici da utilizzare, non si improvvisano e d'altra parte uno studio approfondito della teoria cinetica va oltre gli obiettivi di questo testo.

Mi sono pertanto rifatto ad alcuni degli esercizi delle edizioni MIR e in particolare a quelli di Irodov, Sena e Pinsky. Ho fatto una selezione di problemi che mi risultavano interessanti e mi sono limitato ad una stesura critica delle soluzioni.

1. Concentrazione molecolare e distanza molecolare media nel caso di alto vuoto.

Esercizio: Le moderne pompe a vuoto consentono di raggiungere, a temperatura ambiente, pressioni pari a $p = 4 \cdot 10^{-15}$ atm.

Ipotizzando di lavorare con azoto determinare la concentrazione molecolare η e la distanza media ξ tra le molecole.

☹

Incominciamo a scrivere l'equazione del gas perfetto introducendo la concentrazione:

$$p = \frac{N k_B T}{V} = \eta k_B T \text{ da cui:}$$

$$\eta = \frac{p}{k_B T} = \frac{4 \cdot 10^{-15} \cdot 1.01 \cdot 10^5}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 1 \cdot 10^{11} \text{ molecole/m}^3 = 10^5 \text{ molecole/cm}^3$$

Il dato merita di essere commentato: il meglio vuoto che riusciamo a raggiungere è un vuoto pieno di molecole.

La distanza media è l'inverso della radice cubica della concentrazione:

$$\xi = \frac{1}{\sqrt[3]{\eta}} = 2 \text{ cm}$$

☺

2. Concentrazione molecolare di una miscela di gas di densità nota

Esercizio: In condizioni standard di pressione e temperatura la densità di una miscela di azoto e di elio è di 0.60 g/dm^3 . Determinare le due concentrazioni

☹

Indichiamo con η_1 la concentrazione di He e con η_2 la concentrazione di N_2 , con le lettere maiuscole le masse complessive e con le minuscole quelle di una molecola. Ricordiamo inoltre che se indichiamo con m_a l'unità di massa atomica la massa di una molecola è data dal prodotto del peso molecolare μ per l'unità di massa atomica m_a

La densità ρ della miscela è legata alle concentrazioni perché:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M_1 + M_2}{V} = \frac{N_1 m_1 + N_2 m_2}{V} = (\eta_1 \mu_1 + \eta_2 \mu_2) m_a$$

$$\text{Inoltre } p = (\eta_1 + \eta_2) k_B T$$

Abbiamo un sistema di due equazioni che ci consente di trovare le due concentrazioni se sono note la densità, la pressione e la temperatura.

$$\eta_2 = \frac{p}{k_B T} - \eta_1 \text{ e sostituendo:}$$

$$\rho = [\eta_1 \mu_1 + \left(\frac{\rho}{k_B T} - \eta_1\right) \mu_2] m_a \Leftrightarrow \eta_1 = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} \left(\frac{\rho \mu_2}{k_B T} - \frac{\rho}{m_a} \right) =$$

$$= \frac{\mu_2}{\mu_2 - \mu_1} \left(\frac{\rho}{k_B T} - \frac{\rho}{\mu_2 m_a} \right) \text{ dove si è posto } \beta = \frac{\mu_1}{\mu_2}$$

$$\eta_1 = \frac{1}{1 - \beta} \left(\frac{\rho}{k_B T} - \frac{\rho}{\mu_2 m_a} \right)$$

$$\eta_2 = \frac{\rho}{k_B T} - \frac{1}{1 - \beta} \left(\frac{\rho}{k_B T} - \frac{\rho}{\mu_2 m_a} \right) = \frac{1}{1 - \beta} \left(\frac{\rho}{\mu_2 m_a} - \frac{\beta \rho}{k_B T} \right)$$

Avere svolto l'esercizio in forma simbolica ci consente di svolgere alcune considerazioni sulle limitazioni ai valori dei dati.

Poiché le concentrazioni sono numeri positivi, se indichiamo con 1 il gas con massa molecolare minore in modo che sia $0 < \beta < 1$ dovrà essere:

$$\left(\frac{\rho}{k_B T} - \frac{\rho}{\mu_2 m_a} \right) > 0 \text{ e } \left(\frac{\rho}{\mu_2 m_a} - \frac{\beta \rho}{k_B T} \right) > 0 \text{ il che implica che sia:}$$

$$\frac{\rho \mu_1 m_a}{k_B T} < \rho < \frac{\rho \mu_2 m_a}{k_B T}$$

Posto $p = p_a = 1.01 \cdot 10^5$ Pa, $T = 300$ K, $\mu_1 = 4$ e $\mu_2 = 28$ (molecola biatomica), $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $m_a = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg si ottiene

$\mu_1 < \frac{\rho}{4.05 \cdot 10^{-2}} < \mu_2$ ovvero $0.162 < \rho < 1.13$ compatibile con la densità fornita ($\text{g/dm}^3 = \text{kg/m}^3$). Le due concentrazioni valgono rispettivamente:

$$\eta_1 = 7/6 \left(\frac{1.01 \cdot 10^5}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} - \frac{0.60}{28 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} \right) = 1.34 \cdot 10^{25} \text{ kg/m}^3$$

$$\eta_2 = \frac{1.01 \cdot 10^5}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} - 1.34 \cdot 10^{25} = 1.10 \cdot 10^{25} \text{ kg/m}^3$$

☺

3. Le tre velocità tipiche in un contesto dato

Esercizio: Calcolare la velocità modale, la velocità media e la velocità quadratica media di un gas che in condizioni standard di pressione presenta una densità di 1 g/dm^3

☹

I tre indicatori della distribuzione di Maxwell hanno le seguenti espressioni:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad v_M = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \text{ e come si vede immediatamente dobbiamo trovare prima la relazione in funzione della densità e della pressione (dati forniti).}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 p V}{N m}} = \sqrt{\frac{3 p V}{M}} = \sqrt{\frac{3 p}{\rho}} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{p}{\rho}} = 550 \text{ m/s}$$

Poiché $\frac{k_B T}{m} = \frac{p}{\rho}$ avremo anche per le altre relazioni:

$$v_M = \sqrt{\frac{2 p}{\rho}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{p}{\rho}} = 449 \text{ m/s}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 p}{\pi \rho}} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{p}{\rho}} = 507 \text{ m/s}$$

☺

4. Calcolo della temperatura in base ai valori delle velocità della distribuzione maxwelliana

Esercizio: Determinare a) la temperatura dell'idrogeno sapendo che la velocità quadratica media supera quella modale di 400 m/s; b) quella per cui la velocità modale dell'ossigeno è di 420 m/s

☹

$$a) \quad \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} - \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} = \Delta v \Leftrightarrow T = \left(\frac{\Delta v}{\sqrt{3} - \sqrt{2}} \right)^2 \frac{m}{k_B}$$

La molecola di idrogeno ha massa $m = 2 m_a$ e inserendo i valori si ottiene $T = 381 \text{ K}$

$$b) \quad v_M = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} \text{ da cui } T = \frac{v_M^2 m}{2 k_B} \text{ con } m = 32 m_a \text{ e si ottiene:}$$

$$T = 340 \text{ K}$$

☺

5. Temperatura per la quale due velocità date hanno lo stesso valore nella distribuzione di probabilità

Esercizio: Nel caso dell'azoto determinare la temperatura per la quale le due velocità di $v_1 = 300 \text{ m/s}$ e $v_2 = 600 \text{ m/s}$ hanno lo stesso grado di probabilità

☹

Se si usa la variabile ausiliaria $u = \frac{v}{v_M}$ si può usare la funzione standardizzata

$F(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N u^2 \exp(-u^2)$ e nel nostro caso dovrà essere (dopo le semplificazioni possibili):

$$u_1^2 \exp(-u_1^2) = u_2^2 \exp(-u_2^2) \text{ da cui } \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^2 = \exp(-u_2^2 + u_1^2) \text{ o anche:}$$

$$\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^2 = \exp[(v_1^2 - v_2^2)/v_p^2] \text{ passando ai logaritmi si ottiene:}$$

$$\ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^2 = \frac{v_1^2 - v_2^2}{v_p^2} \text{ e dunque: } v_p = \sqrt{\frac{v_1^2 - v_2^2}{2(\ln v_1 - \ln v_2)}}$$

Ma d'altra parte il valore modale della velocità, come si è già richiamato negli esercizi precedenti, è legato alla temperatura:

$$T = \frac{v_M^2 m}{2 k_B} = \frac{v_1^2 - v_2^2}{2(\ln v_1 - \ln v_2)} \frac{m}{2 k_B} \text{ con } m = 28 m_a; \text{ sostituendo i dati si ottiene:}$$

$$T = 330 \text{ k}$$

☺

6. Separazione isotopica per centrifugazione gassosa

Esercizio: Uno dei metodi usati per la separazione isotopica dell'uranio oltre a quello della diffusione è quello della centrifugazione gassosa.

La miscela dei due gas viene posta in un recipiente cilindrico fatto ruotare ad alta velocità. Per effetto dell'azione delle forze centrifughe la concentrazione isotopica risulterà diversa sulle pareti rispetto al centro. Confrontare le concentrazioni dei due isotopi dell'uranio

in corrispondenza delle pareti della centrifuga sapendo che il diametro è di 10 cm, la velocità angolare è di 2000 giri al secondo e la temperatura dell'esafluoruro di uranio è di 27°C.

Si trovi il fattore di arricchimento e cioè il rapporto tra i rapporti delle due concentrazioni.

Le masse molecolari dei due isotopi in forma salina valgono rispettivamente $\mu_1 = 349$ g/mole e $\mu_2 = 352$ g/mole.

⊗

Si tratta di applicare al caso in esame quanto discusso nel paragrafo 3.7 dedicato al comportamento molecolare in presenza di un campo di forze e considerare il campo di forza equivalente alla forza centrifuga.

Si tratta di una forza il cui modulo vale $m\omega^2 r$ che cresce linearmente dal centro alla periferia e pertanto il lavoro compiuto pari all'energia potenziale cambiata di segno, nell'andare da 0 a R sarà l'area di un triangolo e cioè $\frac{1}{2} m\omega^2 r^2$.

Dunque $U = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2$ e se sostituiamo nella formula della equazione barometrica otterremo, per la concentrazione:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \text{ con } r = 0.1 \text{ m e } \omega = 2\pi \cdot 2000.$$

I due isotopi naturali dell'Uranio il 238 e il 235 hanno delle concentrazioni in natura molto diverse. L' U_{238} rappresenta il 99.28% dell'uranio naturale, il 235 rappresenta lo 0.715 mentre il restante 0.005 è dato da altri isotopi.

Il rapporto di concentrazione iniziale è:

$$\frac{n_{02}}{n_{01}} = \frac{99.28}{0.715} = 139$$

Durante la rotazione della centrifuga tale rapporto cambia perché l'isotopo più pesante tende ad aumentare la sua concentrazione in vicinanza della parete esterna. Infatti:

$$n_1 = n_{01} \exp\left(\frac{m_1 \omega^2 r^2}{2kT}\right) = n_{01} \exp\left(\frac{10^{-3} \mu_1 \omega^2 r^2}{2RT}\right) \text{ e analogamente}$$

$$n_2 = n_{02} \exp\left(\frac{10^{-3} \mu_2 \omega^2 r^2}{2RT}\right)$$

Il nuovo rapporto di concentrazione diventa:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_{02}}{n_{01}} \exp\left(\frac{10^{-3} \omega^2 r^2}{2RT}\right) (\mu_2 - \mu_1) = \frac{n_{02}}{n_{01}} \exp\left(\frac{10^{-3} \cdot \pi^2 \cdot 10^6 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 8.31 \cdot 300}\right) = 1.27 \frac{n_{02}}{n_{01}}$$

⊙

Indice analitico

Anassimandro - 2

Anassimene - 2

atmosfera terrestre: cambiamenti nella concentrazione - 32

a-tomi - 1

atomo: etimologia - 1

Clausius: Maxwell; Boltzmann - 7; modello cinetico molecolare; citazione - 6

concentrazione in presenza di un campo di forze - 32

concezione atomistica - 1

concezione organismica - 1

costante di Boltzmann - 14; valore - 14

deduzione della legge di Maxwell per le velocità molecolari - 34

Democrito - 2, 3, 39

densità $f(v)$ - 37

diffusione: da cosa è influenzata - 29; evidenze sperimentali - 28; tipologia - 29

distribuzione barometrica - 33; presenza o mancanza di atmosfera - 33

distribuzione delle velocità: legge di Maxwell - 12

ebollizione: quando avviene - 7

elementi di analisi matematica - 34

elemento di volume nello spazio delle velocità - 36

elettrone - 5

equazione di Maxwell e Boltzmann: andamento esponenziale di concentrazione, densità e pressione - 33

Esercizio: 3. Le tre velocità tipiche in un contesto dato - 51; Calcolo della temperatura in base ai valori delle velocità della distribuzione maxwelliana - 52; Concentrazione molecolare di una miscela di gas di densità nota - 50; Concentrazione molecolare e distanza molecolare media nel caso di alto vuoto. - 50; Condensazione del vapore su una parete fredda - 10; Dalla umidità relativa alla massa d'acqua - 9; Determinazione del libero cammino medio dei protoni costituenti la fotosfera - 28; Determinazione della quantità di vapor saturo ad una data temperatura - 9; diffusione di due gas l'uno nell'altro – Olimpiadi II livello 2003 - 16; diffusione di un medesimo gas con parametri termodinamici diversi - Olimpiadi II livello 1998 - 17; Separazione isotopica per centrifugazione gassosa - 52; Stimare la dimensione della fotosfera - 23; Temperatura per la quale due velocità date hanno lo stesso valore nella distribuzione di probabilità - 52; Velocità termica e velocità di fuga - 22

evaporazione: fatti sperimentali - 7; interpretazione cinetico-molecolare - 8

forze di contatto: niente azione a distanza - 11

funzione di distribuzione delle velocità $F(v)$ - 19; espressione semplificata - 20

idee atomistiche e molecolari: nell'800 - 4

indici di tendenza centrale - 37

Integrale di Maxwell - 35
Integrale di Poisson - 34
isotopi: separazione di una miscela - 30
libero cammino medio - 11, 26; concentrazione molecolare, sezione d'urto efficace - 26
Libero cammino medio: modello semplificato - 27
massimo disordine: principio - 11
Maxwell: 1872 citazione; lo stato delle conoscenze sperimentali - 29; determinazione del libero cammino medio attraverso la distribuzione delle velocità - 26; legge di distribuzione delle velocità molecolari - 19
Mediterraneo - 1
modello - 4; cinetico molecolare; gas perfetto - 11; cinetico-molecolare; programma riduzionista - 5; non funziona - 5; previsione di nuovi fatti - 5
modello cinetico molecolare: plausibilità - 11
molecola - 3; piccola massa; Gassendi - 3
molecole: interazione elettrica - 12
numero di Avogadro - 11; compare nel modello - 14; valore - 14
numero di Loschmidt: determinazione - 15
nuove dimensioni: nuove leggi; nuove teorie - 5
 $pV = \frac{2}{3} N \overline{\varepsilon_k}$: deduzione dell'equazione; considerazioni critiche - 13
particelle elementari: fisica delle alte energie - 5
Perrin: citazione sull'atomismo - 4; numero di Avogadro; distribuzione barometrica - 33
pressione: interpretazione cinetico-molecolare - 11
principio del massimo disordine - 35
Problemi di fine capitolo - 50–53
protone - 5
quantità di sostanza: mole; definizione - 15
quark - 5
Quesiti dalle Olimpiadi della Fisica - 47–49
Quesiti di fine capitolo - 39–46
relazione tra pressione ed energia cinetica media: deduzione - 12
Schrödinger: citazione - 1; Dmocrito - 2
sferette rigide - 11
Stern: Lammert; esperimento di misura delle velocità molecolari - 23
Taite - 1
temperatura assoluta: proporzionale all'energia cinetica media; $\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathcal{N}}$
 T - 14
temperatura di rugiada: definizione - 8
tensione di vapore: andamento con la temperatura - 9; definizione - 7
teorema dell'impulso - 12

umidità assoluta: definizione - 8
umidità relativa: definizione - 7
unità di massa atomica: calcolo e valore - 15; diversità con protone e neutrone - 15
uranio arricchito - 31
uranio impoverito - 31
urto: perfettamente elastico - 11
valor medio $\langle v \rangle$ - 37
valore modale v_M - 38
velocità media - 20
velocità misurata: indeterminazione - 24
velocità molecolari: prime stime - 6
velocità più probabile - 20
velocità quadratica media - 20; correlazione con T - 22; non richiede la conoscenza del numero di Avogadro - 22
volume molare: calcolo e valore - 15

