CAPITOLO

15

La teoria cinetica dei gas

«Ne vedrai molti, spinti da urti invisibili, cambiare strada e tornare indietro respinti, ora di qua ora di là, in ogni direzione.» — Lucrezio, De rerum natura II 129–131; traduzione della redazione

OBIETTIVI

1. Enunciare le ipotesi del modello microscopico del gas perfetto e valutare gli ordini di grandezza delle molecole di un gas.
2. Ricavare passo per passo la pressione di un gas dagli urti delle molecole sulle pareti e definire la velocità quadratica media.
3. Interpretare la temperatura assoluta come misura dell'energia cinetica media di traslazione delle molecole e calcolare la velocità quadratica media.
4. Leggere la distribuzione delle velocità di Maxwell e distinguere velocità più probabile, media e quadratica media.
5. Calcolare l'energia interna di un gas perfetto monoatomico e biatomico con il principio di equipartizione.
6. Riconoscere i limiti del modello nei gas reali e spiegare il cammino libero medio e il moto browniano, confrontando con la teoria una misura di laboratorio.

INDICE DEL CAPITOLO

15.1 Il modello microscopico del gas perfetto 2

15.2 La pressione nasce dagli urti delle molecole 4

15.3 La temperatura vista dalle molecole 7

15.4 La distribuzione delle velocità di Maxwell 11

15.5 L'energia interna di un gas perfetto 13

15.6 Gas reali, cammino libero medio e moto browniano 15

Fisica 3 · Parte V · I gas e la teoria cinetica · versione 1.0
Capitolo 15: La teoria cinetica dei gas · pagine 415–442 del volume completo · estratto per lo studio

Apri una bombola da sub, gonfia una gomma di bicicletta, guarda un pallone aerostatico che si stacca da terra: nel capitolo 14 hai descritto tutti questi gas con poche grandezze, pressione, volume, temperatura e quantità di sostanza, legate dall'equazione di stato dei gas perfetti. Quelle leggi però non dicono **perché** un gas preme sulle pareti, perché la sua pressione cresce quando lo scaldi, perché tutti i gas, dall'elio all'anidride carbonica, obbediscono alla stessa equazione.

In questo capitolo apriamo la scatola. Immaginiamo il gas come un numero enorme di molecole che si muovono e urtano, e applichiamo a ciascuna le leggi di Newton e la quantità di moto che hai studiato nei capitoli 6 e 7. Dal moto di oggetti invisibili ricaveremo grandezze che misuri con un manometro e un termometro: è la **teoria cinetica dei gas**, il modello che collega il mondo microscopico delle molecole a quello macroscopico delle nostre misure. Scoprirai che cosa misura davvero un termometro, quanto sono veloci le molecole dell'aria che respiri, perché la Luna non ha atmosfera e come un granello visto al microscopio abbia offerto una delle prove più convincenti dell'esistenza degli atomi.

15.1 Il modello microscopico del gas perfetto

15.1.1 Quanto sono piccole e quanto sono fitte le molecole

Partiamo dagli ordini di grandezza. Con l'equazione di stato $pV = Nk_{\mathrm{B}}T$ (capitolo 14) puoi contare le molecole contenute in un volume d'aria. A 20 °C e alla pressione atmosferica normale, il rapporto $N/V = p/(k_{\mathrm{B}}T)$, cioè il numero di molecole per unità di volume, che chiamiamo **densità numerica**, vale

$$\frac{N}{V} = \frac{101\,325\ \mathrm{Pa}}{1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K} \times 293\ \mathrm{K}} \approx 2{,}5 \times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

cioè circa $2{,}5 \times 10^{19}$ molecole in ogni centimetro cubo: venticinque miliardi di miliardi. Se ogni molecola occupasse un cubetto tutto suo, il lato del cubetto sarebbe $(V/N)^{1/3} \approx 3{,}4 \times 10^{-9}$ m, cioè 3,4 nm. Una molecola di azoto ha invece un diametro di circa 0,37 nm. In un gas, quindi, la distanza media fra due molecole vicine è una decina di volte il loro diametro, e le molecole occupano meno di un millesimo del volume del recipiente: il resto è vuoto. In un liquido, al contrario, le molecole sono praticamente a contatto; è per questo che un litro d'acqua, vaporizzato a pressione atmosferica, diventa più di mille litri di vapore.

Un gas, dunque, è fatto di un numero enorme di corpuscoli minuscoli e lontani fra loro. Non possiamo seguirli uno per uno: neppure il più potente calcolatore potrebbe scrivere 10^{19} equazioni del moto per ogni centimetro cubo. La strada è un'altra: fare **medie** sul comportamento di moltissime molecole. Le grandezze macroscopiche che misuriamo, come la pressione e la temperatura, sono proprio medie di questo tipo.

15.1.2 Le ipotesi del modello

Per costruire la teoria serve un modello semplice, che conservi gli aspetti essenziali e trascuri il resto. Il modello microscopico del gas perfetto si basa su queste ipotesi:

1. **Molte molecole.** Il gas è formato da un numero N grandissimo di molecole identiche, ciascuna di massa m; le medie statistiche hanno quindi un valore preciso.
2. **Molecole puntiformi.** Le dimensioni delle molecole sono trascurabili rispetto alle distanze fra loro: il volume proprio delle molecole è trascurabile rispetto al volume del recipiente.
3. **Moto disordinato.** Le molecole si muovono in tutte le direzioni con la stessa probabilità, con velocità diverse; nessuna direzione è privilegiata.
4. **Nessuna forza a distanza.** Le molecole non si attraggono né si respingono, tranne durante gli urti; fra un urto e l'altro si muovono di moto rettilineo uniforme (il peso è trascurabile su distanze così piccole).
5. **Urti elastici.** Gli urti fra le molecole e con le pareti sono elastici (capitolo 7): conservano l'energia cinetica, e la durata di ogni urto è trascurabile rispetto al tempo fra due urti.
6. **Meccanica newtoniana.** Ogni molecola obbedisce ai principi della dinamica.

L'ultima ipotesi è la più ambiziosa. Le stesse leggi che descrivono i pianeti e le palle da biliardo vengono applicate a corpi miliardi di volte più piccoli di qualunque oggetto osservabile. Se il modello prevede correttamente le leggi dei gas, avremo una prova indiretta che la meccanica di Newton funziona anche lì, e che il comportamento dei gas si spiega con il moto delle molecole. È quello che le Indicazioni nazionali chiamano la capacità del paradigma newtoniano di «connettere l'ambito microscopico a quello macroscopico».

Le ipotesi 2 e 4 sono proprio quelle che un gas reale rispetta tanto meglio quanto più è rarefatto: a bassa pressione le molecole sono lontane, il loro volume conta poco e le forze fra loro, che agiscono solo a breve distanza, hanno poche occasioni di farsi sentire. Ritroveremo questo punto nell'ultimo paragrafo, quando parleremo dei gas reali.

APPROFONDIMENTO

Dalle palline di Bernoulli alla fisica statistica

L'idea che la pressione di un gas sia l'effetto degli urti di particelle in moto è antica, ma la prima teoria quantitativa si trova nella decima sezione dell'*Hydrodynamica* di Daniel Bernoulli (1738), il libro in cui compare anche l'equazione che porta il suo nome (capitolo 11). Bernoulli immagina l'aria come un insieme di corpuscoli piccolissimi in moto rapidissimo dentro un cilindro chiuso da un pistone: i loro urti sostengono il pistone, e se il volume diminuisce gli urti diventano più frequenti e la pressione aumenta. Ne ricava la legge di Boyle e osserva che, scaldando il gas, la pressione cresce perché i corpuscoli si muovono più in fretta.

Per oltre un secolo l'idea restò quasi ignorata. Al tempo di Bernoulli il calore era pensato da molti come un fluido, il «calorico», e mancava il concetto di conservazione dell'energia. La teoria cinetica rinacque a metà dell'Ottocento, quando si capì che il calore è energia trasferita (*Fisica 2*, capitolo 12): Rudolf Clausius introdusse il cammino libero medio, James Clerk Maxwell nel 1860 ricavò la distribuzione delle velocità molecolari che vedrai in questo capitolo, e Ludwig Boltzmann ne fece la base di una disciplina nuova, la meccanica statistica.

Fino ai primi del Novecento, però, molti scienziati consideravano atomi e molecole un'ipotesi comoda e niente di più, perché nessuno li aveva mai «visti». La svolta venne da un fenomeno osservato al microscopio quasi ottant'anni prima: il moto browniano, l'argomento con cui si chiude il capitolo.

15.2 La pressione nasce dagli urti delle molecole

Il primo obiettivo è ricavare la pressione di un gas dal moto delle sue molecole. Chiudiamo N molecole in un recipiente cubico di lato L e volume $V = L^3$, e scegliamo l'asse x perpendicolare a una delle pareti (la parete colorata della Figura 15.1). Ogni volta che una molecola urta quella parete, la parete riceve una piccola spinta; la pressione è l'effetto medio di miliardi di queste spinte. Il conto si fa in cinque passi.

ESEMPIO SVOLTO

La pressione di un gas perfetto, passo per passo

Passo 1. Un urto. Una molecola di massa m arriva sulla parete con una velocità di componenti v_x, v_y, v_z. L'urto è elastico e la parete è perpendicolare all'asse x: come una palla che rimbalza su un muro liscio, la molecola inverte la componente perpendicolare alla parete, che diventa $-v_x$, e conserva le altre due. La componente x della sua quantità di moto passa da mv_x a $-mv_x$ e varia di $-2mv_x$. Per il terzo principio, e per il teorema dell'impulso del capitolo 6, la parete riceve un impulso uguale e opposto, $+2mv_x$, diretto verso l'esterno.

Passo 2. Quante volte la stessa molecola torna sulla parete. Dopo l'urto la molecola attraversa il recipiente, rimbalza sulla parete opposta e torna indietro: lungo x percorre $2L$ con velocità di modulo v_x. Gli urti contro le pareti laterali non cambiano v_x, e gli urti con le altre molecole, in media, non cambiano il risultato (le molecole si scambiano quantità di moto, ma quella che una perde la acquista un'altra). Il tempo fra due urti successivi sulla stessa parete è $\Delta t = 2L/v_x$.

Passo 3. La forza media di una molecola. La forza media che una molecola esercita sulla parete è l'impulso di un urto diviso per il tempo fra due urti:

$$F_1 = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Passo 4. Tutte le molecole. Sommando le forze delle N molecole, che hanno ciascuna la sua v_x, si ottiene $F = (m/L)(v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \ldots + v_{Nx}^2) = (m/L)\, N \langle v_x^2 \rangle$, dove $\langle v_x^2 \rangle$ è la **media dei quadrati** delle componenti x. Dividendo per l'area della parete, L^2, si trova la pressione:

$$p = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L^3} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{V}$$

Passo 5. Le tre direzioni. Per ogni molecola $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ (il teorema di Pitagora nello spazio, capitolo 1), e quindi anche le medie si sommano: $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$. Il moto è disordinato e nessuna direzione è privilegiata (ipotesi 3), perciò le tre medie sono uguali, e ciascuna vale un terzo di $\langle v^2 \rangle$. Sostituendo $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle/3$:

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

Controllo. Le unità: $Nm\langle v^2 \rangle$ si misura in $\mathrm{kg \cdot m^2/s^2} = \mathrm{J}$, come pV ($\mathrm{Pa \cdot m^3} = \mathrm{N \cdot m} = \mathrm{J}$). Il risultato non dipende da L né dalla forma del recipiente: il cubo era solo un modo comodo di fare il conto. Ed è sensato: più molecole, molecole più pesanti o più veloci danno una pressione maggiore.

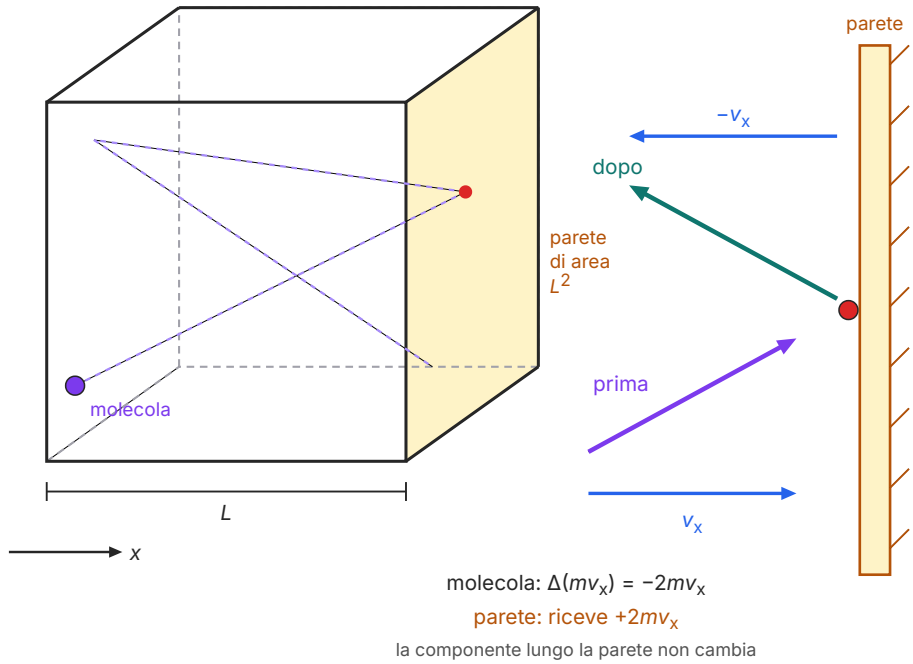

Figura 15.1 Il modello della dimostrazione. A sinistra, una molecola che rimbalza fra le pareti di un recipiente cubico di lato L; a destra, l'urto elastico con la parete perpendicolare all'asse x: la componente v_x si inverte, quella parallela alla parete non cambia. La componente x della quantità di moto della molecola varia di $-2mv_x$, e la parete riceve un impulso $+2mv_x$.

15.2.1 La velocità quadratica media

Nella formula compare la media dei quadrati delle velocità, $\langle v^2 \rangle$. La sua radice quadrata ha le dimensioni di una velocità e si chiama **velocità quadratica media**:

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad \text{e quindi} \quad pV = \frac{1}{3} N m v_{qm}^{\,2}$$

Attenzione: v_{qm} **non** è la media delle velocità. Per calcolarla si elevano al quadrato le velocità, si fa la media dei quadrati e poi se ne estrae la radice. Per tre molecole che vanno a 300 m/s, 400 m/s e 800 m/s, la media delle velocità è 500 m/s, mentre $v_{qm} = \sqrt{[(300^2 + 400^2 + 800^2)/3]}$ m/s $\approx$ 545 m/s. Elevando al quadrato pesano di più le velocità grandi, e la velocità quadratica media è sempre maggiore o uguale alla media delle velocità; le due coincidono solo se tutte le molecole hanno la stessa velocità.

Poiché Nm è la massa totale del gas e Nm/V la sua densità d, la relazione si può scrivere anche $p = \frac{1}{3}\, d v_{qm}^{\,2}$, da cui $v_{qm} = \sqrt{(3p/d)}$. È una formula che si controlla con dati alla portata di

tutti: l'aria a 20 °C e a pressione atmosferica ha densità 1,20 kg/m^3 (Tabella A.5), e quindi

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 \times 101\,325 \text{ Pa}}{1{,}20 \text{ kg/m}^3}} \approx 503 \text{ m/s}$$

Le molecole dell'aria intorno a te si muovono a circa 500 m/s, più di 1800 km/h, più in fretta del suono nell'aria. Non te ne accorgi perché le velocità sono orientate in modo disordinato: la quantità di moto totale dell'aria ferma è nulla, e le spinte che ricevi da tutte le parti si compensano.

15.3 La temperatura vista dalle molecole

15.3.1 L'energia cinetica media e la temperatura

Ogni molecola del gas ha un'energia cinetica di traslazione $\frac{1}{2}mv^2$. La media di queste energie su tutte le molecole si chiama **energia cinetica media di traslazione** e la indichiamo con K_m:

$$K_m = \tfrac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \tfrac{1}{2}m{v_{qm}}^2$$

La relazione trovata nel paragrafo precedente diventa allora $pV = \frac{2}{3}NK_m$: la pressione di un gas è proporzionale al numero di molecole per unità di volume e alla loro energia cinetica media. Ora mettiamo a confronto questo risultato teorico con la legge sperimentale dei gas perfetti, scritta con il numero di molecole e la costante di Boltzmann (capitolo 14):

$$pV = \frac{2}{3}NK_m \quad \text{e} \quad pV = Nk_BT \quad \Longrightarrow \quad K_m = \frac{3}{2}k_BT$$

È il risultato centrale del capitolo, l'**interpretazione microscopica della temperatura**: **la temperatura assoluta di un gas perfetto è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle sue molecole**. Il termometro, a contatto con il gas, misura in realtà l'agitazione media delle molecole; la costante di Boltzmann è il fattore di conversione fra i kelvin e i joule. A 20 °C, per esempio, $K_m = 1{,}5 \times 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K $\times$ 293 K $\approx 6{,}07 \times 10^{-21}$ J.

Nel volume dello scorso anno (*Fisica 2*, capitolo 11) hai letto che la temperatura è legata alla «rapidità media» delle particelle: ora quell'immagine qualitativa è diventata una legge, con il suo coefficiente. Ne seguono tre conseguenze importanti.

- **K_m non dipende dal gas.** Alla stessa temperatura, una molecola di idrogeno e una di anidride carbonica hanno in media la stessa energia cinetica di traslazione. Cambia la velocità, non l'energia.
- **Lo zero assoluto ha un significato.** Nel modello, a $T = 0$ K l'energia cinetica media di traslazione sarebbe nulla. È il limite a cui tende un gas sempre più freddo; un gas reale, però, si liquefà e si solidifica molto prima, e la fisica quantistica (quinto anno) mostra che neppure

allo zero assoluto il moto delle particelle si annulla del tutto. Per questo diciamo che lo zero assoluto è la temperatura di **minima** agitazione.

- **Conta la temperatura assoluta.** K_m è proporzionale a T in kelvin, non alla temperatura in gradi Celsius: passare da 10 °C a 20 °C non raddoppia l'energia delle molecole, che aumenta soltanto del 3,5% (da 283 K a 293 K).

15.3.2 Quanto sono veloci le molecole

Uguagliando $\frac{1}{2}mv_{qm}^2$ a $(3/2)k_BT$ si ottiene la velocità quadratica media. Spesso conviene scriverla con la massa molare M_{mol}: poiché $m = M_{mol}/N_A$ e $R = N_A k_B$,

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}$$

con M_{mol} in kg/mol (la Tabella A.6 la dà in g/mol: va divisa per 1000). Per l'ossigeno a 20 °C, $v_{qm} = \sqrt{(3 \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 293{,}15\ \text{K} / 0{,}03200\ \text{kg/mol})} \approx 478$ m/s; per l'idrogeno, con una massa molare sedici volte minore, la velocità è quattro volte maggiore, circa 1,90 km/s. La Figura 15.2 confronta cinque gas alla stessa temperatura: a parità di T, v_{qm} è inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa molare. A parità di gas, invece, v_{qm} è proporzionale a $\sqrt{T}$: per raddoppiare la velocità quadratica media bisogna quadruplicare la temperatura assoluta.

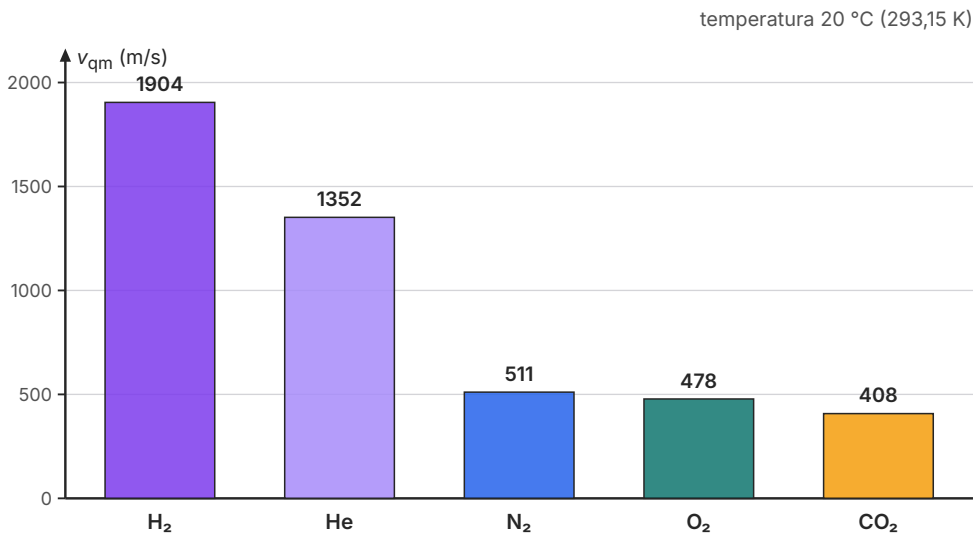

Figura 15.2 Velocità quadratica media delle molecole di cinque gas a 20 °C, calcolata con $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})}$ e le masse molari della Tabella A.6. Alla stessa temperatura tutte le molecole hanno la stessa energia cinetica media; le più leggere sono le più veloci.

ERRORE FREQUENTE

«Alla stessa temperatura le molecole di anidride carbonica, più pesanti, hanno più energia di quelle di idrogeno.» No: alla stessa temperatura $K_m = (3/2)k_BT$ è **uguale** per tutti i gas. Le molecole più pesanti hanno la stessa energia cinetica media perché si muovono più lentamente: v_{qm} è proporzionale a $1/\sqrt{m}$.

Altrettanto frequente è l'errore opposto: «raddoppiando la temperatura raddoppia la velocità delle molecole». Raddoppiando la temperatura **assoluta** raddoppia l'energia cinetica media; la velocità quadratica media aumenta solo di un fattore $\sqrt{2} \approx 1{,}41$.

ESEMPIO SVOLTO

L'argon in una bombola

Problema. Una bombola rigida di 2,00 L contiene argon (massa molare 39,95 g/mol, Tabella A.6) a 25,0 °C e alla pressione di $3{,}00 \times 10^5$ Pa. Considera l'argon un gas perfetto. a) Quante moli e quante molecole contiene la bombola? b) Calcola l'energia cinetica media di traslazione di una molecola e l'energia cinetica totale di traslazione del gas. c) Calcola la velocità quadratica media degli atomi di argon. d) A quale temperatura bisognerebbe portare il gas per raddoppiare v_{qm}, e quale sarebbe allora la pressione?

Soluzione. a) $T = 25{,}0 + 273{,}15 = 298{,}15$ K e $V = 2{,}00 \times 10^{-3}$ m^3. Dall'equazione di stato, $n = pV/(RT) = (3{,}00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2{,}00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)/(8{,}314 \text{ J/(mol·K)} \times 298{,}15 \text{ K}) \approx 0{,}242$ mol, e $N = nN_A \approx 0{,}242 \text{ mol} \times 6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 1{,}46 \times 10^{23}$ molecole (per l'argon, gas monoatomico, ogni molecola è un atomo).

b) $K_m = (3/2)k_BT = 1{,}5 \times 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298{,}15 \text{ K} \approx 6{,}17 \times 10^{-21}$ J. L'energia cinetica totale è $NK_m \approx 1{,}46 \times 10^{23} \times 6{,}17 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 900$ J. Più semplicemente, da $pV = \tfrac{2}{3}NK_m$: $NK_m = (3/2)pV = 1{,}5 \times 3{,}00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2{,}00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 900$ J.

c) $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})} = \sqrt{(3 \times 8{,}314 \times 298{,}15 / 0{,}03995)}$ m/s ≈ 431 m/s.

d) v_{qm} è proporzionale a $\sqrt{T}$: per raddoppiarla bisogna quadruplicare la temperatura assoluta, $T' = 4 \times 298{,}15 \text{ K} \approx 1193$ K, cioè circa 920 °C. La bombola è rigida: a volume costante la pressione è proporzionale a T (legge di Gay-Lussac, capitolo 14), quindi $p' = 4 \times 3{,}00 \times 10^5 \text{ Pa} = 1{,}20 \times 10^6$ Pa.

Controllo. Con $p = \tfrac{1}{3}dv_{qm}^2$: la densità del gas è $nM_{mol}/V = 0{,}242 \times 0{,}03995 \text{ kg} / 2{,}00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \approx 4{,}84 \text{ kg/m}^3$, e $\tfrac{1}{3} \times 4{,}84 \text{ kg/m}^3 \times (431 \text{ m/s})^2 \approx 3{,}00 \times 10^5$ Pa, la pressione di partenza.

COLLEGAMENTI

Astronomia: perché la Luna non ha atmosfera

Un pianeta trattiene un gas se le sue molecole non riescono a sfuggire alla sua attrazione. Nel capitolo 13 hai calcolato la velocità di fuga, $\sqrt{(2GM/R)}$: 11,2 km/s per la Terra e, con i dati della Tabella A.2, circa 2,37 km/s per la Luna. Le molecole dell'aria, a poche centinaia di metri al secondo, sembrano lontanissime da questi valori. Ma le molecole non hanno tutte la stessa velocità: come vedrai nel prossimo paragrafo, una piccola frazione è molto più veloce della media. Negli strati più alti dell'atmosfera, dove gli urti sono rari, una molecola abbastanza veloce diretta verso l'alto può sfuggire nello spazio; le altre, urtandosi, ricreano continuamente la coda delle molecole veloci, e in miliardi di anni la perdita può diventare totale.

Non serve quindi che v_{qm} superi la velocità di fuga. Gli astronomi usano una regola pratica, nata da calcoli sulla distribuzione delle velocità: un corpo celeste trattiene un gas per miliardi di anni se la sua velocità di fuga è almeno sei volte circa la v_{qm} di quel gas alla temperatura degli strati da cui le molecole sfuggono. Nell'alta atmosfera terrestre la temperatura arriva a circa 1000 K (varia molto con l'attività del Sole); sulla Luna, dove il gas sarebbe a contatto con il suolo, la superficie illuminata raggiunge circa 390 K. La Tabella 15.1 applica la regola.

Tabella 15.1 Velocità quadratica media di quattro gas e regola pratica di ritenzione (velocità di fuga ≥ 6 v_{qm} circa). Temperature indicative: 1000 K per l'alta atmosfera terrestre, 390 K per la superficie illuminata della Luna.

gas	v_{qm} a 1000 K (km/s)	6 v_{qm} (km/s)	Terra (11,2 km/s)	v_{qm} a 390 K (km/s)	6 v_{qm} (km/s)	Luna (2,37 km/s)
H_2	3,52	21,1	lo perde	2,20	13,2	lo perde
He	2,50	15,0	lo perde	1,56	9,35	lo perde
N_2	0,94	5,66	lo trattiene	0,59	3,54	lo perde
O_2	0,88	5,30	lo trattiene	0,55	3,31	lo perde

La regola spiega perché l'atmosfera terrestre contiene pochissimo idrogeno ed elio liberi, nonostante siano gli elementi più abbondanti dell'universo, mentre trattiene azoto e ossigeno; e perché la Luna, con una velocità di fuga quasi cinque volte minore, non ha un'atmosfera vera e propria. È un argomento di ordini di grandezza, non un calcolo esatto: la temperatura dell'alta atmosfera cambia, e la fuga dipende anche da altri processi.

15.4 La distribuzione delle velocità di Maxwell

15.4.1 Non tutte le molecole sono veloci allo stesso modo

Finora abbiamo usato solo medie. Ma quante molecole vanno a 100 m/s, quante a 500 m/s, quante a 1000 m/s? Gli urti continui ridistribuiscono le velocità: una molecola può essere quasi ferma un istante e velocissima subito dopo. Eppure, in un gas in equilibrio, la **frazione** di molecole con una velocità compresa in un certo intervallo resta costante. Nel 1860 James Clerk Maxwell ricavò questa frazione con un ragionamento statistico; la curva che la descrive si chiama **distribuzione delle velocità di Maxwell**.

La Figura 15.3 mostra la distribuzione per l'azoto a due temperature. Sull'asse verticale c'è una funzione $f(v)$ costruita in modo che la frazione di molecole con velocità fra v e $v + \Delta v$ sia, per Δv piccolo, uguale a $f(v)\Delta v$: è l'**area** sotto la curva in quell'intervallo. L'area totale sotto la curva vale 1, cioè il 100% delle molecole. Si misura in s/m, l'inverso di una velocità, così che $f(v)\Delta v$ sia un numero puro. La formula della curva va oltre questo corso, e la ricaverai con l'analisi matematica; qui ci interessa saperla leggere.

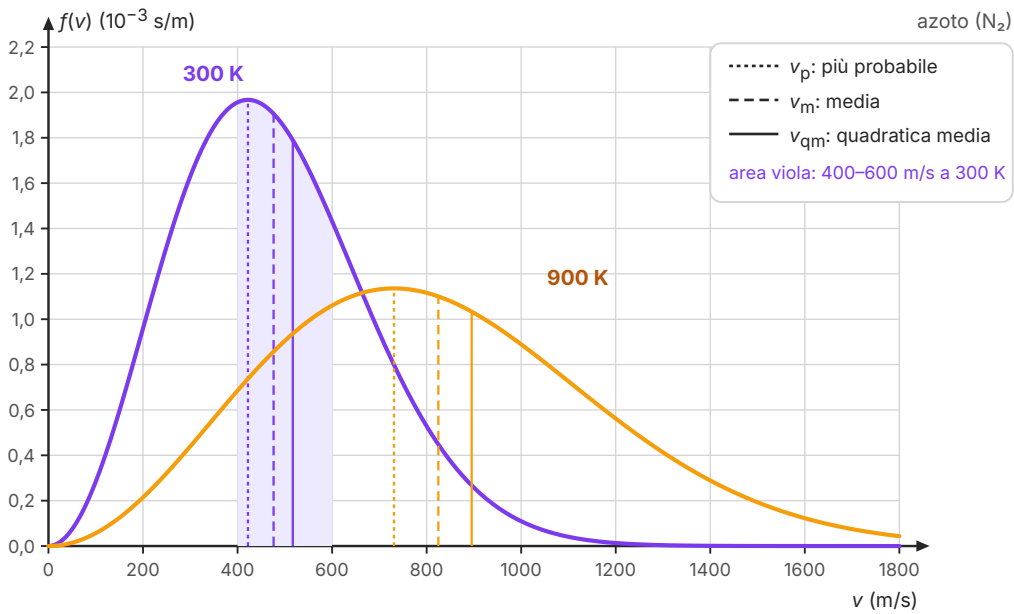

Figura 15.3 Distribuzione delle velocità di Maxwell per le molecole di azoto a 300 K (viola) e a 900 K (arancione), calcolata con la formula di Maxwell. Le linee verticali segnano la velocità più probabile v_p, la velocità media v_m e la velocità quadratica media v_{qm}. L'area colorata è la frazione di molecole con velocità fra 400 m/s e 600 m/s a 300 K. Le due curve racchiudono la stessa area.

La curva parte da zero (pochissime molecole sono quasi ferme), sale fino a un massimo e poi scende con una lunga coda verso le velocità alte, senza essere simmetrica. Tre velocità caratteristiche ne riassumono la forma:

- la **velocità più probabile** v_p, dove la curva ha il massimo: è la velocità attorno alla quale si trova il maggior numero di molecole;
- la **velocità media delle molecole** v_m, la media aritmetica dei moduli delle velocità;
- la velocità quadratica media v_{qm}, la radice della media dei quadrati.

Per qualunque gas e a qualunque temperatura le tre velocità stanno nell'ordine $v_p < v_m < v_{qm}$, e nei rapporti fissi 1 : 1,13 : 1,22. La coda verso destra sposta la media oltre il massimo, e il quadrato dà ancora più peso alle molecole veloci. Per l'azoto a 300 K i valori sono $v_p \approx 422$ m/s, $v_m \approx 476$ m/s e $v_{qm} \approx 517$ m/s.

Quando la temperatura sale, la curva si sposta verso destra, si allarga e si abbassa: le tre velocità crescono come $\sqrt{T}$ (a 900 K, il triplo di 300 K, sono $\sqrt{3} \approx 1{,}73$ volte maggiori: 731 m/s, 825 m/s e 895 m/s), e il massimo si abbassa perché l'area deve restare uguale a 1. Soprattutto cresce, e molto, la coda: le molecole di azoto più veloci di 1000 m/s sono circa l'1% a 300 K e circa il 29% a 900 K. Molti fenomeni dipendono proprio da queste poche molecole veloci.

Ne hai già incontrato uno: l'evaporazione (*Fisica 2*, capitolo 13). Le molecole che sfuggono da un liquido sono quelle della coda veloce, e per questo il liquido che resta si raffredda. Lo stesso vale per molte reazioni chimiche, che avvengono solo negli urti abbastanza energetici: scaldando un poco il sistema, la frazione di molecole nella coda cresce molto più della temperatura, e la reazione accelera sensibilmente.

ESEMPIO SVOLTO

Leggere la distribuzione di Maxwell

Problema. Usa la curva a 300 K della Figura 15.3. a) Stima la frazione di molecole di azoto con velocità fra 400 m/s e 600 m/s. b) Ripeti la stima a 900 K. c) Commenta il risultato.

Soluzione. a) La frazione è l'area colorata. La approssimiamo con due rettangoli larghi 100 m/s, alti quanto la curva a metà di ciascun intervallo. Dal grafico f(450 m/s) ≈ 1,95 × 10^{-3} s/m e f(550 m/s) ≈ 1,66 × 10^{-3} s/m, quindi

$$\text{frazione} \approx (1{,}95 + 1{,}66) \times 10^{-3}\ \text{s/m} \times 100\ \text{m/s} \approx 0{,}36$$

cioè circa il 36% delle molecole. b) A 900 K la curva arancione nello stesso intervallo vale circa 0,80 × 10^{-3} s/m a 450 m/s e 0,99 × 10^{-3} s/m a 550 m/s: la frazione è circa (0,80 + 0,99) × 10^{-3} × 100 ≈ 0,18, il 18%.

c) A 300 K l'intervallo 400–600 m/s contiene il massimo della curva e quindi una buona parte delle molecole; a 900 K le molecole si sono distribuite su un intervallo di velocità molto più ampio, e la stessa fascia ne contiene circa la metà. **Controllo.** Il calcolo esatto dell'area con la formula di Maxwell dà 35,9% e 17,9%: la stima con due rettangoli sbaglia di pochi millesimi, perché la curva in quell'intervallo è quasi rettilinea.

15.5 L'energia interna di un gas perfetto

15.5.1 Il gas monoatomico

Nel volume dello scorso anno (*Fisica 2*, capitolo 10) hai chiamato energia interna l'energia dei moti disordinati e delle interazioni delle particelle di un corpo. Per un gas perfetto la teoria cinetica permette di calcolarla. Le molecole non interagiscono fra un urto e l'altro, quindi non c'è energia potenziale di interazione. Se poi le molecole sono singoli atomi, come nei gas nobili, l'unica energia è quella cinetica di traslazione. Un gas di questo tipo si chiama **gas monoatomico**; la sua energia interna è la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole, cioè N volte l'energia cinetica media:

$$U = NK_{\text{m}} = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T = \frac{3}{2}nRT$$

È l'**energia interna di un gas perfetto** monoatomico. Una mole di elio a 20 °C, per esempio, ha U = 1,5 × 8,314 J/(mol·K) × 293,15 K ≈ 3,66 kJ. Il risultato più importante è qualitativo: **per una data quantità di gas perfetto, l'energia interna dipende soltanto dalla temperatura**, non dal volume né dalla pressione. Comprimere un gas a temperatura costante cambia la frequenza degli urti, non l'energia delle molecole. Poiché $nRT = pV$, si può anche scrivere $U = (3/2)pV$.

15.5.2 Gradi di libertà ed equipartizione

Che cosa cambia se le molecole hanno più atomi? Una molecola di azoto o di ossigeno è formata da due atomi legati, come un piccolo manubrio: un **gas biatomico**. Oltre a spostarsi, può **ruotare**, e anche la rotazione ha la sua energia cinetica. Per contare i modi indipendenti in cui una molecola può avere energia si usano i **gradi di libertà** (Figura 15.4): un atomo puntiforme ha 3 gradi di libertà di traslazione, uno per ogni asse; una molecola biatomica ne ha 3 di traslazione più 2 di rotazione, attorno ai due assi perpendicolari al legame. La rotazione attorno all'asse del legame non conta, perché il momento d'inerzia dei due atomi rispetto a quell'asse è trascurabile (capitolo 9).

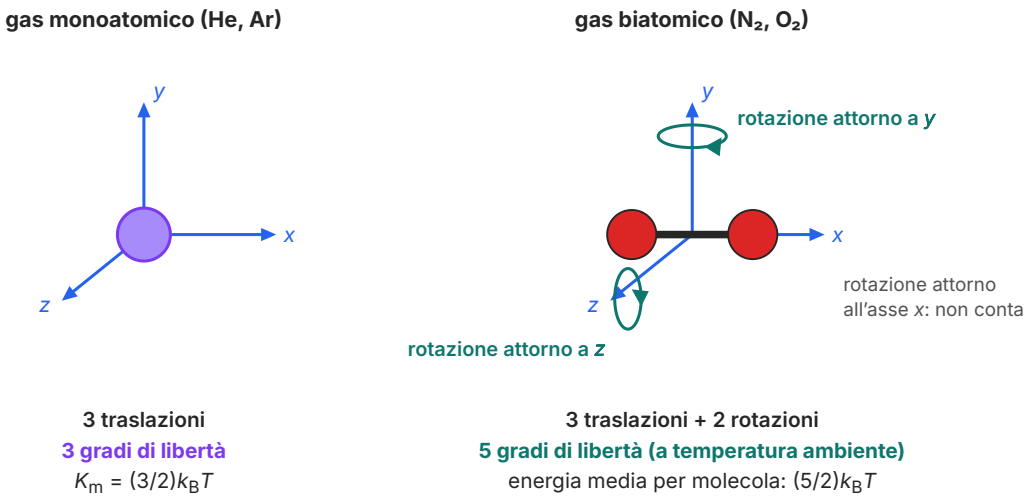

Figura 15.4 Gradi di libertà. Un atomo di un gas monoatomico può soltanto traslare lungo i tre assi: 3 gradi di libertà. Una molecola biatomica può anche ruotare attorno ai due assi perpendicolari al legame: 5 gradi di libertà a temperatura ambiente. La rotazione attorno all'asse del legame non contribuisce.

Il risultato $K_m = (3/2)k_BT$ si legge come $\frac{1}{2}k_BT$ per ciascuno dei tre gradi di libertà di traslazione. La fisica statistica dell'Ottocento lo generalizzò nel **principio di equipartizione dell'energia**: **in un gas all'equilibrio a temperatura T, ogni grado di libertà contribuisce in media con $\frac{1}{2}k_BT$ all'energia di una molecola**. Per un gas biatomico a temperatura ambiente l'energia media di una molecola è dunque $(5/2)k_BT$ e

$$U = \frac{5}{2}nRT \qquad \text{(gas biatomico a temperatura ambiente)}$$

Due precisazioni. La prima: anche in un gas biatomico l'energia cinetica media di **traslazione** resta $(3/2)k_B T$, ed è questa che determina la pressione e v_{qm}; i gradi di rotazione aggiungono energia interna senza cambiare la pressione. La seconda: l'equipartizione è un risultato della fisica classica, e ha dei limiti. Una molecola biatomica può anche vibrare, come due masse unite da una molla (capitolo 4), ma a temperatura ambiente le vibrazioni dell'azoto e dell'ossigeno praticamente non contribuiscono; a temperature molto basse anche le rotazioni dell'idrogeno smettono di contribuire. Il perché lo spiega la fisica quantistica: l'energia di rotazione e di vibrazione di una molecola non può variare con continuità. Come l'energia interna entri nei bilanci di energia di un gas, insieme al lavoro e al calore, lo studierai l'anno prossimo con il primo principio della termodinamica.

15.6 Gas reali, cammino libero medio e moto browniano

15.6.1 Quando il modello non basta

Il modello del gas perfetto descrive bene i gas reali a bassa pressione e ad alta temperatura, lontano dalla condensazione. Quando un gas viene compresso molto o raffreddato vicino al punto in cui diventa liquido, le due ipotesi più forti del modello smettono di valere: le molecole occupano una parte non trascurabile del volume, e si attraggono a vicenda. Le misure lo mostrano: il rapporto $pV/(nRT)$, che per un gas perfetto vale sempre 1, per molti gas se ne allontana di alcuni punti percentuali già a qualche decina di atmosfere, e la liquefazione stessa è un fenomeno che il gas perfetto non può prevedere: senza attrazione, nulla terrebbe unite le molecole di un liquido.

APPROFONDIMENTO

L'equazione di van der Waals

Il fisico olandese Johannes Diderik van der Waals propose di correggere l'equazione di stato con due parametri, diversi per ogni gas. Per n moli in un volume V la sua equazione, detta **equazione di van der Waals**, è

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Il parametro b, detto **covolume**, è il volume «escluso» da una mole di molecole: il volume in cui ogni molecola può muoversi è $V - nb$, non V. Il termine an^2/V^2 tiene conto dell'attrazione: una molecola che sta per urtare la parete è trattenuta dalle altre, che sono tutte dalla stessa parte, e colpisce la parete un po' più piano; la pressione misurata è quindi minore di quella che avrebbe un gas senza attrazioni. La correzione cresce con il quadrato della densità del gas, perché dipende sia dal numero di molecole che urtano sia dal numero di quelle che le trattengono.

Per l'anidride carbonica $a = 0{,}364\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$ e $b = 4{,}27 \times 10^{-5}\ \text{m}^3/\text{mol}$. Una mole in 1,00 L a 300 K avrebbe, da gas perfetto, una pressione di 2,49 MPa; l'equazione di van der Waals dà 2,61 MPa − 0,36 MPa ≈ 2,24 MPa, circa il 10% in meno: il covolume farebbe salire la pressione, l'attrazione la fa scendere di più.

Le isoterme di van der Waals (Figura 15.5) ad alta temperatura somigliano alle iperboli del gas perfetto; scendendo, si deformano, fino a una temperatura in cui compare un punto di flesso orizzontale; più in basso la curva oscilla. Quella temperatura è la **temperatura critica**: sopra di essa il gas non si può liquefare per sola compressione. Con i parametri della CO_2 l'equazione la prevede a circa 304 K, molto vicino al valore misurato, 31 °C. Sotto la temperatura critica il tratto oscillante non descrive ciò che accade davvero: comprimendo, il gas comincia a condensare e la pressione resta costante finché tutto è diventato liquido.

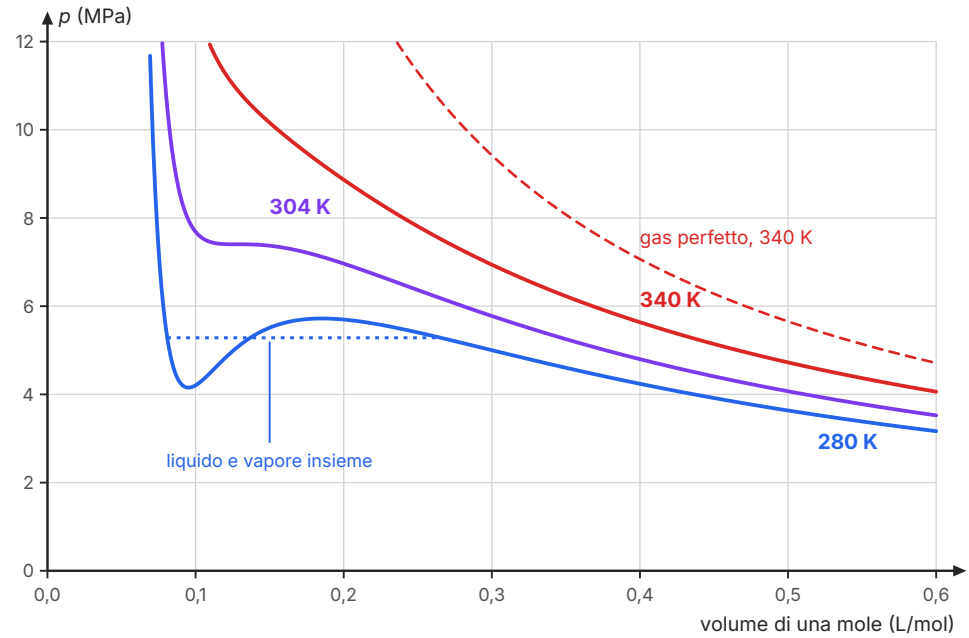

Figura 15.5 Isoterme di van der Waals per una mole di anidride carbonica (a = 0,364 Pa·m^6/mol^2, b = 4,27 × 10^{-5} m^3/mol), calcolate con l'equazione. A 340 K l'isoterma di van der Waals (rossa) sta sotto quella del gas perfetto (tratteggiata). A 304 K, la temperatura critica prevista dal modello, compare il flesso orizzontale del punto critico. A 280 K il tratto oscillante del modello va sostituito con il tratto orizzontale punteggiato, a pressione costante, dove liquido e vapore coesistono.

15.6.2 Il cammino libero medio

Se le molecole dell'aria vanno a 500 m/s, perché il profumo spruzzato in un angolo della stanza impiega minuti per arrivare dall'altra parte? Perché nessuna molecola va lontano in linea retta. Le molecole hanno dimensioni piccole ma non nulle, e sono tantissime: ogni molecola urta continuamente le altre e cambia direzione. La distanza media che una molecola percorre fra due urti successivi si chiama **cammino libero medio**. Nell'aria a 20 °C e a pressione atmosferica è di circa 7 × 10^{-8} m, poco meno di un decimo di micrometro: circa venti volte la distanza media fra le molecole. A 500 m/s, quindi, ogni molecola subisce qualche miliardo di urti al secondo.

Il cammino di una molecola è perciò una linea spezzata in miliardi di tratti orientati a caso, una specie di passeggiata di un ubriaco. Lo spostamento netto non cresce in proporzione al tempo, come in un moto rettilineo uniforme, ma molto più lentamente, come la radice quadrata del tempo. È la **diffusione**: il mescolamento di due sostanze dovuto al moto disordinato delle molecole. In un minuto, per sola diffusione, le molecole di un profumo avanzano di pochi centimetri; se in una stanza l'odore arriva in fretta è merito delle correnti d'aria, che lo trasportano

tutto insieme. Il cammino libero medio è inversamente proporzionale alla densità del gas: nell'alto vuoto di un laboratorio, o in alta atmosfera, le molecole percorrono metri o chilometri senza urtarsi.

15.6.3 Il moto browniano

Nel 1827 il botanico scozzese Robert Brown osservò al microscopio le minuscole particelle contenute nei granuli di polline sospesi in acqua, e le vide agitarsi senza sosta, in un tremolio irregolare che non si fermava mai. Pensò dapprima a una forma di vita, ma osservò lo stesso moto in particelle di sostanze minerali, che vive non erano di certo. Questo moto incessante di particelle sospese in un fluido si chiama **moto browniano**.

La spiegazione è la teoria cinetica. Una particella di un micrometro, immersa in acqua, è urtata in ogni istante da un numero enorme di molecole, da tutte le parti. In media le spinte si compensano; ma il numero di urti da un lato e dall'altro fluttua continuamente, e la particella, abbastanza piccola da risentirne, si sposta a scatti in direzioni casuali (Figura 15.6). Il moto browniano è dunque il moto molecolare reso visibile: la particella si comporta come una molecola gigante del liquido.

Nel 1905 Albert Einstein ne fece una teoria quantitativa. Previde che lo spostamento di una particella browniana non si può usare per misurare una velocità, ma che il valore medio del **quadrato** dello spostamento, lo **spostamento quadratico medio** $\langle r^2 \rangle$, cresce in proporzione al tempo. Per una particella che si muove in un piano

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt \qquad \text{con} \qquad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p}$$

dove r_p è il raggio della particella, η la viscosità del liquido, e $6\pi\eta r_p$ il coefficiente della legge di Stokes che hai incontrato nel capitolo 11. La costante D, che si misura in m^2/s, si chiama coefficiente di diffusione. Le misure accurate del moto browniano fatte negli anni successivi da Jean Perrin confermarono la previsione e permisero di ricavare dalla formula la costante di Boltzmann, e quindi il numero di Avogadro, in accordo con i valori ottenuti per altre vie. Per la gran parte dei fisici fu la prova che atomi e molecole esistono davvero.

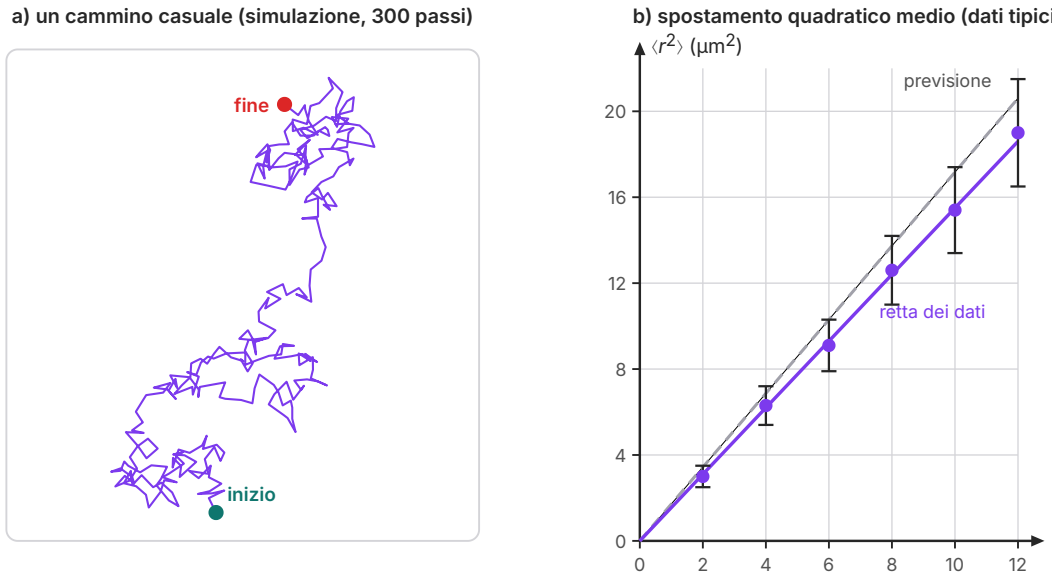

Figura 15.6 a) Il cammino di una particella browniana nel piano, simulato con 300 passi di lunghezza e direzione casuali: lo spostamento netto è piccolo rispetto alla strada percorsa. b) Spostamento quadratico medio di goccioline di grasso nel latte diluito in funzione del tempo (dati tipici dell'attività di laboratorio, con le barre d'incertezza): i punti stanno su una retta per l'origine, come prevede la teoria di Einstein. La retta grigia tratteggiata è la previsione con D calcolato per goccioline di raggio 0,50 μm.

Il moto browniano ha un antenato poetico. Nel *De rerum natura* Lucrezio invita a osservare i granelli di polvere che danzano in un raggio di sole entrato in una stanza buia, e li legge come l'immagine visibile del moto invisibile degli atomi: sono i versi citati all'inizio del capitolo. L'intuizione era profonda, ma l'esempio non è un vero moto browniano: i granelli di polvere visibili a occhio nudo sono troppo grandi per risentire degli urti delle singole molecole, e a muoverli sono soprattutto le correnti dell'aria.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: il moto browniano nel latte

Materiali. Un microscopio ottico con obiettivo 40× (ingrandimento totale circa 400×); un vetrino portaoggetti, un coprioggetto e un vetrino micrometrico (una scala incisa con divisioni di 10 µm) per la calibrazione; latte intero diluito circa 1 : 100 in acqua distillata; uno smartphone con un adattatore per l'oculare; un termometro; un programma di analisi video che segni la posizione di un punto fotogramma per fotogramma.

Procedimento. 1) Filma il vetrino micrometrico con lo stesso ingrandimento: ti serve il fattore di conversione da pixel a micrometri. 2) Metti una goccia di latte diluito sul vetrino, coprila con il coprioggetto e aspetta un minuto, perché le correnti si calmino. 3) Misura la temperatura della stanza e filma per 60 s. 4) Scegli dieci goccioline piccole, ben a fuoco e lontane dai bordi, e stima il loro diametro dal video. 5) Per ciascuna registra la posizione ogni 2 s. 6) Per ogni intervallo t = 2 s, 4 s, ..., 12 s calcola i quadrati degli spostamenti, $r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$, su tutti i tratti di quella durata e di tutte le goccioline, e fanne la media.

La previsione. Le goccioline scelte hanno un diametro di (1,0 ± 0,2) µm, quindi r_p = (0,50 ± 0,10) µm; l'acqua a 20 °C ha $\eta = 1{,}0 \times 10^{-3}$ Pa·s. La teoria di Einstein prevede $D = k_B T/(6\pi\eta r_p) \approx 4{,}3 \times 10^{-13}$ m²/s, cioè una retta $\langle r^2 \rangle = 4Dt$ di pendenza $4D \approx 1{,}72$ µm²/s. L'incertezza della previsione viene soprattutto dal raggio: il 20% di r_p dà il 20% di D, quindi (1,7 ± 0,3) µm²/s.

Tabella 15.2 Spostamento quadratico medio delle goccioline (dati tipici: media su dieci goccioline) e valore previsto con $D = 4{,}3 \times 10^{-13}$ m²/s.

t (s)	$\langle r^2 \rangle$ misurato (µm²)	$4Dt$ previsto (µm²)
2	3,0 ± 0,5	3,4
4	6,3 ± 0,9	6,9
6	9,1 ± 1,2	10,3
8	12,6 ± 1,6	13,7
10	15,4 ± 2,0	17,2
12	19,0 ± 2,5	20,6

Che cosa concludere. I punti della Figura 15.6b stanno su una retta che passa per l'origine: lo spostamento quadratico medio cresce in proporzione al tempo, come previsto, mentre lo spostamento medio non cresce affatto (le goccioline vanno in tutte le direzioni). La retta per l'origine che meglio approssima i dati ha pendenza (1,55 ± 0,09) µm²/s. La differenza dalla previsione, 1,72 − 1,55 ≈ 0,17 µm²/s, è minore della somma delle incertezze, 0,3 + 0,09 ≈ 0,4 µm²/s: come in *Fisica 1*, capitolo 4, misura e previsione sono compatibili. Tutti i punti stanno un po' sotto la

previsione: è probabile che le goccioline scelte, per essere ben visibili, fossero in media un po' più grandi di quanto stimato.

Sicurezza. Maneggia con cura vetrini e coprioggetti, che si rompono facilmente in schegge taglienti; non guardare mai il Sole o la lampada attraverso il microscopio.

Per la relazione. Riporta il fattore di calibrazione, la temperatura e la tabella delle medie con le loro incertezze (la deviazione standard della media). Traccia il grafico di $\langle r^2 \rangle$ in funzione di t con le barre d'errore e la retta prevista. Controlla che anche la media degli spostamenti Δx sia vicina a zero: se non lo è, c'è una corrente nel liquido, da sottrarre. Infine rovescia il ragionamento, come Perrin: dalla pendenza misurata ricava k_B = (pendenza) × $6\pi\eta r_p/(4T)$ e il numero di Avogadro $N_A = R/k_B$. Con questi dati trovi circa $1{,}2 \times 10^{-23}$ J/K e 7×10^{23} mol^{-1}: discuti perché l'incertezza è così grande.

IN SINTESI

Le formule del capitolo

$pV = \frac{1}{3}Nmv_{qm}^2 = \frac{2}{3}NK_m$; $p = \frac{1}{3}dv_{qm}^2$ — pressione di un gas perfetto (Pa) dagli urti elastici delle molecole sulle pareti; N è il numero di molecole, m (kg) la massa di una molecola, d (kg/m^3) la densità del gas.

$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ — velocità quadratica media (m/s): la radice della media dei quadrati delle velocità, non la media delle velocità.

$K_m = (3/2)k_BT$ — energia cinetica media di traslazione di una molecola (J), con T in kelvin. Vale per ogni gas perfetto, monoatomico o no: la temperatura assoluta misura l'agitazione molecolare.

$v_{qm} = \sqrt{(3k_BT/m)} = \sqrt{(3RT/M_{mol})}$ — con M_{mol} in kg/mol; a parità di T le molecole leggere sono le più veloci.

$v_p < v_m < v_{qm}$, nel rapporto 1 : 1,13 : 1,22 — le tre velocità caratteristiche della distribuzione di Maxwell; tutte crescono come $\sqrt{T}$.

$U = (3/2)nRT$ (gas perfetto monoatomico); $U = (5/2)nRT$ (gas perfetto biatomico a temperatura ambiente) — energia interna (J): dipende solo dalla temperatura; ogni grado di libertà contribuisce con $\frac{1}{2}k_BT$ per molecola (equipartizione, risultato classico).

$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$ — equazione di van der Waals per un gas reale: b (m^3/mol) è il covolume, a (Pa·m^6/mol^2) misura l'attrazione fra le molecole.

$\langle r^2 \rangle = 4Dt$, $D = k_BT/(6\pi\eta r_p)$ — moto browniano nel piano (Einstein, 1905): lo spostamento quadratico medio (m^2) cresce in proporzione al tempo.

SINTESI

- La teoria cinetica descrive un gas come un numero enorme di molecole in moto disordinato e ne ricava le grandezze macroscopiche come medie, applicando alle molecole la meccanica di Newton.
- Il modello del gas perfetto suppone molecole puntiformi, che non interagiscono se non negli urti, e urti elastici con le pareti; un gas reale vi si avvicina tanto più quanto più è rarefatto.
- Dall'impulso $2mv_x$ che ogni molecola cede alla parete si ricava $pV = \frac{1}{3}Nmv_{qm}^2$, dove $v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ è la velocità quadratica media.
- Confrontando con $pV = Nk_BT$ si trova $K_m = (3/2)k_BT$: la temperatura assoluta è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle molecole, la stessa per tutti i gas alla stessa temperatura.
- $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})}$: a 20 °C circa 480 m/s per l'ossigeno e 1,9 km/s per l'idrogeno; per raddoppiare v_{qm} bisogna quadruplicare T.
- Secondo una regola pratica, un corpo celeste trattiene un gas per miliardi di anni se la sua velocità di fuga supera di circa sei volte la velocità quadratica media di quel gas: per questo la Terra ha perso quasi tutto l'idrogeno e l'elio, e la Luna non ha atmosfera.
- Le velocità molecolari seguono la distribuzione di Maxwell; le velocità caratteristiche stanno nell'ordine $v_p < v_m < v_{qm}$, e salendo di temperatura la curva si sposta verso destra e si allarga.
- L'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura: $(3/2)nRT$ per un gas monoatomico, $(5/2)nRT$ per un gas biatomico a temperatura ambiente, perché ogni grado di libertà contribuisce con $\frac{1}{2}k_BT$ per molecola.
- I gas reali si allontanano dal modello ad alta pressione e bassa temperatura; l'equazione di van der Waals tiene conto del volume delle molecole e della loro attrazione, e prevede la temperatura critica.
- Per gli urti fra le molecole, il cammino libero medio nell'aria è di circa un decimo di micrometro, e la diffusione è lenta nonostante le velocità molecolari elevate.
- Il moto browniano è il moto molecolare reso visibile: lo spostamento quadratico medio di una particella sospesa cresce in proporzione al tempo (Einstein, 1905), e le misure di Perrin convinsero i fisici dell'esistenza delle molecole.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● La velocità quadratica media v_{qm} delle molecole di un gas è:
   - **A.** la media aritmetica dei moduli delle velocità
   - **B.** la radice quadrata della media dei quadrati delle velocità
   - **C.** la velocità che ha il maggior numero di molecole
   - **D.** la velocità massima raggiunta da una molecola

2. ● Se la temperatura assoluta di un gas perfetto raddoppia, l'energia cinetica media di traslazione delle sue molecole:
   - **A.** raddoppia
   - **B.** quadruplica
   - **C.** aumenta di un fattore √2
   - **D.** resta la stessa, perché dipende solo dalla massa delle molecole

3. ● Quattro gas sono alla stessa temperatura. Le molecole con la velocità quadratica media maggiore sono quelle di:
   - **A.** anidride carbonica
   - **B.** ossigeno
   - **C.** elio
   - **D.** idrogeno

4. ●● Per raddoppiare la velocità quadratica media delle molecole di un gas che si trova a 300 K bisogna portarlo a:
   - **A.** 600 K
   - **B.** 424 K
   - **C.** 1200 K
   - **D.** 327 °C

5. ● Nella distribuzione delle velocità di Maxwell la velocità più probabile, la velocità media e la velocità quadratica media stanno nell'ordine:
   - **A.** $v_{qm} < v_m < v_p$
   - **B.** $v_p < v_m < v_{qm}$
   - **C.** $v_m < v_p < v_{qm}$
   - **D.** $v_p = v_m = v_{qm}$

6. ●● L'energia interna di una data quantità di gas perfetto monoatomico dipende:
   A. dalla pressione e dal volume, ma non dalla temperatura
   B. soltanto dal volume
   C. dalla massa delle molecole e dalla temperatura
   D. soltanto dalla temperatura

7. ●● Una molecola di massa m urta elasticamente una parete perpendicolare all'asse x con componente della velocità v_x. L'impulso che la parete riceve vale, in modulo:
   A. $2mv_x$
   B. mv_x
   C. $\frac{1}{2}mv_x^2$
   D. zero, perché l'urto è elastico

8. ●● Il moto browniano di una gocciolina sospesa in un liquido è causato:
   A. dalle correnti di convezione nel liquido
   B. dalla vita propria della gocciolina
   C. dagli urti, non bilanciati istante per istante, delle molecole del liquido
   D. dall'attrazione gravitazionale fra le goccioline

Vero o falso

9. ● Alla stessa temperatura, una molecola di ossigeno e un atomo di elio hanno in media la stessa energia cinetica di traslazione. V / F

10. ● In un gas a temperatura T tutte le molecole si muovono con la velocità quadratica media. V / F

11. ●● Se si dimezza il volume di un gas perfetto a temperatura costante, la pressione raddoppia perché raddoppia la velocità quadratica media delle molecole. V / F

12. ●● L'energia interna di una mole di azoto a temperatura ambiente vale $(3/2)RT$, come quella di una mole di elio. V / F

13. ●● Nell'equazione di van der Waals il parametro b tiene conto dell'attrazione fra le molecole. V / F

Applicare

14. ● Calcola l'energia cinetica media di traslazione delle molecole dell'aria nei polmoni, a 37 °C.

15. ● Calcola la velocità quadratica media degli atomi di argon a 0 °C (massa molare 39,95 g/mol).

16. ● A quale temperatura, in kelvin e in gradi Celsius, l'energia cinetica media di traslazione delle molecole di un gas vale $1{,}00 \times 10^{-20}$ J?

17. ●● Un gas ha densità 0,160 kg/m^3 alla pressione di $1{,}00 \times 10^5$ Pa. Calcola la velocità quadratica media delle sue molecole.

18. ●● Usa la Figura 15.2. a) Calcola il rapporto fra la velocità quadratica media dell'idrogeno e quella dell'ossigeno a 20 °C. b) Verifica che il rapporto è uguale alla radice quadrata del rapporto inverso fra le masse molari.

19. ●● Calcola l'energia interna di 2,0 mol di elio a 300 K, e quella di 2,0 mol di azoto alla stessa temperatura. Perché sono diverse?

20. ● Completa. Se la temperatura assoluta di un gas aumenta del 21%, la velocità quadratica media delle sue molecole aumenta del _____ %, e l'energia cinetica media di traslazione aumenta del _____ %.

21. ●● Una bombola da 50 L contiene un gas alla pressione di $2{,}0 \times 10^5$ Pa. Calcola l'energia cinetica totale di traslazione delle sue molecole. Serve conoscere la temperatura o il tipo di gas?

Problemi

22. ●● Una molecola di azoto (massa molare 28,01 g/mol) rimbalza avanti e indietro, lungo l'asse x, fra due pareti opposte di un recipiente cubico di lato 10 cm, con $v_x = 400$ m/s; trascura gli urti con altre molecole. a) Calcola la massa della molecola e l'impulso che cede alla parete in ogni urto. b) Quante volte al secondo urta la stessa parete? c) Calcola la forza media che esercita sulla parete e la pressione corrispondente. d) Perché, nonostante questi valori minuscoli, l'aria nel recipiente esercita una pressione di circa 10^5 Pa?

23. ●● L'aria è formata soprattutto da azoto (28,01 g/mol) e ossigeno (32,00 g/mol). a) Alla temperatura di 20 °C, quale delle due molecole ha l'energia cinetica media di traslazione maggiore? b) Calcola il rapporto fra le loro velocità quadratiche medie. c) A quale temperatura le molecole di ossigeno avrebbero la velocità quadratica media che le molecole di azoto hanno a 20 °C?

24. ●●● Applica la regola pratica della teoria cinetica sulla ritenzione delle atmosfere (velocità di fuga $\geq 6\, v_{qm}$ circa). a) Con i dati della Tabella A.2 calcola la velocità di fuga dalla Luna. b) Un'ipotetica atmosfera lunare di argon (39,95 g/mol), a contatto con il suolo illuminato a 390 K, sarebbe trattenuta? c) Marte ha massa $6{,}42 \times 10^{23}$ kg e raggio $3{,}39 \times 10^6$ m. Calcola la sua velocità di fuga e stabilisci se può trattenere l'anidride carbonica (44,01 g/mol), supponendo che la parte alta della sua atmosfera sia a circa 300 K. Confronta con il fatto che Marte ha un'atmosfera sottile, fatta quasi tutta di CO_2.

25. ●●● Un recipiente rigido di 2,0 L contiene ossigeno a 20 °C e alla pressione di $1{,}5 \times 10^5$ Pa. Il recipiente viene scaldato fino a 120 °C. a) Calcola la nuova pressione, dicendo quale legge usi. b) Calcola la velocità quadratica media delle molecole prima e dopo. c) Calcola l'energia cinetica totale di traslazione del gas prima e dopo, e la sua energia interna prima e dopo (l'ossigeno è biatomico).

26. ●● Un fascio di atomi di argon (39,95 g/mol), tutti con velocità 550 m/s, colpisce perpendicolarmente una piastra di 1,0 cm^2; sulla piastra arrivano $1{,}0 \times 10^{20}$ atomi al secondo. a) Se gli atomi rimbalzano elasticamente, quale forza media esercita il fascio sulla piastra? Quale pressione? b) Come cambierebbe la forza se gli atomi restassero attaccati alla piastra? Usa il teorema dell'impulso (capitolo 6).

27. ●● Una sferetta di plastica di diametro 2,0 μm è sospesa in acqua a 25 °C ($\eta = 1{,}0 \times 10^{-3}$ Pa·s). a) Calcola il suo coefficiente di diffusione $D = k_B T/(6\pi\eta r_p)$. b) Per una sola direzione la teoria di Einstein dà $\langle x^2 \rangle = 2Dt$: dopo quanto tempo lo spostamento quadratico medio lungo x raggiunge $(10\ \mu\text{m})^2$? c) Di quanto si sposta, in media, in un minuto? Commenta il risultato confrontandolo con il cammino effettivamente percorso.

28. ●●● Una mole di anidride carbonica è chiusa in un recipiente di 0,500 L a 27 °C. Per la CO_2 $a = 0{,}364$ Pa·m^6/mol^2 e $b = 4{,}27 \times 10^{-5}$ m^3/mol. a) Calcola la pressione prevista dal modello del gas perfetto. b) Calcola la pressione prevista dall'equazione di van der Waals, separando il contributo del covolume da quello dell'attrazione. c) Di quanto differiscono, in percentuale? Quale delle due correzioni prevale, e perché il risultato è diverso da quello dell'esempio del testo (1,00 mol in 1,00 L)?

29. ●●● Un contenitore contiene una miscela di 1,00 mol di elio e 1,00 mol di azoto a 300 K. a) Calcola l'energia interna della miscela. b) Calcola la velocità quadratica media degli atomi di elio e delle molecole di azoto. c) Che frazione dell'energia interna dell'azoto è energia di rotazione? d) Un compagno sostiene che, poiché le molecole di elio sono più veloci, l'elio contribuisce di più all'energia di traslazione della miscela. Ha ragione?

Ragionare e argomentare

30. ●● Le molecole di un profumo si muovono a qualche centinaio di metri al secondo, eppure, in una stanza senza correnti d'aria, il profumo spruzzato in un angolo arriva dall'altra parte solo dopo molti minuti. Spiega perché, usando il cammino libero medio, e spiega perché in una stanza reale l'odore arriva molto prima.

31. ●● Trova l'errore. Uno studente scrive: «Portando l'aria di una stanza da 10 °C a 20 °C la temperatura raddoppia, quindi raddoppia anche l'energia cinetica media delle molecole; e a 0 °C le molecole sono ferme». Correggi le due affermazioni.

32. ●●● Stima. Un'aula misura circa 8 m × 6 m × 3 m e contiene aria a pressione atmosferica. a) Stima l'energia cinetica totale di traslazione delle molecole dell'aria e confrontala con l'energia cinetica di un'automobile di 1200 kg a 30 m/s. b) Stima l'energia interna dell'aria, che è soprattutto biatomica. c) Se si accende il riscaldamento, l'aria si scalda ma la pressione resta quella esterna, perché l'aula non è a tenuta: un po' d'aria esce. Che cosa succede all'energia interna dell'aria contenuta nell'aula? Perché quest'energia non si può usare per muovere l'automobile?

33. ●● Discuti i limiti del modello. Il modello del gas perfetto suppone molecole puntiformi che non si attraggono. a) In quali condizioni di pressione e di temperatura un gas reale se ne allontana, e perché? b) Quale fenomeno, impossibile per un gas perfetto, segnala che il modello non vale più? c) Perché, vicino a quel fenomeno, la pressione di un gas reale è di solito minore di quella prevista dal modello?

PER APPROFONDIRE

- [BER] D. Bernoulli, *Hydrodynamica*: la decima sezione, in cui la pressione dell'aria è spiegata con gli urti di corpuscoli in moto rapidissimo.
- [MAX] J. C. Maxwell, *Theory of Heat*: il libro divulgativo di Maxwell sul calore, con i capitoli sulla teoria molecolare dei gas.
- [FEY] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: i capitoli sulla teoria cinetica dei gas, sulla distribuzione delle velocità e sul moto browniano.
- [EIN] A. Einstein, L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*: le pagine sulla teoria cinetica della materia e sul moto browniano come prova dell'esistenza delle molecole.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sulla teoria cinetica dei gas, con esercizi graduati.

Glossario del capitolo

Cammino libero medio
Distanza media percorsa da una molecola fra due urti successivi; nell'aria in condizioni ordinarie è di circa 7×10^{-8} m.

Covolume
Il parametro b dell'equazione di van der Waals: il volume escluso dal moto da una mole di molecole.

Densità numerica
Numero di molecole per unità di volume, N/V (m^{-3}); per un gas perfetto vale $p/(k_B T)$.

Diffusione
Mescolamento spontaneo di sostanze dovuto al moto disordinato delle molecole; lo spostamento netto cresce come la radice quadrata del tempo.

Distribuzione delle velocità di Maxwell
Curva che dà, in un gas in equilibrio, la frazione di molecole con velocità in ogni intervallo; si sposta verso velocità maggiori e si allarga quando la temperatura sale.

Energia cinetica media di traslazione
Media dell'energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$ delle molecole di un gas, K_m; per un gas perfetto vale $(3/2)k_B T$.

Energia interna di un gas perfetto
Somma delle energie cinetiche delle molecole: $(3/2)nRT$ per un gas monoatomico, $(5/2)nRT$ per un gas biatomico a temperatura ambiente; dipende solo dalla temperatura.

Equazione di van der Waals
Equazione di stato dei gas reali, $(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$, che tiene conto del volume delle molecole (b) e della loro attrazione (a).

Gas biatomico
Gas le cui molecole sono formate da due atomi, come N_2 e O_2; a temperatura ambiente ha 5 gradi di libertà (3 di traslazione e 2 di rotazione).

Gas monoatomico
Gas le cui molecole sono singoli atomi, come i gas nobili; ha 3 gradi di libertà di traslazione.

Gradi di libertà
Modi indipendenti in cui una molecola può possedere energia (traslazioni lungo i tre assi, rotazioni, vibrazioni).

Interpretazione microscopica della temperatura
Risultato della teoria cinetica: la temperatura assoluta di un gas perfetto è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle sue molecole.

Moto browniano
Moto irregolare e incessante di piccole particelle sospese in un fluido, dovuto agli urti non bilanciati delle molecole del fluido (Brown, 1827; teoria di Einstein, 1905).

Principio di equipartizione dell'energia
In un gas all'equilibrio alla temperatura T, ogni grado di libertà contribuisce in media con $\frac{1}{2}k_B T$ all'energia di una molecola; è un risultato classico, con limiti spiegati dalla fisica quantistica.

Spostamento quadratico medio
Media dei quadrati degli spostamenti di una particella in un intervallo di tempo; nel moto browniano nel piano vale $4Dt$.

Temperatura critica
Temperatura al di sopra della quale un gas non si può liquefare per sola compressione; per la CO_2 è circa 31 °C.

Teoria cinetica dei gas
Modello che descrive un gas come un insieme di moltissime molecole in moto disordinato, soggette alle leggi di Newton, e ne ricava pressione, temperatura ed energia interna come medie.

Velocità media delle molecole
Media aritmetica dei moduli delle velocità delle molecole, v_m; nella distribuzione di Maxwell sta fra v_p e v_{qm}.

Velocità più probabile
Velocità v_p corrispondente al massimo della distribuzione di Maxwell; è minore della velocità media e della velocità quadratica media.

Velocità quadratica media
Radice quadrata della media dei quadrati delle velocità delle molecole, $v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$; per un gas perfetto vale $\sqrt{(3RT/M_{mol})}$.

Soluzioni

1. B. $v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$: si fa la media dei quadrati e poi se ne estrae la radice; è sempre maggiore o uguale alla media delle velocità.

2. A. $K_m = (3/2)k_B T$ è proporzionale alla temperatura assoluta; aumenta di $\sqrt{2}$ la velocità quadratica media, non l'energia.

3. D. Alla stessa temperatura $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})}$ è massima per la massa molare minima, quella dell'idrogeno (2,016 g/mol).

4. C. v_{qm} è proporzionale a $\sqrt{T}$: per raddoppiarla serve $4T = 1200$ K (327 °C corrisponde a 600 K, che aumenta v_{qm} solo di $\sqrt{2}$).

5. B. La coda della distribuzione verso le velocità alte sposta la media oltre il massimo, e la media dei quadrati pesa ancora di più le molecole veloci: $v_p < v_m < v_{qm}$.

6. D. $U = (3/2)nRT$: per un dato numero di moli dipende solo da T. A parità di temperatura, gas monoatomici diversi hanno la stessa energia interna per mole, qualunque sia la massa delle molecole.

7. A. La componente x della quantità di moto della molecola passa da mv_x a $-mv_x$; per il terzo principio la parete riceve $2mv_x$. L'energia cinetica si conserva, la quantità di moto della molecola no.

8. C. Gli urti delle molecole arrivano da tutte le parti, ma in ogni istante quelli da un lato non bilanciano esattamente quelli dall'altro; una particella abbastanza piccola ne risente. Brown escluse la vita osservando lo stesso moto in particelle minerali.

9. V. $K_m = (3/2)k_B T$ non dipende dalla massa: l'atomo di elio, più leggero, è più veloce.

10. F. Le velocità seguono la distribuzione di Maxwell: alcune molecole sono quasi ferme, altre molto più veloci della media.

11. F. A temperatura costante v_{qm} non cambia; la pressione raddoppia perché le molecole per unità di volume sono il doppio, e gli urti su ogni metro quadrato di parete sono il doppio.

12. F. L'azoto è biatomico: a temperatura ambiente ha 5 gradi di libertà e $U = (5/2)RT$ per mole; $(3/2)RT$ è solo l'energia di traslazione.

13. F. b è il covolume, il volume escluso da una mole di molecole; l'attrazione è descritta dal parametro a.

14. $T = 310{,}15$ K; $K_m = (3/2)k_B T = 1{,}5 \times 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K $\times$ 310,15 K $\approx 6{,}42 \times 10^{-21}$ J.

15. $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})} = \sqrt{(3 \times 8{,}314 \times 273{,}15 / 0{,}03995)}$ m/s $\approx$ 413 m/s.

16. $T = 2K_m/(3k_B) = 2 \times 1{,}00 \times 10^{-20}$ J / $(3 \times 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K) $\approx$ 483 K, cioè circa 210 °C.

17. $v_{qm} = \sqrt{(3p/d)} = \sqrt{(3 \times 1{,}00 \times 10^5}$ Pa / 0,160 kg/m^3) $\approx 1{,}37 \times 10^3$ m/s. (È il valore dell'elio a circa 300 K.)

18. a) 1904 m/s / 478 m/s $\approx$ 3,98. b) $\sqrt{(32{,}00/2{,}016)} \approx \sqrt{15{,}87} \approx 3{,}98$: infatti v_{qm} è proporzionale a $1/\sqrt{M_{mol}}$.

19. $U_{He} = (3/2)nRT = 1{,}5 \times 2{,}0$ mol $\times$ 8,314 J/(mol·K) $\times$ 300 K $\approx$ 7,5 kJ; $U_{N_2} = (5/2)nRT \approx 12$ kJ (12,5 kJ). L'azoto, biatomico, ha oltre ai 3 gradi di libertà di traslazione anche 2 di rotazione, e ciascuno contribuisce con $\frac{1}{2}RT$ per mole.

20. v_{qm} è proporzionale a $\sqrt{T}$: $\sqrt{1{,}21} = 1{,}10$, quindi aumenta del **10**%; K_m è proporzionale a T e aumenta del **21**%.

21. $NK_m = (3/2)pV = 1{,}5 \times 2{,}0 \times 10^5$ Pa $\times 50 \times 10^{-3}$ m^3 $= 1{,}5 \times 10^4$ J. Non servono: da $pV = \frac{2}{3}NK_m$ l'energia di traslazione totale dipende solo da p e V.

22. a) $m = M_{mol}/N_A = 0{,}02801$ kg / $6{,}02 \times 10^{23} \approx 4{,}65 \times 10^{-26}$ kg; impulso $2mv_x \approx 2 \times 4{,}65 \times 10^{-26}$ kg $\times$ 400 m/s $\approx 3{,}72 \times 10^{-23}$ kg·m/s. b) Il tempo fra due urti sulla stessa parete è $2L/v_x = 0{,}20$ m / 400 m/s $= 5{,}0 \times 10^{-4}$ s: 2000 urti al secondo. c) $F = mv_x^2/L \approx 7{,}4 \times 10^{-20}$ N; $p = F/L^2 \approx 7{,}4 \times 10^{-18}$ Pa. d) Nel recipiente (1 L) ci sono circa $2{,}5 \times 10^{22}$ molecole: la pressione è la somma

dei contributi di tutte, e $7{,}4 \times 10^{-18}$ Pa × $2{,}5 \times 10^{22}$ è proprio dell'ordine di 10^5 Pa.

23. a) Nessuna: alla stessa temperatura $K_m = (3/2)k_BT$ è la stessa per tutte le molecole. b) $v_{qm}(N_2)/v_{qm}(O_2) = \sqrt{(32{,}00/28{,}01)} \approx 1{,}07$: l'azoto è il 7% circa più veloce (511 m/s contro 478 m/s). c) Serve M_{mol}/T uguale: $T = 293{,}15$ K × 32,00/28,01 ≈ 335 K, cioè circa 62 °C.

24. a) Si usa la conservazione dell'energia con $U = -GMm/r$ (capitolo 13): $v_{fuga} = \sqrt{(2GM/R)} = \sqrt{(2 \times 6{,}67 \times 10^{-11} \times 7{,}35 \times 10^{22} / 1{,}74 \times 10^6)}$ m/s ≈ 2,37 km/s. b) Per la teoria cinetica $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})} = \sqrt{(3 \times 8{,}314 \times 390 / 0{,}03995)}$ m/s ≈ 493 m/s; $6v_{qm} \approx 2{,}96$ km/s > 2,37 km/s: secondo la regola l'argon sfuggirebbe nel corso di tempi geologici, anche se v_{qm} è quasi cinque volte minore della velocità di fuga, perché la coda della distribuzione di Maxwell contiene sempre molecole abbastanza veloci. c) $v_{fuga} = \sqrt{(2 \times 6{,}67 \times 10^{-11} \times 6{,}42 \times 10^{23} / 3{,}39 \times 10^6)}$ m/s ≈ 5,03 km/s; per la CO_2 a 300 K $v_{qm} \approx 412$ m/s e $6v_{qm} \approx 2{,}47$ km/s < 5,03 km/s: Marte può trattenerla, in accordo con l'osservazione. (Le molecole più leggere, come H_2 ed He, invece, sfuggono: $6v_{qm}$ supera 5 km/s.)

25. a) Il recipiente è rigido: trasformazione isocora, p/T costante (legge di Gay-Lussac, capitolo 14); $p_2 = 1{,}5 \times 10^5$ Pa × 393,15 K / 293,15 K ≈ $2{,}0 \times 10^5$ Pa ($2{,}01 \times 10^5$ Pa). b) $v_{qm} = \sqrt{(3RT/M_{mol})}$: a 293,15 K ≈ 478 m/s, a 393,15 K ≈ 554 m/s (il rapporto è $\sqrt{(393{,}15/293{,}15)} \approx 1{,}16$). c) Per la teoria cinetica l'energia di traslazione totale è $(3/2)pV$: prima $1{,}5 \times 1{,}5 \times 10^5$ Pa × $2{,}0 \times 10^{-3}$ m^3 = 450 J, dopo $1{,}5 \times 2{,}01 \times 10^5 \times 2{,}0 \times 10^{-3} \approx 604$ J. Per l'equipartizione una molecola biatomica ha 5 gradi di libertà, quindi $U = (5/2)nRT = (5/2)pV$: prima 750 J, dopo circa 1,01 kJ. Entrambe crescono nel rapporto 393,15/293,15 ≈ 1,34, perché sono proporzionali a T.

26. a) $m = 0{,}03995$ kg / $6{,}02 \times 10^{23} \approx 6{,}64 \times 10^{-26}$ kg. Ogni atomo che rimbalza cambia la sua quantità di moto di $2mv$; per il teorema dell'impulso la forza media sulla piastra è la variazione di quantità di moto per unità di tempo: $F = 2mv \times 1{,}0 \times 10^{20}$ s^{-1} = $2 \times 6{,}64 \times 10^{-26}$ kg × 550 m/s × $1{,}0 \times 10^{20}$ $s^{-1} \approx 7{,}3 \times 10^{-3}$ N; $p = F/S = 7{,}3 \times 10^{-3}$ N / $1{,}0 \times 10^{-4}$ $m^2 \approx 73$ Pa. b) Ogni atomo che si attacca cambia la sua quantità di moto di mv soltanto (urto completamente anelastico con la piastra): la forza si dimezza, circa $3{,}6 \times 10^{-3}$ N.

27. a) $r_p = 1{,}0 \times 10^{-6}$ m, $T = 298{,}15$ K: $D = 1{,}38 \times 10^{-23} \times 298{,}15 / (6\pi \times 1{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}0 \times 10^{-6})$ $m^2/s \approx 2{,}2 \times 10^{-13}$ m^2/s. b) $t = \langle x^2 \rangle/(2D) = (1{,}0 \times 10^{-5}$ m$)^2$ / ($2 \times 2{,}2 \times 10^{-13}$ m^2/s) ≈ $2{,}3 \times 10^2$ s, quasi quattro minuti. c) In 60 s, nel piano, $\langle r^2 \rangle = 4Dt \approx 5{,}2 \times 10^{-11}$ m^2, e lo spostamento tipico è $\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 7$ μm, poco più di tre diametri. La strada percorsa a zigzag è enormemente più lunga: lo spostamento netto cresce solo come $\sqrt{t}$.

28. a) $T = 300{,}15$ K, $V = 5{,}00 \times 10^{-4}$ m^3: $p = RT/V = 8{,}314 \times 300{,}15 / 5{,}00 \times 10^{-4}$ Pa ≈ 4,99 MPa. b) Contributo del covolume: $RT/(V - b) = 8{,}314 \times 300{,}15 / (5{,}00 \times 10^{-4} - 0{,}427 \times 10^{-4})$ Pa ≈ 5,46 MPa, cioè +0,47 MPa rispetto al gas perfetto, perché lo spazio disponibile per il moto è minore; attrazione: $a/V^2 = 0{,}364 / (5{,}00 \times 10^{-4})^2$ Pa ≈ 1,46 MPa, da sottrarre. $p \approx 5{,}46 - 1{,}46 \approx 4{,}00$ MPa. c) Circa il 20% in meno del gas perfetto; prevale l'attrazione. Rispetto all'esempio la densità è doppia: entrambe le correzioni crescono circa come $1/V^2$ e quindi quasi quadruplicano (covolume da +0,11 a +0,47 MPa, attrazione da 0,36 a 1,46 MPa), mentre la pressione del gas perfetto soltanto raddoppia: lo scarto relativo dal modello passa dal 10% al 20% circa.

29. a) Per l'equipartizione: elio monoatomico (3 gradi di libertà), $U = (3/2)RT \approx 3{,}74$ kJ; azoto biatomico (5 gradi di libertà), $U = (5/2)RT \approx 6{,}24$ kJ; totale ≈ 9,98 kJ. b) $v_{qm}(He) = \sqrt{(3 \times 8{,}314 \times 300 / 0{,}004003)}$ m/s ≈ 1,37 km/s; $v_{qm}(N_2) \approx 517$ m/s. c) Le rotazioni sono 2 gradi di libertà su 5: (2/5) = 40% dell'energia interna dell'azoto, ≈ 2,49 kJ. d) No: l'energia di traslazione per molecola, $(3/2)k_BT$, è la stessa per i due gas alla stessa temperatura; con lo stesso numero di molecole i contributi sono uguali, ≈ 3,74 kJ ciascuno. L'elio è più veloce perché è più leggero, non perché abbia più energia.

30. Traccia. Ogni molecola urta le altre qualche miliardo di volte al secondo e percorre fra un urto e l'altro, in media, meno di un decimo di micrometro (cammino libero medio) in direzioni casuali: il suo cammino è una linea spezzata, e lo spostamento netto cresce come la radice quadrata del tempo, non in proporzione al tempo. Per sola diffusione

l'odore avanza di pochi centimetri al minuto. In una stanza reale le correnti d'aria (convezione, persone che si muovono, porte che si aprono) trasportano tutte insieme le molecole del profumo, molto più rapidamente.

31. Traccia. K_m è proporzionale alla temperatura **assoluta**: da 283,15 K a 293,15 K aumenta di 293,15/283,15 ≈ 1,035, cioè del 3,5% circa, non raddoppia. A 0 °C = 273,15 K le molecole hanno $K_m \approx 5{,}7 \times 10^{-21}$ J e v_{qm} di centinaia di metri al secondo; lo zero assoluto è a −273,15 °C, e anche lì, per la fisica quantistica, il moto non si annulla del tutto.

32. Traccia. a) $V \approx 144\ m^3$; $NK_m = (3/2)pV \approx 1{,}5 \times 1{,}01 \times 10^5\ Pa \times 144\ m^3 \approx 2 \times 10^7$ J; l'automobile ha ½ × 1200 kg × (30 m/s)$^2 \approx 5 \times 10^5$ J: l'aria dell'aula ha circa 40 volte più energia di traslazione. b) Per un gas biatomico $U = (5/2)pV \approx 4 \times 10^7$ J. c) $U = (5/2)pV$ dipende solo da p e V, che restano uguali: l'energia interna dell'aria nell'aula non cambia. Ogni molecola ha più energia, ma le molecole sono meno (ne esce una parte). L'energia è distribuita su moti disordinati in tutte le direzioni, con quantità di moto totale nulla: non c'è un moto d'insieme da trasferire a un corpo. Quanta parte se ne possa trasformare in lavoro, e a quali condizioni, è il tema del secondo principio della termodinamica (quarto anno).

33. Traccia. a) Ad alta pressione e a bassa temperatura, vicino alla condensazione: le molecole sono vicine, il loro volume non è più trascurabile rispetto a quello del recipiente, e le forze attrattive fra molecole vicine, che agiscono a breve distanza, hanno effetto. b) La liquefazione: senza attrazione nulla terrebbe unite le molecole del liquido. c) Le molecole che stanno per urtare la parete sono trattenute dalle altre, tutte dalla stessa parte, e la colpiscono più piano; il termine an^2/V^2 dell'equazione di van der Waals descrive questa riduzione, che a densità elevate supera l'aumento dovuto al covolume.