

molecola): ad ogni grado di libertà corrisponde, in media, un'energia cinetica pari a $kT/2$.

Le molecole monoatomiche, schematizzate come punti materiali, hanno tre gradi di libertà (tre modi indipendenti di accumulazione dell'energia cinetica: movimento in direzione x , movimento in direzione y , movimento in direzione z , dove x , y e z sono gli assi di una qualsiasi terna trirettangola), e quindi in totale una energia cinetica media $3kT/2$ (è l'energia cinetica data dalla [D]). Le molecole biatomiche (schematizzate come due atomi puntiformi a distanza fissa, *il che può valere solo per temperature alquanto basse, altrimenti non è più trascurabile la vibrazione degli atomi rispetto al centro di massa della molecola*) hanno 5 gradi di libertà, e quindi un'energia cinetica media $5kT/2$ (all'energia cinetica di traslazione, in media $3kT/2$, si aggiunge l'energia cinetica dovuta alla rotazione attorno a due assi passanti per il centro di massa della molecola, ortogonali tra loro e ortogonali al segmento che connette i due atomi). Le molecole triatomiche o con più di tre atomi *non allineati* (schematizzate come una struttura rigida, il che è accettabile solo per temperature non troppo alte) hanno 6 gradi di libertà, e quindi un'energia cinetica media $6kT/2$ (all'energia cinetica di traslazione si aggiunge l'energia cinetica dovuta alla rotazione attorno a tre assi reciprocamente ortogonali passanti dal centro di massa della molecola).

8. Conoscere il valore quadratico medio di un insieme di valori non dice di per sé molto circa il valore medio. Ad esempio, nel caso della tensione elettrica di alimentazione degli apparecchi domestici, funzione sinusoidale del tempo, il valore quadratico medio in un periodo, o in un intervallo di tempo grande rispetto al periodo, è 220 V, il valore medio è zero. Nel caso delle velocità molecolari, il valore medio delle componenti dei vettori velocità nell'ambito di un gas macroscopicamente in quiete è chiaramente zero rispetto a qualsivoglia direzione, dato che, in media, le molecole si spostano con la stessa rapidità in una qualsiasi direzione e nella direzione opposta. È chiaro peraltro che quando, in questo capitolo, parliamo di «velocità media» delle molecole di un gas ci interessa riferirci *al modulo* dei vettori velocità. Precisamente, il valore medio è, in un determinato istante, la somma del modulo di tutte le velocità diviso il numero di molecole.

9. Il rapporto tra valore quadratico medio e valore medio delle velocità delle molecole di un gas dipende ovviamente dalla particolare «distribuzione» delle velocità, cioè da come i diversi valori di velocità sono distribuiti tra le molecole. Per esempio, le molecole potrebbero avere tutte la stessa velocità v : in tal caso valore medio e valore quadratico medio sarebbero ovviamente entrambi uguali a v . Altro esempio: se i valori di velocità fossero equamente distribuiti fra zero e il valore massimo v_{\max} (se quindi la probabilità di trovare, scegliendo a caso, una molecola con velocità compresa in un intervallo Δv , piccolo rispetto a v_{\max} , fosse la stessa in tutto il campo di valori tra 0 e v_{\max}) il valore medio sarebbe $v_m = v_{\max}/2$, mentre per il valore quadratico medio il calcolo darebbe $v_{qm} = v_{\max}/\sqrt{3} = 1,15 v_m$. Il numero n di molecole aventi velocità compresa tra 0 e un dato valore v sarebbe in questo caso

direttamente proporzionale a v (il numero di molecole aventi velocità comprese tra 0 e 10 sarebbe infatti uguale al numero di molecole aventi velocità comprese tra 10 e 20 o tra 20 e 30 o tra 30 e 40, perciò il numero di molecole aventi velocità tra 0 e 20 sarebbe doppio rispetto al numero di molecole aventi velocità tra 0 e 10, il numero di molecole aventi velocità tra 0 e 30 sarebbe triplo, e così via). La pendenza del grafico che riporta n in funzione di

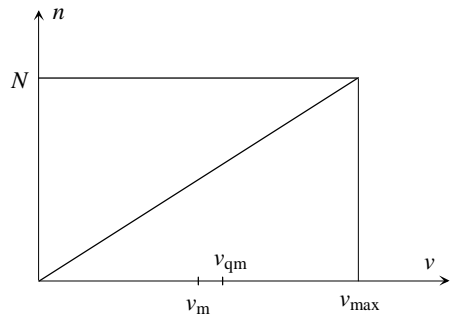


Fig. 2

v sarebbe costante (il valore di n crescerebbe con v in modo uniforme) proprio perché ogni valore di v avrebbe la stessa probabilità. In fig. 2 si suppone che il numero di valori di velocità compresi tra 0 e v_{\max} sia molto grande, cosicché il grafico sia costituito da punti così vicini da apparire allo sguardo come una linea continua.

10. Ipotetiche distribuzioni come quelle sopra considerate sarebbero caratterizzate da un elevatissimo grado di ordine, perciò la probabilità che qualcosa del genere possa casualmente verificarsi è, a tutti gli effetti pratici, uguale a zero: in realtà, una qualsiasi distribuzione di velocità diversa dalla cosiddetta **distribuzione di Maxwell** sarebbe altamente instabile ed evolverebbe rapidamente, per effetto delle collisioni tra molecole e dei relativi scambi di energia cinetica, verso la distribuzione di Maxwell, che è la distribuzione più «naturale», la più casuale, quella di più completo disordine e perciò stesso la più probabile, e in definitiva *la sola* distribuzione di equilibrio.

11. L'esperienza mostra che in un gas costituito da N molecole (con N molto grande) il numero n di molecole aventi velocità compresa tra 0 e v dipende da v in un modo ben preciso, come suggerito dalla curva n del grafico di fig. 3. Si vede che n cresce dapprima, per valori di velocità prossimi allo zero, molto lentamente: è chiaro che tali valori di velocità sono poco frequenti, riguardano cioè solo poche molecole. Poi, man mano che v si avvicina alle velocità più probabili, e quindi più frequenti, n cresce sempre più rapidamente: la pendenza del grafico, e cioè la rapidità di variazione di n , è massima in corrispondenza del valore di velocità più probabile (v_p), poi comincia a decrescere, e tende a zero per velo-

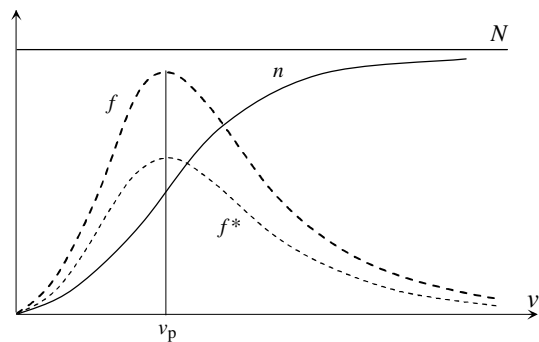


Fig. 3

cià molto più grandi della velocità più probabile.

In fig. 3, la curva f della **densità di presenza** mostra, in funzione di v , la pendenza della curva n , corrisponde cioè alla derivata dn/dv della funzione $n = n(v)$ (la cui espressione matematica è a priori incognita): è chiaro che al numeratore del rapporto dn/dv figura il numero dn di molecole aventi velocità compresa tra v e $v+dv$. Ne consegue che l'area posta tra la curva f e l'asse delle velocità entro un dato intervallo di valori della velocità, diciamo l'intervallo tra la velocità v_1 e la velocità v_2 , corrisponde al numero n_{1-2} di molecole aventi velocità comprese in tale intervallo:

$$[E] \quad n_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dn}{dv} dv = \int_{v_1}^{v_2} dn.$$

Ovviamente, l'area complessivamente sottesa dalla curva della densità di presenza corrisponde al numero totale N delle molecole del gas. Tale circostanza rappresenta la *condizione di normalizzazione* per la densità di presenza.

12. La curva f^* , infine, mostra l'andamento della funzione

$$[F] \quad f^*(v) = (1/N) dn/dv$$

denominata **funzione di distribuzione**^[4]. Dato che, per ogni valore di v , i valori della curva f^* si ottengono da quelli della curva f dividendo per il numero complessivo di molecole, è chiaro che l'area posta sotto la curva f^* tra $v = 0$ e $v = \infty$ ha valore $N/N = 1$ (condizione di normalizzazione per la funzione di distribuzione).

La funzione di distribuzione f^* rappresenta la **densità di probabilità** (o 'di frequenza') delle diverse velocità: l'area sottesa dal grafico nell'intervallo di velocità tra v_1 e v_2 esprime il rapporto tra il numero di molecole aventi velocità entro tale intervallo e il numero complessivo di molecole, indica quindi la probabilità che la velocità di una molecola presa a caso sia compresa tra v_1 e v_2 (ad esempio, se l'area è 0,2 la probabilità che una molecola abbia velocità compresa tra v_1 e v_2 è $0,2 = 1/5$, il che significa che una molecola su cinque ha velocità compresa tra v_1 e v_2). In particolare, la probabilità che una molecola abbia velocità compresa tra v e $v+dv$ ha il valore infinitesimo f^*dv , corrispondente per la [F] al numero dn/N (rapporto tra il numero di molecole aventi velocità tra v e $v+dv$ e il numero complessivo di molecole). La probabilità che la velocità di una molecola sia compresa tra $v = 0$ e $v = \infty$ (rapporto tra il numero di molecole aventi una qualsiasi velocità e il numero complessivo delle molecole) ha valore 1 (in effetti, 1 è il valore dell'area posta sotto la curva della funzione di distribuzione).

Il calcolo mostra che nella distribuzione di Maxwell il valore di velocità più probabile (quello a cui corrisponde il massimo sulle curve f ed f^*) è $v_p = \sqrt{2kT/m}$

⁴ Per un gas perfetto, l'espressione matematica di tale funzione, determinata da Maxwell, è

$$f^*(v) = Av^2 e^{-Bv^2}, \text{ con } A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \text{ e } B = \frac{m}{2kT}.$$

(conseguentemente è $v_{qm} = v_p \sqrt{3/2} = 1,22 v_p$). Per la velocità media si ottiene invece $v_m = 1,13 v_p$. Chiaramente, il valore della velocità media è superiore a quella della velocità più probabile per effetto della particolare asimmetria della distribuzione: $f^*(v_p + \Delta v) > f^*(v_p - \Delta v)$.

13. La fig.4 mostra come cambia la distribuzione di Maxwell al variare della temperatura oppure al variare della massa delle molecole. L'area sottesa esprime in ogni caso il numero complessivo delle molecole. La velocità quadratica media, la velocità media e la velocità più probabile sono tutte proporzionali alla radice quadrata della temperatura assoluta, e inversamente proporzionali alla radice quadrata della massa delle molecole.

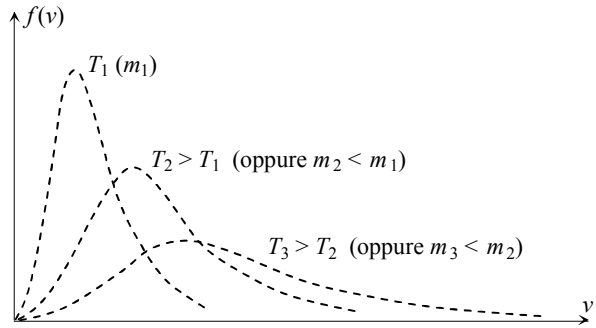


Fig.4

14. Come si può ottenere, una volta nota la funzione di distribuzione f^* , il valore medio della velocità e del quadrato della velocità delle molecole? Se avessimo un insieme macroscopico di N palline la velocità media sarebbe la somma della velocità di tutte le palline diviso il numero di palline:

$v_m = \frac{\sum_i v_i n_i}{N} = \sum_i v_i \frac{n_i}{N}$, dove n_i è il numero di palline aventi la particolare velocità v_i . Il numero n_i/N è la *frequenza relativa* delle palline aventi velocità v_i , cioè il rapporto tra il numero di palline aventi velocità v_i e il numero totale delle palline: in altre parole, n_i/N è la probabilità che una pallina abbia velocità v_i . La media delle velocità è pertanto la somma di tutte le velocità, ognuna moltiplicata per la corrispondente probabilità.

Analogamente, la media delle velocità in un insieme di velocità distribuite in modo continuo tra 0 e ∞ si ottiene facendo la somma di tutte le infinite possibili velocità, ognuna moltiplicata per la probabilità $f^*(v)dv$ che la velocità di una molecola sia compresa tra la velocità v considerata e $v + dv$:

$$[F] \quad v_m = \int_0^\infty v f^*(v) dv .$$

La media dei quadrati delle velocità (e cioè il quadrato della velocità quadratica media) sarà invece $(v^2)_m = \int_0^\infty v^2 f^*(v) dv$.

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Se sappiamo che il gas perfetto A è più caldo del gas perfetto B , possiamo dedurre che le molecole di A hanno, in media, un'energia cinetica superiore a quella delle molecole di B (*vero/falso*).
- 2 In un sistema di 5 molecole, le velocità, espresse in m/s, sono a un dato istante rispettivamente 19,2 361 66,1 1030 885 . Si verifichi che il quadrato del valore medio della velocità è minore del valore medio dei quadrati.
- 3 Si calcolino:
 - (a) Il valore quadratico medio dei primi cinque numeri interi,
 - (b)* il valore quadratico medio nell'insieme di tutti i numeri compresi nell'intervallo tra 1 e 5.
- 4 Le molecole del sistema A hanno una velocità media superiore a quella delle molecole del sistema B , ma una velocità quadratica media inferiore. È possibile?
- 5 La velocità quadratica media delle molecole di un gas perfetto dipende unicamente dalla temperatura (*vero/falso*).
- 6 Che relazione c'è, nella distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari, tra velocità quadratica media, velocità media e velocità più probabile?
- 7 Si determini la velocità quadratica media delle molecole di ossigeno, di azoto, di anidride carbonica e di vapore d'acqua in una massa d'aria a 20 °C e a pressione atmosferica.
- 8 Supponiamo che l'energia cinetica di traslazione del moto di agitazione termica delle molecole di un certo quantitativo di azoto a 20 °C possa venire convertita integralmente nell'energia cinetica di un moto macroscopico di traslazione del gas. Quale sarebbe la velocità di tale moto di traslazione?
- 9 L'energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto biatomico a temperatura 27 °C è uguale all'energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto tetraatomico a temperatura incognita. Si determini tale temperatura.
- 10 (a) Quanta energia cinetica spetta, in media, all'energia cinetica rotazionale di una molecola di ossigeno a temperatura ambiente (300 K)?
 (b) *Qual è l'ordine di grandezza della velocità di rotazione della molecola, schematizzata come costituita da due punti materiali distanti $d = 1,2 \times 10^{-10}$ m l'uno dall'altro?
- 11 Ponendo due corpi a contatto, l'energia cinetica di traslazione del moto termico si sposta sempre dal corpo in cui ce n'è mediamente di più al corpo in cui ce n'è mediamente di meno (*vero/falso*).
- 12 *Le velocità di un insieme di molte molecole identiche, di massa m , sono uniformemente distribuite tra 0 e v_{\max} , e sono quindi tutte ugualmente probabili. Calcolare la velocità media e l'energia cinetica media delle molecole.

- 13 Il grafico sottostante (fig. 5) rappresenta tre distribuzioni di Maxwell delle velocità molecolari di un gas perfetto. È possibile che le tre curve si riferiscano tutte a un unico tipo di gas? È possibile che si riferiscano a tre gas diversi alla stessa temperatura?

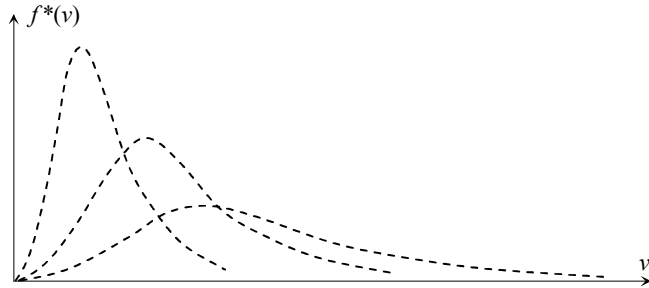


Fig. 5

- 14 Una mole di elio (massa $M = 4$ g/mol, monoatomico) viene iniettata in un recipiente adiabatico di volume $V = 15$ l. Le molecole, selezionate in base alla velocità, entrano nel recipiente con velocità variabili tra 0 e $v_{\max} = 1000$ m/s, con densità di probabilità che cresce linearmente in funzione di v a partire da zero.
- (a) * Esprimere in funzione di v il numero di molecole che entrano nel recipiente con velocità compresa tra zero e v .
- (b) Spiegare se dobbiamo aspettarci che, nel recipiente, la distribuzione delle velocità resti quella iniziale.
- (c) * Calcolare la temperatura e la pressione del gas all'equilibrio.

RISPOSTE

- 1 Falso: in A le molecole hanno sicuramente in media una maggiore energia cinetica di traslazione, ma se A è un gas monoatomico le sue molecole hanno solo energia cinetica di traslazione, mentre quelle di B potrebbero avere anche energia cinetica di rotazione (e, per temperature elevate, di vibrazione), e complessivamente potrebbero quindi avere un'energia cinetica superiore.
- 2 Il quadrato del valore medio è 223 030, il valore medio dei quadrati è 395 837.

3 (a) $N_{\text{qm}} = \sqrt{(1+2^2+3^2+4^2+5^2)/5} = 3,317$.

(b) Dobbiamo integrare la funzione $y = x^2$ tra $x = 1$ e $x = 5$, dividere poi per l'ampiezza dell'intervallo di integrazione ($5-1 = 4$) ed estrarre infine la radice quadrata:

$$N_{\text{qm}} = \sqrt{(1/4) \int_1^5 x^2 dx} = \sqrt{(1/4) [x^3/3]_1^5} = 3,215.$$