

Un passaggio ancora più decisivo si compie introducendo l'energia cinetica degli atomi (l'unica energia posseduta):

per il singolo atomo $E_{k_i} = \frac{1}{2} m_i v_i^2$ e il suo valore medio è

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_i E_{k_i} = \frac{m}{2N} \sum_i v_i^2 :$$

la somma può di nuovo essere organizzata con i raggruppamenti di velocità N_i , per cui $\langle E_k \rangle = \frac{m}{2N} \sum_i N_i v_i^2 = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{RMS}}^2$

$$\text{ovvero } \langle v^2 \rangle = 2 \langle E_k \rangle / m \Rightarrow P = p/3 = \frac{2 \langle E_k \rangle}{m} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle \Rightarrow$$

$$PV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

Confrontata con l'equazione di stato del gas ideale $PV = nRT$ diventa

$$nRT = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle \Leftrightarrow \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{nR}{N} T$$

che, utilizzando la relazione $nR/N = (N/N_A)R/N = R/N_A$ diventa

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$$

dove si è introdotta la nuova costante "di Boltzmann"

$$k_B \equiv \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/mole} \cdot \text{K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}} \cong 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

che, ricorriamo, è una costante fondamentale e universale del SI.

Osserviamo il secondo, fondamentale collegamento tra la fisica meccanica microscopica - probabilistica del gas (la velocità quadratica media dei suoi atomi tramite l'energia cinetica media) e quella termodinamica macroscopica, la sua temperatura assoluta:

$$T = \frac{2}{3k_B} \langle E_k \rangle.$$

La temperatura è una misura probabilistica dell'energia cinetica media.

Come visualizzato nelle simulazioni, il concetto empirico di temperatura come indice di equilibrio termico tra corpi in contatto è ora interpretato come scambio probabilistico di quantità di moto tra insiemi di atomi con velocità (quadratiche) medie inizialmente differenti: il raggiungimento della configurazione di equilibrio equivale al pareggio delle energie cinetiche medie dei due corpi a contatto.

Ci sono dei valori numerici / stime che è utile considerare: a partire dalla

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v_{RMS}^2 \iff v_{RMS} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

dove $M = N_A m$ è la massa molare del gas.

Consideriamo per esempio l'azoto molecolare a $T = 300\text{K}$, con

$$M = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mole} \Rightarrow v_{RMS}(N_2 @ 300K) \approx \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300\text{K}}{28 \times 10^{-3} \text{ kg/mole}}} \approx 500 \text{ m/s.}$$

che è un valore supersonico per $T = 300\text{K}$. Attenzione al significato probabilistico: gli atomi NON hanno velocità pari a v_{RMS} ma distribuite attorno a questo valore.

Osserviamo anche che $\langle E_k \rangle$ si rapporta nel campo di gravità terrestre con l'energia potenziale gravitazionale (per atomo):

$$\frac{mgh}{\langle E_k \rangle} = \frac{2gh}{v_{RMS}^2} \approx \frac{2 \times 9.8 \text{ m/s}^2 \times h}{(500 \text{ m/s})^2} \approx \frac{h}{1200} \cdot \text{m}^{-1}$$

ovvero l'effetto della forza peso esterna è più di 1000 volte minore dell'effetto medio-termico e dunque lo possiamo trascurare abbastanza tranquillamente.

A partire da questo risultato si ricava anche la versione microscopica dell'energia interna - che è tutta e sola quella cinetica - del gas ideale:

$$U = E_k = \sum_i E_{k,i} = N \frac{\sum_i E_{k,i}}{N} = N \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} \frac{NR}{N_A} T = \frac{3}{2} nRT$$

in pieno accordo con il risultato di Joule che prevede per la energia interna del gas ideale la dipendenza esclusiva dalla temperatura.

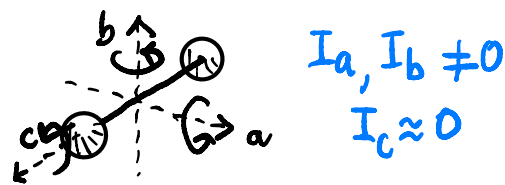
A questo punto è immediato ricavare anche il valore del calore specifico per uno scambio termico di un gas ideale che avviene a volume costante:

$$\delta Q_v = dU, \quad c_v = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} nRT \right) = \frac{3}{2} R$$

che è anche in accordo con l'esperimento. Inoltre, utilizzando la relazione di Mayer, $c_p = c_v + R$, anche il valore $c_p = \frac{5}{2} R$ è confermato.

Questo risultato però è limitato al caso del gas ideale monoatomico. Se si vuole considerare il gas ideale biatomico, è necessario tenere conto di altri « gradi di libertà » che caratterizzano le molecole quando possiedono energia cinetica, in quanto esse possono, oltre che tradursi, anche vibrare e ruotare. I gradi di libertà vibrazionali sono relativamente più difficili da attivare (a temperatura ambiente li possiamo considerare "spenti" o "congelati"). I gradi di libertà

rotazionali per una molecola biatomica rigida sono 3, due soli dei quali significativi energeticamente:



ci sono tre assi ortogonali con associati momenti di inerzia I_a, I_b e $I_c \approx 0$ perché le masse sono puntiformi.

L'energia cinetica di rotazione delle molecole si scrive allora

$$E_k^{(ROT)} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 \quad (\text{per ogni molecola})$$

che si somma al contributo cinetico traslazionale che abbiamo già visto essere associato e modificato dai fenomeni di collisioni con le pareti aumentando pressione e temperatura del gas,

$$E_k^{(TRASL)} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{per ogni molecola})$$

con valore totale medio (del gas)

$$\langle E_k \rangle = \langle E_k^{(TRASL)} \rangle + \langle E_k^{(ROT)} \rangle.$$

La meccanica statistica, tramite un teorema detto di «equipartizione dell'energia», stabilisce che ogni grado di libertà cinetico di un insieme di "oggetti" (atomi) di interesse statistico (cioè in un certo senso "numeroso") ha un valore medio di energia pari a $k_B T / 2$.

Nel caso monoatomico, gli atomi del gas ideale possiedono 3 gradi di libertà cinetici (di moto traslazionale) per cui l'energia cinetica media che ha ciascun atomo è $\langle E_k \rangle = 3 \times k_B T / 2 = 3k_B T / 2$ come già osservato.

Nel caso biatomico, a questi 3 gradi di libertà bisogna aggiungere altri due associati alle rotazioni, per un totale di

$$\langle E_k \rangle = \frac{3k_B T}{2} + \langle E_k^{(ROT)} \rangle = \frac{3}{2} k_B T + 2 \times \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} k_B T.$$

Questa espressione giustifica il risultato sperimentale per il valore di c_v (e c_p) del gas ideale biatomico:

$$c_v^{(BIAT)} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{N}{n} \frac{d\langle E_k \rangle}{dT} = N_A \cdot \frac{5}{2} k_B = \frac{5}{2} R.$$

Per gas poliatomici si pone $c_v = 3R$ ma questo valore si giustifica solamente utilizzando la meccanica quantistica.