statistica dimostra la validità della (1) anche nel caso di gas reali, di liquidi e di solidi.

L'importanza che ha in chimica la conoscenza del dato $N_E$ è intuibile se si considera che una reazione può aver luogo soltanto se l'energia delle molecole reagenti ha un valore superiore ad un valore minimo $(E)$, e che pertanto il valore $N_E$, calcolato alla temperatura dell'esperienza, determina il numero delle molecole energeticamente in grado di reagire, cioè la velocità di reazione ([16-2] e [16-7]).

Aggiungiamo ancora una importante enunciazione necessaria per il seguito:

il valore dell'energia cinetica media delle molecole di un gas è funzione crescente della temperatura, e a parità di questa esso è uguale per tutti i gas indipendentemente dalla loro massa molecolare, dalla loro natura chimica e dalla loro struttura (9) (Maxwell).

## 4-6 Legge di Boyle

Si consideri un cubo a pareti rigide di lato $l$ contenente $N$ molecole di un gas perfetto, ciascuna di massa $m$, all'equilibrio e alla temperatura $T$. Se $u$ è la

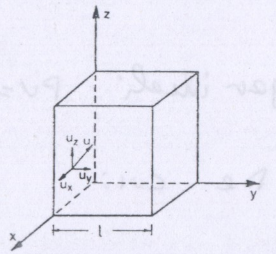


Fig. 3 — Velocità $(u)$ di una molecola $M$, e componenti della $u$ lungo le coordinate $X(u_x)$, $Y(u_y)$, $Z(u_z)$.

velocità con cui si muove una di queste molecole ad un dato istante ed $u_x$, $u_y$, $u_z$ sono le componenti di $u$ lungo i tre assi, è noto che

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \qquad (2)$$

(9) Le energie di *rotazione* (della molecola durante il suo moto) e di *vibrazione* (degli atomi che la costituiscono), contribuiscono soltanto al valore della energia potenziale, e non di quella cinetica, della molecola.





Svolgeremo le nostre considerazioni riferendoci, per semplicità di ragionamento, ad una sola delle componenti, ad esempio alla $u_x$, perché i risultati ottenuti nei riguardi di una componente sono immediatamente estendibili alle altre.

a) *Variazione della componente $q_x$ della quantità di moto di una particella, nel singolo urto contro una faccia del cubo di lato $l$, perpendicolare all'asse X.*

Poiché l'urto è elastico [4-1] il valore assoluto della quantità di moto resta costante prima e dopo l'urto contro la parete, ma cambia di segno (inversione del verso del moto); pertanto la variazione della quantità di moto è data dalla espressione

$$\Delta q_x = mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$$

b) *Numero di urti nell'unità di tempo di una particella su una delle facce perpendicolari all'asse X.*

Se la componente secondo l'asse $X$ della velocità della particella è $u_x$, gli urti si susseguono sulla stessa faccia, perpendicolare all'asse $X$, con un intervallo di tempo $2l/u_x$; quindi nell'unità di tempo il numero di urti su una faccia è $\frac{u_x}{2l}\left(1 : \frac{2l}{u_x} = x : 1\right)$, e sulle due facce perpendicolari all'asse $X$ tale numero è $u_x/l$.

Da quanto si è visto nei punti a) e b) si deduce che la variazione di quantità di moto dovuta agli urti di una particella nell'unità di tempo sulle due facce perpendicolari all'asse $X$, è

$$\Delta q'_x = 2mu_x \cdot \frac{u_x}{l} = \frac{2m}{l} u_x^2$$

e considerando le $N$ particelle di gas contenute nel cubo di lato $l$, sarà, con ovvia notazione,

$$\Delta q'_{x_{(N)}} = \frac{2m}{l} (u^2_{x_1} + u^2_{x_2} + u^2_{x_3} + \ldots + u^2_{x_N}) \qquad (3)$$

Moltiplicando e dividendo per $N$ il 2° membro della (3) si ha:

$$\Delta q'_{x_{(N)}} = \frac{2Nm}{l} \left( \frac{u^2_{x_1} + u^2_{x_2} + u^2_{x_3} + \ldots + u^2_{x_N}}{N} \right)$$

Indicando con $u^2_x$ la componente secondo l'asse $X$ della *velocità quadratica media* (cioè della media dei quadrati delle velocità delle singole molecole) si ha

$$\Delta q'_{x(N)} = \frac{2Nm}{l}\overline{u_x^2}$$

Considerando le analoghe formule relative alle altre componenti $u_y$, $u_z$, e mettendo in evidenza il termine comune $2Nm/l$, si ha

$$\Delta q'_{(N)} = \frac{2Nm}{l}(\overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2})$$

cioè, per la (2),

$$\Delta q'_{(N)} = \frac{2Nm}{l}\overline{u^2}$$

$\Delta q'_{(N)}$ esprime la variazione della quantità di moto delle $N$ molecole che nell'unità di tempo urtano contro la superficie $6l^2$ del cubo [10]; pertanto la pressione $P$ (forza/superficie) esercitata dal gas, è data (indicando con $V$ il volume del cubo) dalla relazione

$$P = \frac{2Nm}{l \cdot 6l^2}\overline{u^2} = \frac{2Nm\overline{u^2}}{6V} = \frac{1}{3}\frac{Nm\overline{u^2}}{V}$$

cioè

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{u^2}$$

od anche

$$PV = \frac{2}{3}N\frac{1}{2}m\overline{u^2} \qquad (4)$$

CONSIDERANDO CHE $\frac{1}{2}m\overline{u}^2 = E_c$ in cui $E_c$ È L'ENERGIA CINETICA MEDIE DELLE PARTICELLE SI PUÒ SCRIVERE:

$PV = \frac{2}{3}NE_c$

Se $N$ è il numero di Avogadro ($N_A$) allora $N_A E_c$ rappresenta l'energia cinetica molare:

$PV = \frac{2}{3}E_c(mol)$.

Per la legge dei gas ideali $PV = RT$, quindi:

$RT = \frac{2}{3}E_c(mol)$. Da cui:

$E_c(mol) = \frac{3}{2}RT$

---

[10] La variazione di quantità di moto nell'unità di tempo $(mu/t)$ ha *dimensioni* $mlt^{-2}$ che sono le stesse *dimensioni* di una forza $(f = ma\,;\, mlt^{-2})$; $\Delta q'_{(N)}$ rappresenta quindi la forza che agisce sulle pareti del recipiente.