



HAL
open science

La costante di Avogadro e la nascita della meccanica statistica

Amelia Carolina Sparavigna

► **To cite this version:**

Amelia Carolina Sparavigna. La costante di Avogadro e la nascita della meccanica statistica. *Philica*, 2016, 863. hal-01392625

HAL Id: hal-01392625

<https://hal.science/hal-01392625>

Submitted on 4 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

La costante di Avogadro e la nascita della meccanica statistica

Amelia Carolina Sparavigna

Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino

Abstract: La costante di Avogadro è il numero di molecole contenuto in una mole. Siamo così abituati a vedere questo numero nelle formule, come ad esempio nella legge dei gas ideali che lega pressione e volume alla temperatura, che forse non ne sentiamo quasi più la fondamentale importanza. In questo numero però, c'è la nascita della meccanica statistica, come discutiamo in questo articolo.

Keywords: History of Science, History of Physics, Amedeo Avogadro, Statistical Mechanics.

La costante di Avogadro, indicata solitamente come N_A , è il numero di molecole contenuto in una mole. Siamo così abituati a trovare questo numero in formule, come ad esempio in quella che descrive la legge dei gas ideali e che lega pressione e volume alla temperatura, ($PV = nN_AkT$ con n numero di moli e k costante di Boltzmann), che forse non ne sentiamo quasi più la fondamentale importanza. Però, in questo numero c'è la nascita della meccanica statistica. Ed infatti, proprio nella legge dei gas ideali, lo troviamo legato alla costante di Boltzmann, costante che ci permette di dare alla singola particella microscopica un'energia. L'insieme di particelle viene così a poter formare la grandezza fisica macroscopica PV che, nel caso di una mole, è il prodotto della costante universale dei gas R per la temperatura.

La meccanica statistica è l'applicazione della teoria della probabilità allo studio del comportamento termodinamico di sistemi composti da un grande numero di particelle, per l'appunto dell'ordine della costante di Avogadro. I primi calcoli di questa nuova meccanica hanno riguardato i gas e la spiegazione di una serie di leggi che descrivono il loro comportamento, calcoli che sono contenuti nella teoria cinetica dei gas. [1] Le leggi che questa teoria voleva spiegare sono quelle che erano state determinate, tra il secolo XVII ed il XIX, da alcuni studiosi che investigavano i gas reali e le loro reazioni chimiche.

Gli esperimenti avevano portato a scoprire che i gas si combinano tra loro secondo rapporti volumetrici ben definiti. Prendiamo per esempio idrogeno e cloro gassosi; con un rapporto sempre costante di volumi pari a 1:1, essi si combinano per formare acido cloridrico HCl. Chi studiò per primo questa reazione all'inizio dell'Ottocento fu Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). [2,3] Operando con vari gas, Gay-Lussac trovò che il rapporto tra i volumi dei reagenti era costante. Si arrivò così ad una legge, che oggi è conosciuta come legge di "combinazione dei volumi": "quando due sostanze gassose si combinano tra loro, per dare origine a una nuova sostanza gassosa, i volumi delle sostanze prodotte, stanno tra loro secondo rapporti esprimibili con numeri interi, razionali e semplici." [4]

Le osservazioni sperimentali di Gay-Lussac non concordavano però con le ipotesi di Dalton (John Dalton, 1766 – 1844), sugli atomi che compongono i gas. Dalton aveva proposto che gli elementi chimici fossero fatti di atomi che non si potevano suddividere, creare o distruggere. Questi atomi venivano combinati dalle reazioni chimiche e creavano i composti. Secondo Dalton, se si partiva da un volume di idrogeno e da un volume di cloro, si doveva avere, dopo la reazione, un volume di acido cloridrico. Però, sperimentalmente, Gay-Lussac trovava due volumi di acido cloridrico e non uno. Con Amedeo Avogadro (1776-1856), arriva la soluzione al problema. Partendo proprio dai risultati sperimentali di Gay-Lussac, Avogadro ipotizzò che i gas, anche quelli degli elementi chimici, fossero formati da molecole composte di più atomi. Secondo Avogadro, le molecole, che lui chiamava "molecole integranti", erano in grado di dividersi e ricombinarsi durante le reazioni. [5] L'idrogeno ed il cloro gassosi, usati da Gay-Lussac nei suoi esperimenti, sono proprio l'insieme di molecole biatomiche omonucleari, cioè di molecole formate da due atomi uguali, che si scompongono e formano l'acido cloridrico, che è fatto invece da molecole biatomiche eteronucleari.

Col nuovo concetto di molecola, Avogadro poteva spiegare gli esperimenti, e non solo. Egli formulò l'ipotesi che volumi uguali di gas differenti, misurati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole. Tutti gli esperimenti sono in accordo con tale ipotesi, e perciò l'ipotesi di Avogadro è oggi una legge, detta appunto Legge di Avogadro. La determinazione sperimentale del numero di particelle presenti in una mole venne fatta molti anni dopo il lavoro di Avogadro; il valore di tale numero, chiamato numero di Avogadro è pari a $6,022 \times 10^{23}$.

Nei primi decenni dell'Ottocento, oltre allo studio dei gas e delle loro proprietà, i chimici e i fisici, tra i quali lo stesso Avogadro, erano impegnati nello studio dei fenomeni legati al calore ed all'elettricità. Tra le varie concezioni del calore, nel diciottesimo secolo si era andata sviluppando quella che vedeva il calore come un fluido, il "calorico". Questo era un fluido, analogo al fluido elettrico che veniva usato per spiegare la corrente elettrica. L'analogia era abbastanza ovvia: sia il calore che la carica possono fluire da un corpo all'altro, e inoltre si possono immagazzinare in recipienti appropriati. Il modello a fluido poteva anche spiegare il ruolo del calore nelle reazioni chimiche. Il successo più grande del calorico si ebbe con Nicolas Sadi Carnot (1796-1832), nel 1824; nelle sue "Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco," il calorico diviene la base per determinare i limiti teorici delle macchine termiche. [1]

Nel corso della prima metà del diciannovesimo secolo, si passò gradualmente dal calorico alla concezione del calore come forma di movimento. E alla fine si arrivò a dimostrare la possibilità di convertire il lavoro meccanico in calore, con gli esperimenti di James Joule. A metà del secolo, anche il modo di vedere i gas cambia, e si trasforma radicalmente con la formulazione della teoria cinetica dei gas. Nel 1856 August Krönig crea un semplice modello dove un gas è visto come un insieme di particelle in moto traslazionale. [6] Il modello comporta che valga l'ipotesi di Avogadro. Krönig introduce questa legge senza menzionare Avogadro, di cui probabilmente non conosceva il lavoro. [7] Nel 1857 Rudolf Clausius sviluppa questo modello, includendo, oltre alla traslazione, anche la vibrazione e la rotazione delle molecole. Egli introduce anche il concetto di libero cammino medio delle molecole. [8]

Con Krönig e Clausius si viene ad elaborare una teoria cinetica dove le molecole del gas occupano solamente una piccola frazione del volume a disposizione e si muovono di moto rettilineo e uniforme, che viene occasionalmente interrotto da collisioni con le pareti del recipiente. Il modello interpreta quindi la pressione come generata dall'impulso dovuto alle collisioni delle particelle con la parete del recipiente. La teoria spiega anche la legge di Boyle e le leggi di Gay-Lussac, se si suppone che la temperatura sia una funzione lineare del quadrato della velocità delle particelle.

Si è arrivati così a scrivere che $PV = (1/3)Nmu^2$, dove P è la pressione, V è il volume del recipiente, N il numero delle molecole, m la loro massa e u^2 il valore medio del quadrato delle loro velocità. Ed è qui che torniamo ad Avogadro. In base a questa espressione microscopica della legge di Clapeyron ($PV=nRT$), Clausius trasse la conclusione seguente; una volta ammessa l'ipotesi di Avogadro, l'energia media dei moti traslatori delle molecole è la stessa per ogni gas. [1]

Il gas ideale, o gas perfetto, che è quel gas a cui tendono i gas reali in condizioni di bassa pressione, è diventato il primo sistema fisico su cui inizia ad operare la meccanica statistica. Dopo questi primi lavori di Krönig e Clausius, fu James Clerk Maxwell (1831-1879) a dare un notevole sviluppo agli aspetti statistici della teoria. [1] In particolare formulò la distribuzione delle velocità molecolari, che in seguito Ludwig Boltzmann (1844-1906) generalizzò alla distribuzione d'energia, arrivando alla forma $ae^{-\beta E}$ dove E è l'energia. Questa distribuzione è oggi detta "distribuzione di Maxwell-Boltzmann".

Con i lavori di Boltzmann e Maxwell, la meccanica statistica classica ci porta all'equipartizione dell'energia, che rende possibile calcolare i calori specifici dei gas a partire dalla distribuzione dell'energia sui diversi gradi di libertà. [1]. Ciascun grado di libertà che compare nell'espressione dell'energia porta un'energia media pari a $(1/2) kT$, dove k è la costante di Boltzmann e T la temperatura. Così si ottiene il risultato che Clausius aveva già trovato nel 1857, che per un gas ideale monoatomico, composto di N particelle, l'energia è pari a $U = (3/2) NkT$. Il calore specifico a volume costante è quindi pari a $C_V = (3/2) Nk$. Se consideriamo una mole: $C_V = (3/2) N_A k$, che è anche uguale a $(3/2) R$. Abbiamo così che $N_A k = R$. In questa semplice formula, noi troviamo R

la costante universale dei gas perfetti, una costante che viene dalla descrizione macroscopica dei gas, che si lega alla costante di Boltzmann caratteristica della fisica microscopica. Il legame avviene tramite la costante di Avogadro.

Nota. Su Amedeo Avogadro si veda l'articolo [7], oppure gli articoli [8-11].

References

- [1] Darrigol, O., & Renn, J. (2003). L'Ottocento: fisica. La nascita della meccanica statistica. Storia della Scienza. Available at [http://www.treccani.it/enciclopedia/l-ottocento-fisica-la-nascita-della-meccanica-statistica_\(Storia-della-Scienza\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/l-ottocento-fisica-la-nascita-della-meccanica-statistica_(Storia-della-Scienza)/)
- [2] Vv. Aa. (2016). https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_dei_volumi_di_combinazione
- [3] Sposare gli elementi. Breve storia della chimica, Maria Chiara Montani, Sironi Editore, 2011
- [4] Ripa, M. (2011). Avogadro e la definizione di molecola. In La chimica di Ripa, primo biennio. Italo Bovolenta Editore, per Zanichelli. Available at [Multimedia.bovolentaeditore.com](http://multimedia.bovolentaeditore.com/download/_molecola_avogadro-pdf)
- [5] Avogadro, A. (1811) Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. Journal de Physique. Juillet 1811, Tome LXXIII, 56-76. Paris.
- [6] Krönig, A. (1856). Grundzüge einer Theorie der Gase. Annalen der Physik, 99 (10): 315-322.
- [7] Perucca, E. (1957). La vita e l'opera di Amedeo Avogadro. Il Nuovo Cimento Series 10, 6(1), 10-27.
- [8] Clausius, R. (1857). Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, Annalen der Physik, 176 (3): 353-379.
- [9] Sparavigna, A. C. (2016). Amedeo Avogadro e la Fisica Sublime - I - I primi studi. Philica Article number 843.
- [10] Sparavigna, A. C. (2016). Amedeo Avogadro e la Fisica Sublime - II - Ipotesi sul numero di molecole nei volumi dei gas e lavori sui calori specifici. Philica Article number 846.
- [11] Sparavigna, A. C. (2016). Amedeo Avogadro e la Fisica Sublime - III - Gas perfetti e gas reali. Philica Article number 847.