

TEORIA CINETICA

Lo sviluppo della Termodinamica nei primi decenni dell' 800 avvenne mediante l'integrazione di una serie di osservazioni sperimentali e di un insieme di premesse teoriche che condusse ad una *teoria del calore* formulata nei termini del Primo e del Secondo Principio. Sebbene esprima compiutamente la relazione di equivalenza tra lavoro e calore, e quindi riconosca nel calore una forma di energia, il Primo Principio è un enunciato di natura essenzialmente empirica, per cui l'equivalenza tra lavoro e calore è un "fatto" del quale non fornisce ulteriore spiegazione. Questa lacuna è da ascrivere all'assenza di una compiuta teoria sul comportamento delle molecole, e viene colmata proprio dalla Teoria Cinetica.

La funzione concettuale della teoria cinetica consiste nel fornire un' *interpretazione meccanica e statistica della termodinamica*, calcolando la pressione P e la temperatura (assoluta) T come valori medi di grandezze meccaniche (quali massa, velocità, energia, ecc.). In particolare, la teoria riesce a calcolare la pressione di un *gas perfetto* [1] e confrontando il risultato con l'equazione di stato, si può esprimere la temperatura assoluta in funzione del moto delle molecole.

Ipotesi della teoria cinetica

La teoria cinetica è basata su un modello, cioè su una serie di ipotesi sulla struttura microscopica della materia fondate su osservazioni empiriche. Alcune ipotesi valgono per la materia in generale (quindi anche per la fase liquida e solida), le altre solo per i *gas perfetti*. Tali ipotesi sono:

1. la materia è costituita da unità minime ("molecole") che possono essere trattate come punti materiali, dotati di massa ma privi di estensione. In realtà, le molecole hanno una struttura complessa; ma nella versione fondamentale della teoria esse sono pensate come prive di struttura e di volume. Ciò implica che le molecole sono animate solo da moti traslatori e non da moti rotatori o vibratori. Questa ipotesi non è fisicamente corretta, ma permette di elaborare un modello facilmente trattabile, salvo poi introdurre le correzioni necessarie per tener conto di tutti i gradi di libertà delle molecole e del loro volume totale.

2. le molecole sono animate da un continuo moto caotico (detto *moto di agitazione termica*). Ciò vale anche per gli stati della materia come le fasi liquida e solida che, apparentemente, sembrano – specie quest'ultima – implicare l'immobilità delle particelle; per la fase solida si deve ipotizzare che le molecole possano solo compiere oscillazioni intorno a posizioni di equilibrio. La mobilità delle molecole è evidente nel caso dei gas e delle soluzioni, dato che queste sostanze tendono a diffondere, cioè a occupare tutto il volume disponibile. Inoltre, la *pressione* di un gas contenuto in un recipiente è dovuta alla tendenza a occupare il massimo volume possibile, e si può facilmente concludere che la pressione sia generata dagli urti delle molecole contro le pareti interne del recipiente e dipenda dal moto delle molecole, cioè dalla loro massa e velocità.

Questa ipotesi è corroborata dal cosiddetto *moto browniano*, così detto dal nome del botanico Brown, che lo osservò al microscopio verso la metà del XIX secolo. Brown scoprì che particelle di polline (che sono leggerissime) sulla superficie di una goccia d'acqua appaiono animate da un movimento incessante e caotico, che può essere descritto come una successione di tratti brevissimi. Il fenomeno si osserva anche per particelle di altra natura, purché di massa e dimensioni piccolissime. La spiegazione consiste nell'ammettere che le molecole di un liquido sono animate da

un incessante movimento caotico, e urtando continuamente le particelle di polline le spostano in modo casuale.

3. Al moto molecolare si applicano le leggi della meccanica classica. Questa è un'ipotesi necessaria per procedere nei calcoli e può essere giustificata solo *a posteriori*, cioè confrontando i risultati previsti dalla teoria per i gas perfetti con i dati sperimentali disponibili.

Le ipotesi successive si applicano ai *gas perfetti*. Teniamo presente che un gas si comporta in modo “ideale” o “perfetto”, cioè soddisfa con buona approssimazione l'equazione di stato, quando è molto rarefatto e quindi la pressione è molto bassa e la sua temperatura è sufficientemente alta, cioè alquanto superiore al punto di liquefazione.

4. Date le piccole dimensioni, le molecole non si urtano e non interagiscono tra di loro (anche questa è una semplificazione; in una teoria più corretta si deve tener conto di deboli forze intermolecolari, dette *forze di Van der Waals*) e quindi si muovono di moto rettilineo e uniforme finché non urtano le pareti del recipiente. Questa ipotesi può essere giustificata dal fatto che i gas perfetti sono caratterizzati da bassa densità, cioè da un numero di molecole per unità di volume relativamente molto piccolo.

Il fondamento empirico di questa ipotesi è l'estrema *compressibilità* dei gas, specie se molto rarefatti. Aumentando la pressione è possibile comprimere un gas fino ad una frazione molto piccola del volume iniziale (p.es. 1/10000), a meno che il gas non condensi; questo significa che il volume complessivo di tutte le molecole del gas (detto *covolume*) è molto piccolo rispetto al volume del recipiente. Il volume di una singola molecola è praticamente trascurabile, essendo il rapporto tra covolume e numero delle molecole contenute in una data quantità di gas; una mole di gas contiene c.ca $6 \cdot 10^{23}$ molecole

5. *Gli urti delle molecole contro le pareti interne del recipiente sono elastici.*

Questa forse è l'ipotesi più impegnativa, ma è necessario postularla perché altrimenti la pressione di un gas a temperatura e volume costanti non potrebbe rimanere costante nel tempo, come l'esperienza insegna. In effetti, gli urti osservati alla scala delle dimensioni ordinarie non sono mai perfettamente elastici, potendo al contrario essere totalmente anelastici; ogni singolo urto comporta di fatto una sia pur minima dispersione di energia sotto forma di calore. Si tratta quindi dell'ipotesi più difficile da accettare, finché facciamo riferimento a fenomeni che avvengono su scala macroscopica. Tuttavia, proprio la coerenza tra teoria ed osservazione impone di accettare l'ipotesi di elasticità degli urti, perché negandola si ottengono osservazioni contrarie alla stessa esperienza.

Premesso che per definizione un urto si dice elastico se viene conservata l'energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$,

si supponga per assurdo che la velocità delle molecole diminuisca ad ogni urto contro le pareti del recipiente. Allora anche l'intensità e la frequenza degli urti (numero di urti al secondo) diminuiscono rapidamente al passare del tempo. Ma la pressione del gas è una funzione crescente di entrambi questi fattori, e al loro diminuire dovrebbe diminuire fino ad annullarsi. Un palloncino riempito di gas a temperatura costante dovrebbe afflosciarsi spontaneamente in breve tempo.

Dobbiamo quindi ammettere che gli urti molecolari contro le pareti del recipiente siano elastici; questa conclusione va estesa ad eventuali urti tra le molecole, ma come abbiamo visto questi possono essere trascurati trattandosi di gas molto rarefatti.

L'elasticità degli urti implica che le molecole non subiscono deformazioni permanenti in seguito agli urti, coerentemente con l'ipotesi per la quale sono prive di struttura: di fatto, si ragiona come se fossero delle sfere rigide estremamente piccole.

Calcolo della pressione

Cominciamo col calcolare la pressione P esercitata dal gas. In linea di principio, la forma del recipiente non dovrebbe avere importanza, perché ci si aspetta che la pressione dipenda solo dalla massa e dalla velocità delle molecole; dal punto di vista dei calcoli, però, conviene pensare che sia un parallelepipedo, avente facce perpendicolari rispettivamente all'asse x , all'asse y e all'asse z . In particolare, indichiamo con d la distanza tra le due facce perpendicolari all'asse x , e con S la loro superficie.

Essendo la pressione data dal rapporto tra forza e superficie su cui la forza agisce, dobbiamo calcolare la forza agente sulle pareti del recipiente, in particolare su S . Assumendo che il numero totale delle molecole sia N , la forza totale (somma delle forze esercitate dalle singole molecole) F sarà data da

$$F = Nf$$

dove “ f ” è l'intensità della forza d'urto che una singola molecola esercita durante un urto. Poiché tale forza d'urto dipende dalla velocità della singola molecola (che non è la stessa per tutte), è opportuno sostituire a f il suo valore medio su tutte le molecole $\langle f \rangle$, e interpretare F come forza totale media, il cui valore, dato l'elevatissimo numero delle particelle, rimane costante nel tempo finché le variabili termodinamiche non cambiano nel tempo. Quindi possiamo scrivere

$$F = N \langle f \rangle$$

Si deve inoltre tenere presente che le molecole hanno velocità diversa. Poiché la velocità è un vettore, dette v_x , v_y e v_z le tre componenti di $\mathbf{v}$, in base al teorema di Pitagora nello spazio abbiamo $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$; se una molecola si muove lungo l'asse x si ha $v_x = v$, mentre le altre due componenti sono nulle. Ci interessano i valori medi calcolati su tutte le molecole, e dato che trattandosi di un moto caotico non vi sono direzioni privilegiate del movimento, i valori medi di v_x , v_y , v_z debbono essere uguali su tutto l'insieme delle molecole, e perciò avremo anche $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ [$\langle \dots \rangle$ = valor medio]. Perciò il valor medio del quadrato di v , cioè $\langle v^2 \rangle$, sarà uguale alla somma dei quadrati dei valori medi di v_x , v_y , v_z e quindi, p.es., a $3 \langle v_x^2 \rangle$, per cui otteniamo

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle.$$

Inoltre, per semplificare le cose, supponiamo che le molecole abbiano tutte la stessa massa m (questo è vero nel caso di gas chimicamente omogenei).

Per calcolare f , si deve usare l'equazione

$$f = \frac{\Delta q}{\Delta t}$$

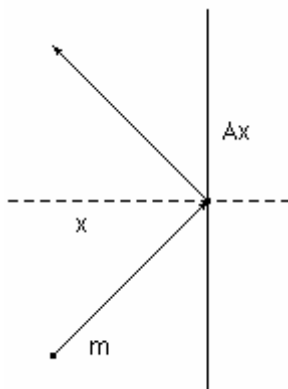
nella quale Δq è la variazione della quantità di moto dovuta a un singolo urto.

Il calcolo di f deve tener conto dell'ipotesi per cui gli urti sono elastici. Le molecole vengono trattate come sferette rigide, che, nel momento in cui toccano le pareti del recipiente, subiscono una forza f orientata perpendicolarmente alla parete verso l'interno. Perciò cambia solo la componente della velocità perpendicolare alla parete urtata, mentre le altre restano invariate: se consideriamo gli urti contro le facce perpendicolari all'asse x , v_x cambia di segno mentre v_y e v_z restano invariate. Quindi la variazione Δq della *quantità di moto* coincide con la sola componente x , per cui

$$\Delta q = \Delta q_x = mv_{x2} - mv_{x1}$$

essendo m la massa della molecola, e 1 e 2 indici degli istanti immediatamente seguenti e precedenti l'urto. Infatti, se l'urto è elastico, *il valore assoluto di v non cambia* (perchè non varia l'energia cinetica) e neppure cambia il valore assoluto delle tre componenti della velocità, ma cambia solo il segno di v_x , che da positiva diviene negativa o viceversa. Perciò $v_{x2} = -v_{x1}$ e quindi, considerando solo il valore assoluto, si ottiene

$$\Delta q = 2mv_x$$



Urto elastico: la molecola m viene riflessa dalla parete formando angoli di incidenza e riflessione uguali.

Per trovare la forza f , si deve dividere Δq per il tempo Δt che separa due urti consecutivi contro la stessa parete, tempo che calcoliamo come rapporto tra spazio e velocità; in questo caso lo spazio è il doppio della distanza d tra le due facce perpendicolari all'asse x (la molecola, urtata una delle due facce, subirà diversi altri urti prima di tornare sulla stessa faccia, quindi la distanza percorsa nella direzione orizzontale è $2d$), mentre la velocità va identificata con la sola componente orizzontale v_x , che come abbiamo visto si conserva in valore assoluto.

Perciò, per una singola molecola con velocità v_x possiamo concludere che

$$\Delta t = \frac{2d}{v_x}$$

e quindi

$$f = \frac{2mv_x}{\frac{2d}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{d}$$

Ovviamente, si deve tener conto del valore medio $\langle f \rangle$, perciò v_x^2 deve essere sostituito dal suo valore medio su tutte le molecole, $\langle v_x^2 \rangle$. Moltiplicando per il numero N di tutte le molecole si ottiene la forza complessiva F_{tot} esercitata dal gas sulla parete; per ottenere la pressione P basta dividere questo risultato per la superficie S e si ottiene al denominatore $d \cdot S = V$, volume del recipiente (si giunge allo stesso risultato se si ragiona su altre facce e sugli assi y e z : quindi la pressione non dipende dall'asse scelto per eseguire i calcoli - come era giusto aspettarsi. Infatti, la pressione deve essere uniforme in tutte le direzioni). Perciò abbiamo

$$P = N \frac{mv_i^2}{V}$$

nella quale l'indice i può essere x , y o z . Poiché $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_i^2 \rangle$ abbiamo

$$P = \frac{1}{3} \cdot N \frac{m \langle v^2 \rangle}{V}$$

che fornisce il valore della pressione totale sulle pareti del recipiente. Questa formula coinvolge grandezze meccaniche (m e v) e ha carattere statistico, perchè implica il valore medio del quadrato della velocità, calcolato su tutte le molecole contenute nel recipiente.

La temperatura assoluta come misura dell'energia molecolare

A questo punto possiamo passare alla *interpretazione della temperatura assoluta T secondo la teoria cinetica*. In base all'equazione di stato dei gas perfetti

$$P V = n R T$$

dove “ n ” indica il numero di moli e “ R ” è la costante dei gas perfetti, esprimiamo P in funzione delle altre variabili

$$P = \frac{nRT}{V}$$

e quindi uguagliando le due espressioni per la pressione

$$\frac{1}{3} \cdot N \frac{m \langle v^2 \rangle}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Il numero totale delle molecole N è uguale al numero di moli n per il numero N_A di Avogadro [2] (cioè il numero di molecole contenute in una mole), quindi

$$\frac{1}{3} \cdot n N_A \frac{m \langle v^2 \rangle}{V} = \frac{nRT}{V}$$

e infine si ricava una espressione meccanica e statistica per la temperatura (assoluta):

$$T = \frac{N_A}{3R} m \langle v^2 \rangle$$

formula che conferma l'idea base di tutta la teoria cinetica, per cui la temperatura assoluta è una misura statistica del moto di agitazione termica.

Se il gas non è chimicamente omogeneo, l'espressione $m \langle v^2 \rangle$ va sostituita da $\langle mv^2 \rangle$.

Di solito si preferisce cercare la relazione tra temperatura ed energia cinetica molecolare media. Essendo $\langle mv^2 \rangle$ il doppio dell'energia cinetica media $\langle E_c \rangle$ della singola molecola, otteniamo

$$T = \frac{2}{3} \frac{N_A}{R} \cdot \langle E_c \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

Il rapporto tra la costante R dei gas e il numero di Avogadro è una costante “ k ” (nota come *costante di Boltzmann*) di grande importanza in Termodinamica, il cui valore è c.ca $1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Infine si ottiene

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}kT$$

per cui *l'energia cinetica media di una molecola di un gas perfetto è proporzionale alla temperatura assoluta del gas.*

Questa relazione è applicabile anche al caso in cui il gas non sia chimicamente omogeneo, come si vede sostituendo $\langle mv^2 \rangle$ a $m \langle v^2 \rangle$.

Gas poliatomici

E' necessario anzitutto considerare che l'equazione (di Boltzmann)

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}kT$$

è stata ricavata per i soli gas perfetti, e sotto la condizione che le molecole non abbiano moti di rotazione, vibrazione ecc. In realtà, le molecole "reali" sono generalmente costituite da più atomi, per cui questi moti vanno presi in considerazione. Poiché trascurarli equivale a calcolare il solo moto traslatorio delle molecole, ne segue che *l'equazione di Boltzmann fornisce il valor medio della sola energia cinetica di traslazione*, e a tutto rigore questa coincide con l'energia cinetica totale solo per le molecole monoatomiche. Per estendere la teoria al caso di una molecola poliatomica, si deve applicare il *principio di equipartizione dell'energia*, per il quale l'energia cinetica media si distribuisce uniformemente su tutti i gradi di libertà della molecola, dove per "gradi di libertà" si intendono i parametri indipendenti che definiscono la posizione di una molecola. Per un punto materiale i gradi di libertà sono le coordinate di posizione, p.es. le tre coordinate cartesiane $x y z$ in un dato sistema di riferimento. Quindi l'energia cinetica media spettante ad un singolo grado di libertà è

$$\langle E_{c1} \rangle = \frac{1}{2}kT$$

che può essere inteso come il vero significato dell'equazione di Boltzmann.

I gradi di libertà di una molecola biatomica sono 5 (3 traslatori + 2 rotatori), in quanto uno dei due atomi può – nell'ipotesi di legame chimico "rigido" – ruotare intorno all'altro, per cui la sua posizione relativa è identificata da due angoli θ e ϕ ; per una molecola 3-atomica o poliatomica i gradi rotazionali sono 3 (il terzo atomo può ruotare intorno all'asse congiungente i primi due a distanze fisse da entrambi). A prescindere dai gradi vibrazionali, avremo quindi $\frac{5}{2}kT$ e $3kT$ come energie cinetiche molecolari delle molecole 2-atomiche e 3-atomiche rispettivamente.

Conseguenze della teoria cinetica

Gas reali – La teoria cinetica si può estendere ai gas reali, ai liquidi e ai solidi, postulando che tra le molecole agiscano forze di tipo attrattivo e repulsivo. Nel caso dei gas reali, si deve anche ammettere che il *volume proprio* del gas o *covolume*, cioè la somma dei volumi di tutte le molecole, non sia nullo, per cui l'equazione di stato deve essere sostituita da equazioni più complesse come quella di *Van der Waals* [3].

Solidi - Nel caso dei solidi, si ammette che le molecole oscillino intorno a posizioni di equilibrio fisse, per cui l'energia media totale della molecola è la somma dell'energia potenziale e di quella

cinetica. Poiché mediamente l'energia potenziale è uguale a quella cinetica, si ottiene che l'energia totale delle singole molecole di una sostanza allo stato solido è data dal doppio dell'energia cinetica. Se si considera che lo stato solido è costituito da molecole monoatomiche, si ottiene per l'energia totale della singola molecola

$$\langle E \rangle = 3kT$$

Velocità quadratica media delle molecole – partendo dall'eq. $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$, che si applica a tutti i gas perfetti chimicamente omogenei (perché si suppone che la massa sia identica per tutte le molecole) dove v è la velocità di traslazione, possiamo calcolare la *velocità quadratica media* delle molecole v_{qm} , cioè la radice quadrata del valore medio del quadrato delle velocità:

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

[si osservi che la radice e il quadrato non si semplificano reciprocamente, come si vede sviluppando il secondo membro: $\sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}$ dove N è il numero delle molecole].

Abbiamo $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \Rightarrow v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$; questa formula microscopica può essere sostituita da un'espressione contenente grandezze macroscopiche moltiplicando numeratore e denominatore per il numero N delle molecole. Poiché $kN = n \cdot (kN_A) = nR$ e $mN = n(mN_A) = nM$ dove N_A e M sono rispettivamente il numero di Avogadro e la massa di una mole, si ottiene

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Legge della diffusione di Graham – secondo questa legge sperimentale, le velocità medie delle molecole di due gas, ad una determinata temperatura, sono inversamente proporzionali alle radici quadrate delle rispettive masse molari (e, quindi, alle masse delle singole molecole), vale a dire

$$\frac{v_a}{v_b} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}$$

Ciò significa che, a parità di temperatura, i gas più leggeri diffondono più rapidamente.

E' una conseguenza della legge della v_{qm} prima calcolata, stante che in Statistica si dimostra che

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} v_m \text{ dove } v_m \text{ è la velocità media.}$$

Legge delle pressioni parziali di Dalton – questa legge afferma che la pressione di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali esercitate dai singoli gas chimicamente omogenei. Infatti la

teoria cinetica prevede che, per un gas chimicamente puro, la pressione è data da $\frac{1}{3} \cdot N \frac{m \langle v^2 \rangle}{V}$, e

nel caso di una mescolanza, il valor medio comprende la massa, per cui $P = \frac{1}{3} \cdot N \frac{\langle mv^2 \rangle}{V}$;

la quantità $N \langle mv^2 \rangle$, cioè $\sum_i^N m_i v_i^2$, va scritta come una somma di somme di termini contenenti

masse uguali del tipo $\sum_i^{N_k} m(k)_i v_i^2$ dove N_k indica il numero delle molecole di massa $m(k)$. I numeri N_k devono soddisfare la condizione $\sum_k N_k = N$.

Scriviamo
$$P = \frac{1}{3V} \sum_k \sum_{i=1}^{N_k} m(k)_i v_i^2 = \frac{1}{3V} \sum_k N_k \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N_k} m(k)_i v_i^2}{N_k} = \sum_k \frac{1}{3V} \cdot N_k m(k) \langle v^2 \rangle_k$$
 dove con $\langle v^2 \rangle_k$ intendiamo una media riferita alle sole molecole di massa $m(k)$. In base alla teoria cinetica, la pressione parziale P_k è data da $\frac{1}{3V} \cdot N_k m(k) \langle v^2 \rangle_k$, per cui $P = \sum_k P_k$ in accordo con la legge di Dalton.

Energia interna di un gas perfetto – è noto che l'energia interna U di un gas perfetto è funzione solo della temperatura assoluta. La teoria cinetica implica proprio questo; infatti l'energia interna coincide con l'energia cinetica totale delle molecole del gas e quindi

$$U = N \langle E_c \rangle = \frac{m}{2} N k T$$

dove N è il numero di tutte le molecole e m un intero = 3, 5 o 6. Poiché $N = n N_A$ e $N_A k = R$, abbiamo per l'energia interna di una mole di gas perfetto

$$U = \frac{m}{2} R T$$

formula che traduce in termini macroscopici l'equazione di Boltzmann.

Energia interna di un solido monoatomico (metalli, ecc) – in base allo stesso metodo applicato al gas perfetto, una mole di sostanza solida monoatomica possiede una energia interna

$$U = 3 R T$$

Teoria cinetica e calori molari – premesso che il *calore molare* C_M di una sostanza è la capacità termica di una mole della sostanza, abbiamo

$$\Delta Q = n C_M \Delta T.$$

dove ΔQ rappresenta il calore trasferito a n moli di sostanza, che non subisca una transizione di fase.

Nel caso dei gas perfetti, a volume costante si ha $\Delta Q = \Delta U$ (tutto il calore ceduto alla massa del gas è convertito in energia interna). Detto C_V il calore molare a V costante, otteniamo

$$C_V \Delta T = \Delta U = \frac{m}{2} R \Delta T$$

da cui concludiamo
$$C_V = \frac{m}{2} R$$

Nel caso dei *solidi monoatomici* (metalli ecc) il calore molare calcolato è dato da

$$C_M = 3 R$$

(c.ca $6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$), in accordo con la legge sperimentale di *Dulong – Petit*, valida però solo se la temperatura supera una soglia critica dipendente dalla composizione chimica della sostanza.

Calcolo dell'esponente nelle trasformazioni adiabatiche – L'equazione di una adiabatca per i gas perfetti è

$$PV^\gamma = \text{costante},$$

dove γ è un esponente dipendente dalla struttura molecolare del gas.

Dal primo principio in forma differenziale, posto $dQ = 0$, otteniamo

$$dU + PdV = 0 \Rightarrow \frac{m}{2}RdT + RT\frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{m}{2} \cdot \frac{dT}{T} \Rightarrow T = V^{-\frac{2}{m}}$$

sostituendo nell'equazione di stato $PV = nRT$, otteniamo

$$PV = nRV^{-\frac{2}{m}} \Rightarrow PV^{\frac{m+2}{m}} = nR, \text{ da cui deduciamo } \gamma = \frac{m+2}{m}$$

[1] con il termine “gas perfetto” si intende un gas il cui comportamento segue con buona approssimazione le leggi di Boyle e Gay-Lussac, il che avviene se si trova a temperatura molto superiore al punto di liquefazione e se è molto rarefatto.

L'equazione di stato dei gas perfetti $PV = nRT$ mette in relazione pressione, volume, temperatura assoluta e numero di moli. La costante dei gas perfetti è $R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$.

[2] il numero di molecole contenute in una singola mole è sempre uguale al numero di Avogadro, cioè c.ca $6,02 \cdot 10^{23}$, qualunque sia la sostanza considerata. Perciò la mole, e non la massa, deve essere considerata l'unità di misura della “quantità di materia o sostanza”.

[3] secondo l'equazione di Van der Waals, la pressione P dipende dalle altre variabili secondo la legge

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

dove n è il numero di moli e a e b sono costanti positive caratteristiche di ogni gas. In particolare, b rappresenta il covolume di una mole.