

# Capitolo

# 1

## Teoria cinetica molecolare

La teoria cinetica molecolare è un modello matematico che consente di ricavare in modo rigoroso tutte le leggi empiriche dei gas che ci sono già note.

### Gas ideali

Tale modello si applica ai *gas ideali* (o *perfetti*) che sono definiti in base ai seguenti postulati.

1. Un gas ideale è costituito da molecole in **costante e disordinato movimento**, dotate di **massa**, ma **puntiformi** (o, quantomeno, di volume totale trascurabile rispetto a quello del recipiente in cui sono contenute).
2. Fra le molecole e fra queste e le pareti del recipiente **non si esercita alcuna forza attrattiva o repulsiva**.
3. Le uniche interazioni fra le molecole e fra queste e le pareti sono **urti elastici**.
4. L'energia **cinetica** media delle molecole è **direttamente proporzionale** alla **temperatura** assoluta.

### Equazione di Clausius-Krönig

Per quanto postulato, la pressione esercitata da  $N$  molecole di gas perfetto sulle pareti di un recipiente di volume  $V$ , dipenderà dalla loro concentrazione ( $N/V$ ) e dalla loro energia cinetica media ( $mv^2/2$ ), quindi, considerando che la velocità si ripartisce nelle tre direzioni dello spazio e che ogni molecola, seguendo una direzione, urta due volte sulle pareti, sarà

$$PV = \frac{2}{3} \frac{N_1 m v^2}{2} \text{ o anche } PV = \frac{1}{3} N_1 m v^2 \quad (1.1)$$

che è l'equazione di Clausius-Krönig.

### Velocità ed energia cinetica media delle molecole

Dalla 1.1, ricordando che  $d = Nm/V = n \text{ P.M.}/V$  (dove  $n$  è il numero di moli) è la densità assoluta del gas, si può ricavare la velocità media delle molecole, che risulta essere:

$$v = \sqrt{\frac{3P}{d}} = \sqrt{\frac{3RT}{\text{P.M.}}} \quad (1.2)$$

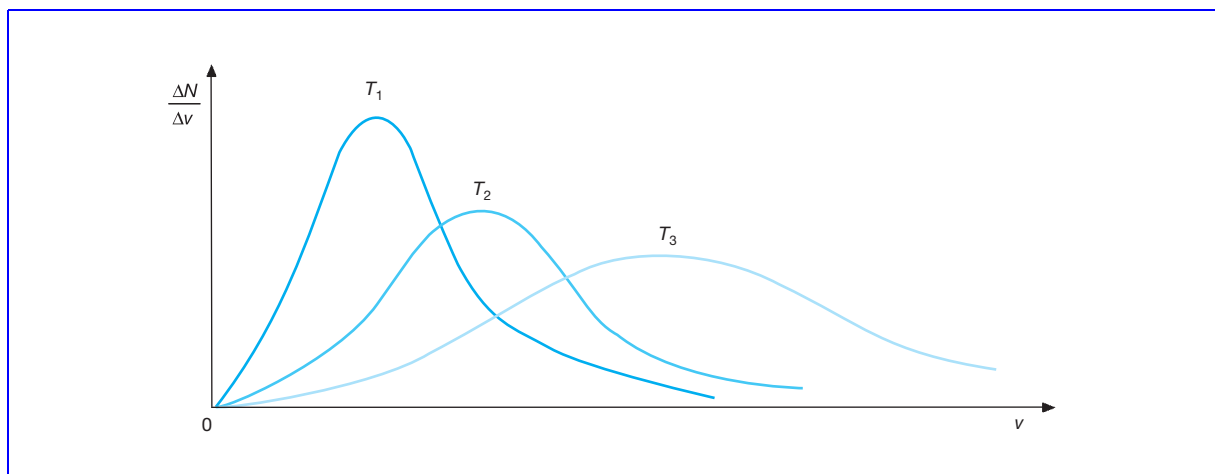
e, confrontandola con l'equazione dei gas perfetti  $PV = nRT$ , ricordando che  $N_{AV} = N/n$ , si può ottenere l'energia cinetica media delle molecole del gas:

$$\varepsilon_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{3PV}{2N} = \frac{3nRT}{2N} = \frac{3R}{2N_{AV}}T = \frac{3}{2}KT \quad (1.3)$$

dove  $K = R/N_{AV}$  è la costante di Boltzmann.

## Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Questi valori di velocità e di energia cinetica sono la media di tali grandezze possedute dalle singole molecole di gas. Esse sono distribuite secondo un criterio statistico elaborato da Maxwell e Boltzmann, che mostra come la maggior parte delle molecole possiede velocità intorno al valore corrispondente al massimo della curva e come, all'aumentare della temperatura, la curva tenda ad allargarsi e ad appiattirsi, aumentando il numero di molecole che possiedono velocità (e quindi anche energia cinetica) elevata.



## Urti e cammino libero medio

Dalle precedenti equazioni si possono dedurre anche altre relazioni utili, quali il numero di urti causati da una molecola nel suo cammino ( $Z'$ ), il numero di urti al secondo per unità di volume ( $Z$ ) ed il cammino libero medio ( $L$ ) ossia lo spazio che una molecola riesce a percorrere tra un urto e l'altro:

$$Z' = \sqrt{2}\pi D^2 v n; \quad Z = \frac{\pi}{\sqrt{2}} D^2 v n^2; \quad L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi D^2 n} \quad (1.4)$$

dove  $n$  è, in questo caso, la densità numerica delle molecole ( $n = N/V$ ) e  $D$  il loro diametro.

## Leggi empiriche dei gas

Infine, dalla 1.1 si possono dedurre tutte le leggi empiriche dei gas:

- Leggi di Boyle, Charles e Gay-Lussac:** dal quarto postulato e osservando l'equazione 1.1 si nota che, tenendo costante una qualunque delle tre variabili di stato ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ), le altre sono proporzionali fra loro.
- Legge di Avogadro:** volumi uguali di gas diversi, nelle medesime condizioni di  $P$  e  $T$ , contengono lo stesso numero di molecole. Infatti, se per due gas  $P$ ,  $T$  e  $V$  sono uguali, per la 1.1 deve essere uguale anche  $N$ .
- Legge di Graham:** nelle medesime condizioni di  $P$  e  $T$ , le velocità di efflusso di gas diversi attraverso lo stesso setto poroso, sono inversamente proporzionali alla radice quadrata delle rispettive densità, come si nota osservando la 1.2.