

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:

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

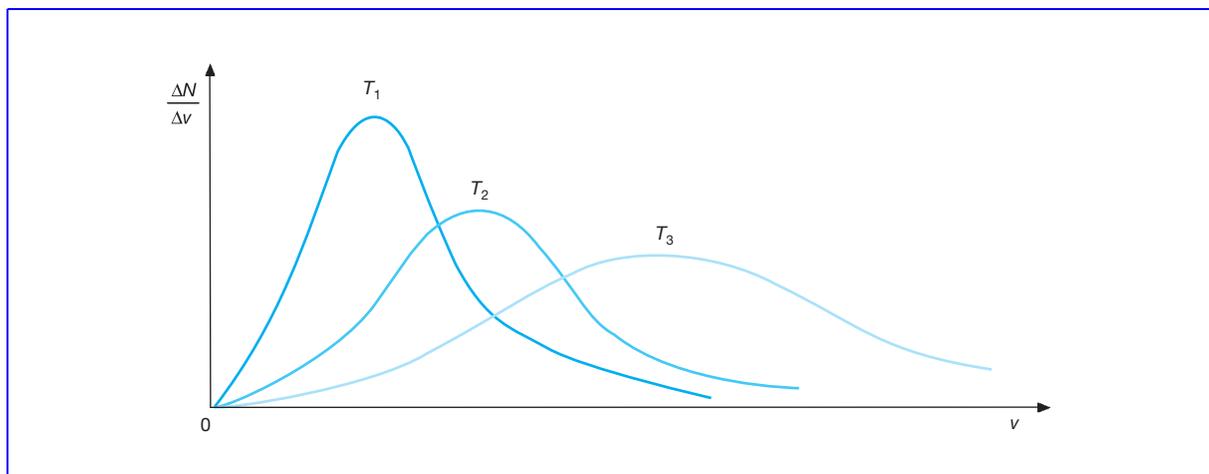
e, confrontandola con l'equazione dei gas perfetti $PV = nRT$, ricordando che $N_{AV} = N/n$, si può ottenere l'energia cinetica media delle molecole del gas:

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

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.