

Proprietà dei gas

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

- 1 Il gas ideale
- 2 Teoria cinetica-molecolare del gas ideale
- 3 Collisioni molecolari
- 4 Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari
- 5 I gas reali

- 1 Il gas ideale
- 2 Teoria cinetica-molecolare del gas ideale
- 3 Collisioni molecolari
- 4 Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari
- 5 I gas reali

Il gas perfetto

Legge di Boyle

pressione

- Rapporto tra componente della forza **normale** alla superficie e area superficiale

$$\mathbf{F} = p\mathbf{S} \implies p = \frac{F}{S}$$

- quantità **scalare**
- $[p] = \frac{N}{m^2} = Pa$

Table 1A.1 Pressure units*

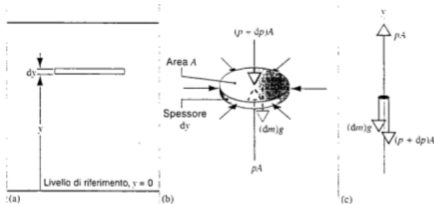
Name	Symbol	Value
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2}, 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosphere	1 atm	101.325 kPa
torr	1 Torr	$(101\,325/760) \text{ Pa} = 133.32\dots \text{ Pa}$
millimetres of mercury	1 mmHg	$133.322\dots \text{ Pa}$
pounds per square inch	1 psi	$6.894\,757\dots \text{ kPa}$

* Values in bold are exact.

Il gas perfetto

Legge di Boyle

variazione di pressione di un fluido a riposo



- Forze **normali alla superficie**
- Forze risultanti sono **nulle**
 - fluido a riposo
- Condizione di **equilibrio**:

$$pA = (p + dp)A + \rho g A dy \implies dp = -\rho g dy$$

Il gas perfetto

Legge di Boyle

misura della pressione: manometri

- Integrando (liquidi o solidi omogenei):

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = -\rho g \int_{y_1}^{y_2} dy$$

$$p_2 = p_1 - \rho g(y_2 - y_1)$$

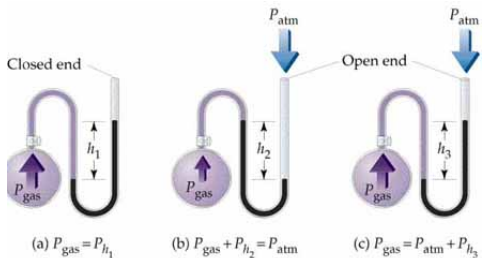
- Δp dipende solamente dalla **differenza di quota**
- Se $p_2 = p_0$, pressione atmosferica ($h = y_2 - y_1$):

$$p = p_0 + \rho gh$$

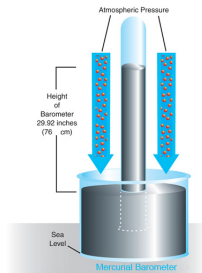
Il gas perfetto

Legge di Boyle

misura della pressione: manometri e barometri



manometri



barometro

Il gas perfetto

Legge di Boyle

esempio

- Calcolare le altezze di una colonna d'acqua e di una colonna di Hg richieste per produrre una pressione di 1.000 bar. ($T=0.00^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{Hg}}=13.596 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{w}}=0.99987 \text{ g/cm}^3$)

$$\rho_{\text{Hg}}gh_{\text{Hg}} = \rho_{\text{w}}gh_{\text{w}} \implies \rho_{\text{Hg}}h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{w}}h_{\text{w}}$$

$$h_{\text{Hg}} = \frac{1.000 \text{ bar} \times \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}}}{133.322 \frac{\text{Pa}}{\text{mmHg}}} = 750.06 \text{ mm}$$

$$\begin{aligned} h_{\text{w}} &= h_{\text{Hg}} \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{w}}} \\ &= 10199.193 \text{ mm} \equiv 10.199 \text{ m} \end{aligned}$$

Il gas perfetto



Robert Boyle



Joseph-Louis Gay-Lussac



Jacques Charles



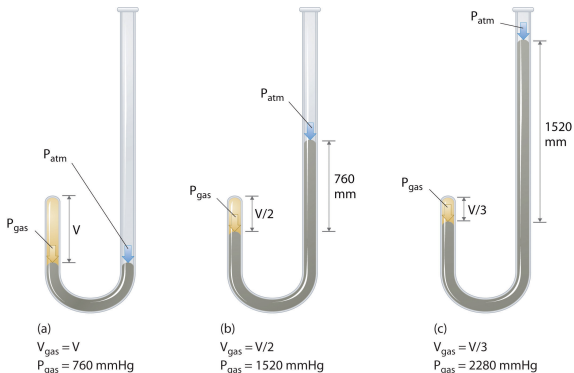
Amedeo Avogadro

Il gas perfetto

Legge di Boyle

La pressione di un ammontare fisso di gas varia in misura **inversamente proporzionale** con il volume di gas, se la T è mantenuta costante

evidenza sperimentale



Il gas perfetto

Legge di Boyle

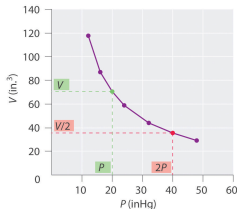
isoterme di un gas perfetto

$$p \propto \frac{1}{V} \implies pV = \text{const.}$$

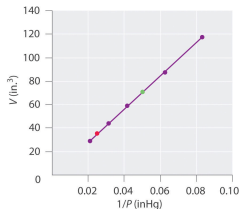
evidenza sperimentale

P (inHg)	V (in. ³)	PV
12.0	117.5	1410
16.0	87.2	1400
20.0	70.7	1410
24.0	58.8	1410
32.0	44.2	1410
40.0	35.3	1410
48.0	29.1	1400

(a) Data from Boyle's experiment



(b) Volume vs. pressure



(c) Volume vs. 1/pressure

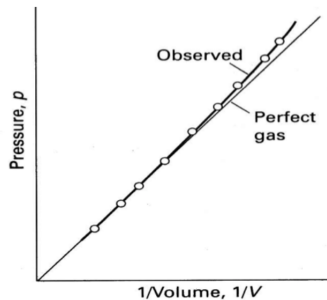
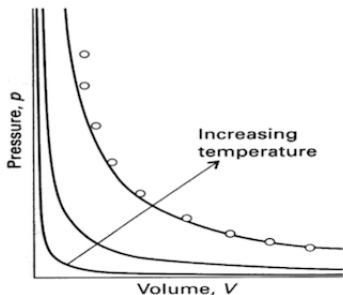
Il gas perfetto

Legge di Boyle

comportamento dei gas reali

- Obbediscono alla legge di Boyle per **basse** pressioni:

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = \text{const.}$$



Il gas perfetto

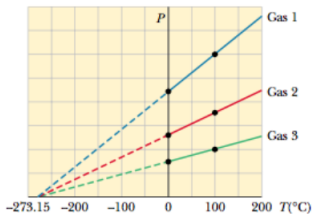
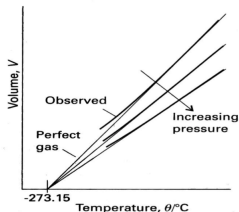
Legge di Gay-Lussac (Legge di Charles)

Dato un particolare valore della temperature θ (T in $^{\circ}\text{C}$) e un volume fisso di gas V_0 a $\theta_0 = 0^{\circ}\text{C}$, esiste una **relazione lineare** tra V e θ seguita da tutti i gas:

$$V = V_0(1 + \alpha\theta)$$

- α : **coefficiente di espansione cubica** ($\alpha = \frac{1}{273.15} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$)

evidenza sperimentale



Il gas perfetto

Legge di Gay-Lussac (Legge di Charles)

scala assoluta delle T

- Definiamo una nuova scala di temperatura (**temperatura assoluta**):

$$T[K] = \theta[^\circ C] + 273.15$$

- $T \geq 0$ (V non può essere negativo)
- La legge di Gay-Lussac assume una forma semplice:

$$V \propto T \implies \frac{V}{T} = \text{const.}$$

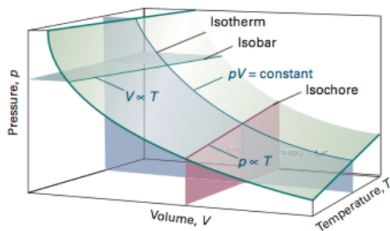
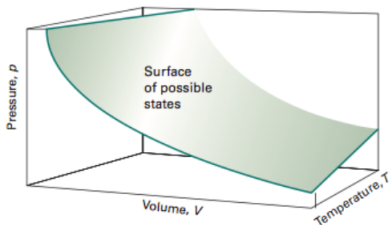
- Gas reali seguono bene la legge per **medie-alte T** e **basse p** ($\sim 1\text{atm}$)

Il gas perfetto

stati unici del gas perfetto

diagramma p-V-T

- I **gas perfetti** seguono le leggi di Boyle e Gay-Lussac in tutti i regimi di p e T
- **Stati unici** del gas rappresentati da una **superficie**



Il gas perfetto

Il termometro a gas ideale

definizione pratica di temperatura

- Molte proprietà fisiche **dipendono** dalla nostra percezione **fisiologica** di T :
 - **volume** di un fluido
 - **lunghezza** di una barra
 - **resistenza elettrica** di un filo
 - **volume** di un gas a p costante
 - **pressione** di un gas a V costante
 - **colore** di un filamento di lampada
 - ...
- **Determinata** dalle scelte di:
 - sostanza termometrica
 - proprietà termometrica, X
 - relazione funzionale $X = X(T)$ **monotona**

Il gas perfetto

Il termometro a gas ideale

definizione pratica di temperatura

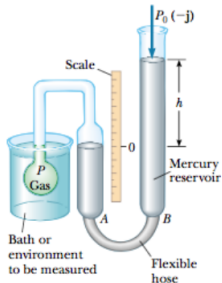
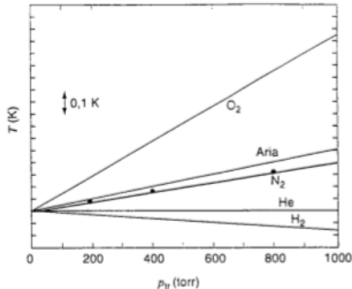
- Una **particolare** scelta definisce una scala di T:
 - scale diverse non si accordano necessariamente tra loro
- Necessita di una scelta **universale** della sostanza, X , e $X = X(T)$
- è conveniente una relazione **lineare**, $T(X) = aX$:
 - $\Delta T = a\Delta X$
 - $\frac{T(X_1)}{T(X_2)} = \frac{X_1}{X_2}$
- Determinazione di a : **taratura** del termometro
- **Punto fisso campione**:
 - **punto triplo** dell'acqua ($p=4.58$ mmHg)
 - **convenzionalmente** $T=273.16$ K
 - maggiore riproducibilità

Il gas perfetto

Il termometro a gas ideale

definizione pratica di temperatura

- Per qualunque termometro: $T(X) = 273.16K \frac{X}{X_{tr}}$
- gas a **pressione costante**: $T(V) = 273.16K \frac{V}{V_{tr}}$
- gas a **volume costante**: $T(p) = 273.16K \frac{p}{p_{tr}}$



Il gas perfetto

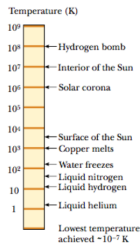
Il termometro a gas ideale

definizione pratica di temperatura

- Il valore **estrapolato** di T **non dipende** dalla natura del gas:

$$T = 273.16K \times \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_{tr}} \right)$$

- limite inferiore di $T \sim 1K$ (termometro a He)

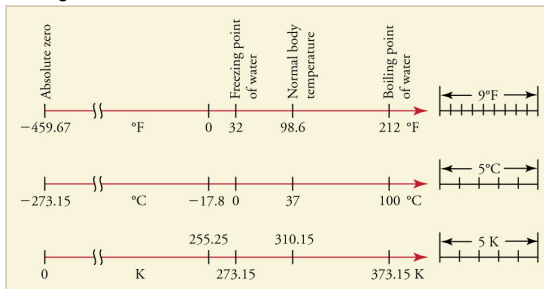


Il gas perfetto

Scale di T di uso corrente

relazione tra scala assoluta, Celsius e Fahrenheit

- $\theta = T - 273.15$ (scala **Celsius**)
- $T_F = 32^\circ F + \frac{9}{5}\theta$ (scala **Fahrenheit**)

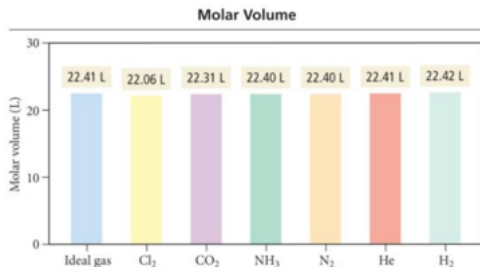


Il gas perfetto

Equazione di stato del gas ideale

ipotesi di Avogadro

- Un dato volume di ogni gas, a fisse T e p contiene **lo stesso numero** di particelle indipendenti
- $pV \propto nT$



Il gas perfetto

Equazione di stato del gas ideale

unità SI dell'ammontare di una sostanza: mole

Ammontare di qualsiasi sostanza che contiene lo stesso numero di particelle elementari quante ce ne sono in 0.012 kg di C-12

- $\mathcal{N} = 6.022137 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

$$pV = nRT$$

Table 1A.2 The gas constant ($R=N_A k$)

R	
8.314 47	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$8.205 74 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$8.314 47 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
8.314 47	$\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
62.364	$\text{dm}^3 \text{Torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1.987 21	$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Il gas perfetto

Equazione di stato del gas ideale

Esempio

- Calcolare la massa molare media dell'aria a livello del mare e $T=0.00^{\circ}\text{C}$, data $\rho_{air}=1.29 \text{ kg/m}^3$

$$\begin{aligned} M &= \rho_{air} \frac{RT}{p} \\ &= 1.29 \text{ kgm}^{-3} \times \frac{8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Nm}^{-2}} \\ &= 28.914 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Il gas perfetto

Condizioni standard

temperatura e pressione standard (STP)

- $p = 1 \text{ atm}$
- $\theta = 0^\circ\text{C}$
 - $V_m = 22.414 \text{ L mol}^{-1}$

temperatura e pressione ambientali standard (SATP)

- $p = 1 \text{ bar}$
- $\theta = 25^\circ\text{C}$
 - $V_m = 22.789 \text{ L mol}^{-1}$

- 1 Il gas ideale
- 2 Teoria cinetica-molecolare del gas ideale**
- 3 Collisioni molecolari
- 4 Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari
- 5 I gas reali

Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Modello microscopico del gas ideale

postulati della teoria

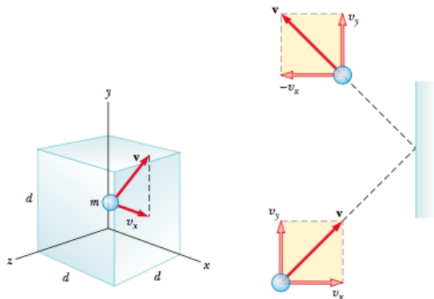
- Il numero delle particelle (identiche) è molto grande e le particelle hanno dimensioni **trascurabili**
 - rispetto alle distanze interparticellari
- Si muovono in maniera casuale
 - direzioni sono **equiprobabili**
 - distribuzione delle velocità non cambia nel tempo
- Le collisioni sono **elastiche**
 - tra loro e con le pareti del contenitore
 - energia cinetica e momento sono conservati
- non ci sono forze di interazioni intermolecolari

Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Modello microscopico del gas ideale

modello matematico

- Box cubico di lato d
- $\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$ (v_x , v_y , e v_z **indipendenti**)
- urti **elastici**



Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Modello microscopico del gas ideale

derivazione della legge del gas ideale

- Forza **media** F_1 esercitata dalla parete: $F_1 \Delta t = \Delta p_x = -2mv_x$
- $\Delta t = \frac{2d}{v_x}$ (tempo tra due collisioni)
- $F_1 = -m \frac{v_x^2}{d} = -F_{1,w}$
- **Forza** totale esercitata sulla parete:

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{m}{d} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2) = \frac{m}{d} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \\
 &= \frac{mN}{d} \overline{v_x^2}
 \end{aligned}$$

Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Modello microscopico del gas ideale

derivazione della legge del gas ideale

- $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ (singola particella)
- $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$ (moto casuale)
- **Forza** sulla parete:

$$F = \frac{N}{3} \left(\frac{m\overline{v^2}}{d} \right)$$

- **Pressione** sulla parete:

$$\begin{aligned} p &= \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) m\overline{v^2} \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m\overline{v^2} \right) \end{aligned}$$

Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Modello microscopico del gas ideale

derivazione della legge del gas ideale

$$p = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

- Provvede un legame tra proprietà **macroscopiche** e **microscopiche**:
 - $p \propto \frac{N}{V}$
 - $p \propto \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ (energia cinetica media traslazionale)
- Stessa forma della legge di Boyle
- Consistente con la legge di Gay-Lussac
 - se $T \propto \frac{1}{2} m \overline{v^2}$

Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Interpretazione molecolare della temperatura

relazione tra energia cinetica e temperatura

- Energia cinetica **totale** del gas: $\frac{1}{2}mN\overline{v^2}$
- Energia cinetica **media** per molecola: $\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$
- $pV = \frac{Nm\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3}nN\bar{\epsilon}_k = \frac{2}{3}n\bar{E}_k$
- Confrontando con $pV = nRT \implies \bar{E}_k = \frac{3}{2}RT$

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2}k_B T$$

- k_B : **costante di Boltzmann** ($k_B = 1.380622 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$)
- $\bar{\epsilon}_k \propto T$ (indipendente dalla sostanza)

Teoria cinetica molecolare del gas ideale

Modello microscopico del gas ideale

giustificazione dell'ipotesi di Avogadro

- Dati gas differenti alle stesse T e p :

$$\frac{N_1 m_1 \overline{v_1^2}}{3V_1} = \frac{N_2 m_2 \overline{v_2^2}}{3V_2} = \dots = \frac{N_i m_i \overline{v_i^2}}{3V_i}$$

- $\implies \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \dots = \frac{N_i}{V_i}$
 - se $V_1 = V_2 \dots V_i \implies N_1 = N_2 = \dots = N_i$
 - consistente con l'ipotesi di Avogadro

Legge di Dalton delle pressioni parziali

Pressioni parziali dei gas in una miscela

La pressione esercitata da una miscela di gas è la somma delle **pressioni parziali** dei componenti della miscela

pressione parziale di un componente della miscela

- Definiamo $p_i = x_i p_t$:
 - p_t : pressione **totale** ($p_t = p_1 + p_2 + \dots + p_N$)
 - x_i : **frazione molare** del componente i ($x_i = \frac{n_i}{n_t}$)
- Per una miscela di **gas ideali**:
 - $p_i = \frac{n_i}{n_t} p = \frac{n_i R T}{V}$

La pressione esercitata da una miscela di gas **perfetti** è uguale alla somma delle pressioni che i singoli gas eserciterebbero se occupassero da soli l'intero volume del contenitore

Legge di Dalton delle pressioni parziali

Pressioni parziali dei gas in una miscela

Legge di Dalton dalla teoria cinetica

- Le interazioni intermolecolari sono **trascurate**:

$$\begin{aligned}
 p_t &= \frac{n_1 M_1 \overline{v_1^2}}{3V} + \frac{n_2 M_2 \overline{v_2^2}}{3V} + \dots + \frac{n_N M_N \overline{v_N^2}}{3V} \\
 &= (n_1 + n_2 + \dots + n_N) \frac{RT}{V}
 \end{aligned}$$

- $M_1 \overline{v_1^2} = M_2 \overline{v_2^2} = \dots = 3RT$
- La legge viene usata quando un gas è generato e poi raccolto su acqua
 - $p_t = p_{gas} + p_w$

Legge di Dalton delle pressioni parziali

Pressioni parziali dei gas in una miscela

Esempio

- La composizione in volume % dello standard 1976 dell'aria secca al livello del mare è 78.084% N_2 , 20.948% O_2 , 0.934% Ar, 0.031% CO_2 e $2.7 \times 10^{-3}\%$ Ne, He, Xe, CH_4 e H_2 . Calcola le pressioni parziali dei primi quattro gas quando la pressione totale è 1.0 atm.
 - per gas ideali $\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n_t} = x_i$
 - $p_{N_2} = x_{N_2} p_t = 0.78084 \times 1 \text{ atm} = 0.78084 \text{ atm}$
 - ...

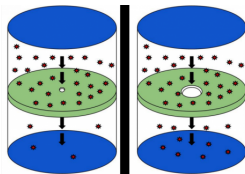
Legge di Graham di effusione

La velocità di effusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa molare del gas

$$\frac{\text{rate}(H_2)}{\text{rate}(O_2)} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} \sim 4$$

- gas di massa diversa possono essere separati.

effusione



Legge di Graham di effusione

Giustificazione

Legge di Graham e teoria cinetica del gas ideale

$$\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

- $\overline{v^2} = \frac{3RT}{M} \implies v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} \propto M^{-\frac{1}{2}}$
- Da una derivazione rigorosa, $\text{rate} \propto \bar{v}$ (velocità **media**)
 - $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{rms} \simeq 0.92132 v_{rms}$

- 1 Il gas ideale
- 2 Teoria cinetica-molecolare del gas ideale
- 3 Collisioni molecolari**
- 4 Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari
- 5 I gas reali

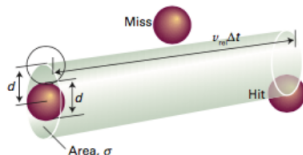
Collisioni Molecolari

Modello microscopico

- Usando un modello a **sfere rigide** calcoleremo:
 - **numero di collisioni** di una molecola per unità di tempo
 - **numero totale di collisioni** per unità di tempo e volume unitario
 - **cammino libero medio** (distanza media percorsa tra due collisioni)

modello matematico

- Particelle A e B (B stazionarie)
- **Diametro collisionale:** $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$



Collisioni Molecolari

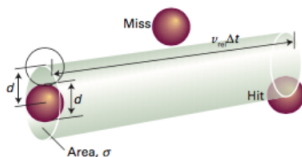
Modello microscopico

frequenza collisionale

- **collisione**: se il centro di B è nel cilindro
- **frequenza collisionale (Z_A)**:

$$Z_A = \pi d_{AB}^2 \bar{v}_A \times \frac{N_B}{V}$$

- $[Z_A] = s^{-1}$
- numero di collisioni con le molecole di B nell'unità di tempo



Collisioni Molecolari

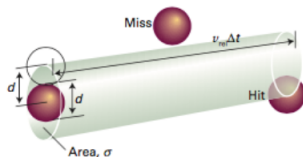
Modello microscopico

densità collisionale

- densità collisionale (Z_{AB}):

$$Z_{AB} = \frac{N_A}{V} Z_A = \pi d_{AB}^2 \bar{v}_A \times \frac{N_A N_B}{V^2}$$

- $[Z_{AB}] = s^{-1} m^{-3}$
- numero di collisioni A–B nell'unità di tempo e volume unitario
- se solo A sono presenti: $Z_{AA} = \pi d_A^2 \bar{v}_A \times \frac{N_A^2}{2V^2}$



Collisioni Molecolari

Formule esatte

- $\bar{v}_A \implies \bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}$
 - $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$: massa ridotta
 - $\bar{v}_{AB} = \sqrt{2}\bar{v}_A$ se B=A

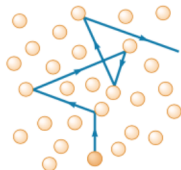
Sommario

- $Z_A = \pi d_{AB}^2 \bar{v}_{AB} \times \frac{N_B}{V}$
- $Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \bar{v}_{AB} \times \frac{N_A N_B}{V^2}$
- $Z_A = \sqrt{2} \pi d_A^2 \bar{v}_A \times \frac{N_A}{V}$ (solo A presenti)
- $Z_{AA} = \sqrt{2} \pi d_A^2 \bar{v}_A \times \frac{N_A^2}{2V^2}$ (solo A presenti)

Collisioni Molecolari

Cammino libero medio (λ)

- $Z_A = \sqrt{2}\pi d_A^2 \bar{v}_A \times \frac{N_A}{V}$
- $\lambda = \frac{\bar{v}_A}{Z_A} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi d_A^2 N_A}$
 - $[\lambda] = \text{m}$
- Dalla conoscenza di d_A possiamo ottenere **tutte** le grandezze collisionali
 - **unico** parametro (atomico/molecolare) nel modello



Collisioni Molecolari

Esempi

Esempio 1

- N_2 e O_2 sono racchiusi in un contenitore di $V=1.00\text{m}^3$ a $T=300\text{K}$ con $p_{N_2}=80\text{kPa}$ e $p_{O_2}=21\text{kPa}$. Se i diametri collisionali sono $d_{N_2}=3.74\times 10^{-10}\text{m}$ e $d_{O_2}=3.57\times 10^{-10}\text{m}$, calcolare Z_{N_2} , Z_{O_2} , e Z_{AB} a 300K e a 3000K . $\bar{v}_{AB}=625\text{ms}^{-1}$ a 300K e 2062ms^{-1} a 3000K
- Assumendo comportamento ideale, $N_i = \frac{p_i V}{k_B T}$:
 - $N_{N_2}=1.93\times 10^{25}$ molecole
 - $N_{O_2}=5.070\times 10^{24}$ molecole
 - $Z_{N_2}=1.33\times 10^9\text{ s}^{-1}$
 - $Z_{O_2}=5.07\times 10^9\text{ s}^{-1}$
 - $Z_{O_2,N_2}=2.5688\times 10^{34}$ a 300K
 - $Z_{O_2,N_2}=8.475\times 10^{34}$ a 3000K
 - l'effetto di T su Z è modesto ($Z \propto T^{1/2}$)

Collisioni Molecolari

Esempi

Esempio 2

- Per O_2 il diametro collisionale è $d_{O_2}=3.57\times 10^{-10}\text{m}$. Calcolare λ_{O_2} , a 300K e a $p=101325\text{ Pa}$
- Assumendo comportamento ideale ($pV = Nk_B T$), $\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p}$.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_{O_2}^2 p}$$

- $\lambda_{O_2}=7.22\times 10^{-8}\text{m}$

- 1 Il gas ideale
- 2 Teoria cinetica-molecolare del gas ideale
- 3 Collisioni molecolari
- 4 Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari**
- 5 I gas reali

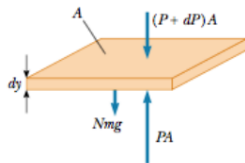
Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

Legge di distribuzione barometrica

effetto della gravità sulle proprietà di un fluido

- Modello approssimato dell'andamento di p nell'atmosfera
- Caso speciale della **legge di distribuzione di Boltzmann**
- Per liquidi/solidi (difficilmente comprimibili):

$$\int_{p_0}^p dp = p - p_0 = - \int_0^y \rho g dy = -\rho g y$$



Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

Legge di distribuzione barometrica

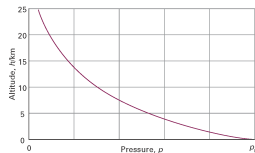
effetto della gravità sulle proprietà di un fluido

- Per un gas ideale $\rho = \frac{pM}{RT}$:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = - \int_0^h \left(g \frac{M}{RT} \right) dh$$

- Legge di distribuzione barometrica:

$$p = p_0 e^{-g \frac{M}{RT} h}$$



Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

legge di distribuzione barometrica

$$p = p_0 e^{-g \frac{M}{RT} h} = p_0 e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

- $E_p = Mgh$: **energia potenziale gravitazionale** di 1 mole di gas
- $-\frac{dp}{p}$ dipende solo da Δh ; $-\frac{dp}{p} \propto M$
- Valida anche per le **pressioni parziali** dei componenti
 - strati più elevati dell'atmosfera più ricchi di gas leggeri (He)
- Dal momento che $\rho \propto p \implies \rho = \rho_0 e^{-\frac{E_p}{RT}}$

Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

La distribuzione dei moduli delle velocità molecolari (speed)

Per un gas all'equilibrio a una data T , la **probabilità** che la componente v_i della velocità \mathbf{v} sia $v_i \in [v_i, v_i + dv_i]$ è data da:

$$P(v_i)dv_i = B e^{-\frac{mv_i^2}{2}} \beta dv_i$$

- B, β : costanti a una data T
- Uguale alla **frazione** infinitesima di molecole con $v_i \in [v_i, v_i + dv_i]$, $\forall t$

legge di distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

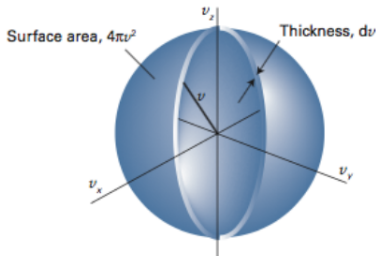
$$P(\mathbf{v})d\mathbf{v} = B^3 e^{-\frac{mv^2}{2}} \beta d\mathbf{v}$$

Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

La distribuzione dei moduli delle velocità molecolari (speed)

- Troviamo $P(v)$, la probabilità che $v = |\mathbf{v}| \in (v, v + dv)$:

$$\begin{aligned}
 P(v)dv &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi B^3 e^{-\frac{mv^2}{2}\beta} v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi \\
 &= 4\pi B^3 e^{-\frac{mv^2}{2}\beta} v^2 dv
 \end{aligned}$$



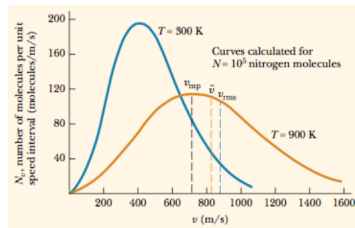
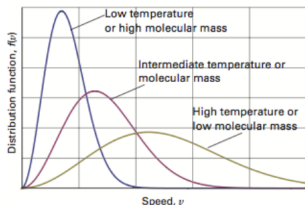
Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

La distribuzione dei moduli delle velocità molecolari (speed)

- Da $\int_0^{\infty} P(v)dv = 1 \implies B = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}}$
- Da $\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 P(v)dv = \frac{3}{m\beta} \implies \beta = \frac{1}{k_B T}$

legge di distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv$$



Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

Velocità medie

- **Velocità quadratica media:** $v_{rms}^2 = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)$
- v_{rms} : $\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$
- **Velocità media:** $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$
 - $\bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv$
 - $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{rms} \simeq 0.92132 v_{rms}$
- **Velocità più probabile:** $v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$
 - in corrispondenza del massimo ($\frac{dP(v)}{dv} = 0$)
- $v_{mp} < \bar{v} < v_{rms}$

Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

La distribuzione della energia traslazionale

energia cinetica traslazionale media

- Da $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \rightarrow d\varepsilon = \sqrt{2m\varepsilon}dv$

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

- L'energia cinetica traslazionale **media** è data da

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon P(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$$

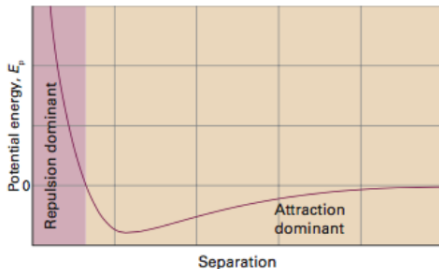
- 1 Il gas ideale
- 2 Teoria cinetica-molecolare del gas ideale
- 3 Collisioni molecolari
- 4 Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari
- 5 I gas reali**

I gas reali

Importanza delle interazioni intermolecolari

deviazioni dalla idealità

- **Deviazioni** dal comportamento del gas perfetto si riscontrano a **basse T** e **alte p**
 - forze intermolecolari
 - volume finito delle particelle
- Andamento del potenziale di interazione:

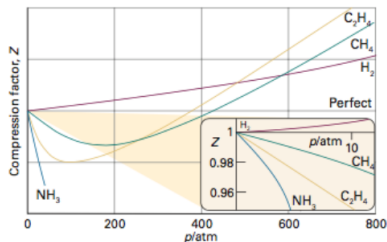


I gas reali

Importanza delle interazioni intermolecolari

fattore di compressione, Z

- $Z = \frac{pV_m}{RT}$ (in funzione di p o V_m)

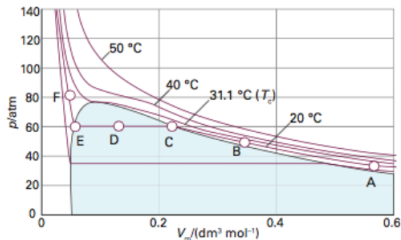


- **pendenza negativa ($Z < 1$):** effetto delle forze attrattive
- **pendenza iniziale positiva ($Z > 1$):** forze repulsive
- per alte p , $Z > 1$ per tutti i gas
- $\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$ per tutti i gas

Condensazione dei gas reali: il punto critico

Diagramma di Andrews della CO₂

comportamento di CO₂ a T e p variabili

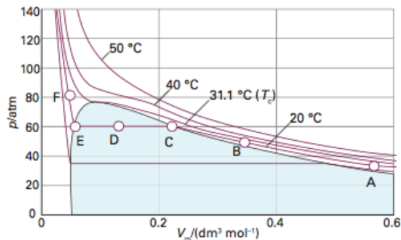


- a $p = \text{cost}$ **au**mentando T
 - menisco tra CO₂(l) e CO₂(v) scompare a 31.1 °C
 - aumentando p per $T > 31.1$ °C non si ha mai CO₂(l)
 - 31.1 °C: **temperatura critica** (esiste per ogni gas)

Condensazione dei gas reali: il punto critico

Diagramma di Andrews della CO_2

comportamento di CO_2 a T e p variabili

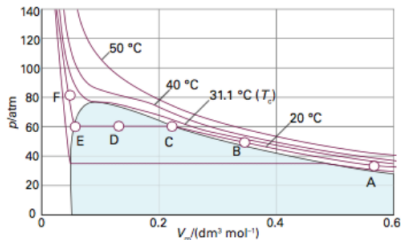


- isoterme $T > T_c$: stato gassoso
 - nessuna liquefazione aumentando solamente p
- isoterma T_c (isoterma critica) ha un punto di flesso (punto critico)
- isoterme $T < T_c$: si discostano molto da iperboli
 - linee orizzontali: tie-lines

Condensazione dei gas reali: il punto critico

Diagramma di Andrews della CO₂

isoterma A-B-C-D-E-F

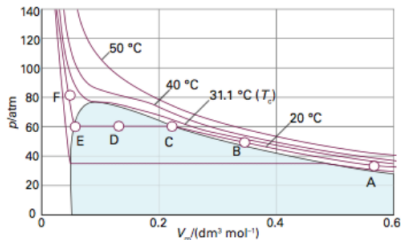


- A–B–C: stato gassoso
- C–E (tie-line): equilibrio liquido vapore:
 - pressione di vapore: valore di p corrispondente
 - V_C, V_E : volumi del gas puro e liquido puro ($\frac{\overline{DC}}{\overline{ED}} = \frac{m_l}{m_v}$)
- E–F: stato liquido (scarsamente comprimibile)

Condensazione dei gas reali: il punto critico

Diagramma di Andrews della CO₂

temperatura critica



- tie-lines progressivamente più corte per $T \rightarrow T_c$
- punto critico: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$
 - p_c : pressione critica
 - V_c : volume critico
- $T > T_c$: fluido supercritico

Condensazione dei gas reali: il punto critico

Diagramma di Andrews della CO₂

fluidi supercritici

- Proprietà molto differenti dallo stato normale
- Applicazioni industriali:
 - solventi
 - fasi mobili in cromatografie

Table 1C.2* Critical constants of gases

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

* More values are given in the *Resource section*.

I gas reali

equazioni di stato

Equazione di Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

- a b : costanti (empiriche) di van der Waals (da *best-fit* su dati p-V-T)

Table 1C.3* van der Waals coefficients

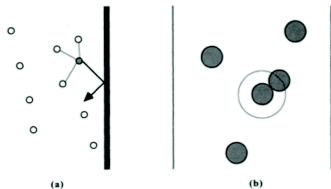
	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

I gas reali

Equazione di Van der Waals: $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

giustificazione (molecole non polari)

- Il liquido ha un volume finito \implies le molecole hanno un volume finito
 - **covolume**, b
- Forza netta attrattiva verso il bulk ($\propto r^{-7}$, $\propto \rho^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$)
 - responsabili della liquefazione
- Forze repulsive sono trascurate

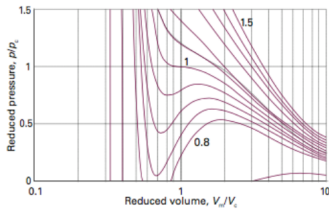
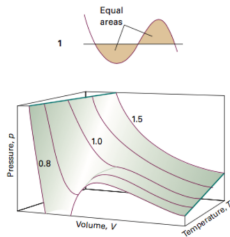


a) forze attrattive intermolecolari; b) volume finito delle particelle

I gas reali

Equazione di Van der Waals: $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

isoterme del gas di van der Waals

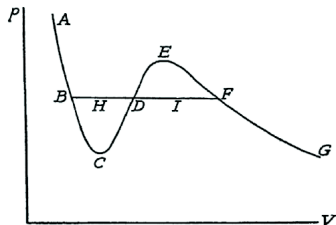


- Simili a quelle sperimentali per $T > T_c$
- L'equazione predice l'esistenza dell'isoterma critica
- Max. e Min. in corrispondenza della tie-line sperimentale:
 - equazione cubica in V_m : $pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV - ab = 0$
 - 3 radici reali (o 2 complesse coniugate, 1 reale)
 - radice di molteplicità 3 a $T=T_c$

I gas reali

Equazione di Van der Waals: $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

isoterme del gas di van der Waals



- **Tratto E–F** stati fisicamente **riproducibili**:
 - vapore **supersaturo**
 - stato **metastabile**
- **Tratto C–E** non può essere riprodotto sperimentalmente

I gas reali

Equazione di Van der Waals: $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

legge degli stati corrispondenti

- Costanti a e b espresse in termini di p_c , V_c , T_c :
 - dalle condizioni $(\frac{\partial p}{\partial V})_{T_c} = 0$, $(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_{T_c} = 0$
- $a = 3p_c V_c^2$, $b = \frac{V_c}{3}$, $R = \frac{8}{3} \frac{V_c p_c}{T_c}$
- Usando **variabili ridotte** $p_r = \frac{p}{p_c}$, $V_r = \frac{V}{V_c}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$:

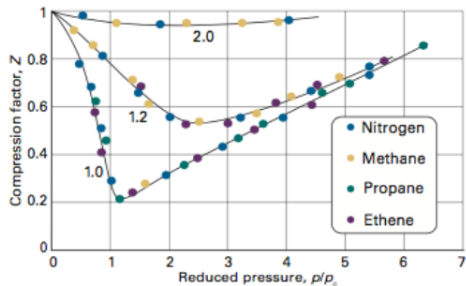
$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

- valida per ogni gas

I gas reali

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

legge degli stati corrispondenti



- Due gas reali con uguali p_r e V_r hanno la stessa T_r

I gas reali

altre equazioni di stato

equazione di P.A. Daniel Berthelot

- $\left(p + \frac{a}{TV_m^2}\right)(V_m - b) = RT$
 - esplicita dipendenza da T delle forze coesive
- In termini di variabili ridotte: $p_r = \left(\frac{8T_r}{3V_r - 1}\right) \frac{3}{T_r V_r^2}$
 - accurata **per basse p e T**

equazione di Dieterici

- $p \exp\left(\frac{a}{RTV_m}\right)(V_m - b) = RT$
 - accurata **vicino al punto critico**
- In termini di variabili ridotte: $p_r = \frac{T_r}{2V_r - 1} \exp\left(2 - \frac{2}{T_r V_r}\right)$

I gas reali

altre equazioni di stato

equazione di Alexander, Beattie, e Bridgeman

$$p = \frac{RT \left(1 - \frac{c}{V_m T^3}\right)}{V_m^2} (V_m + B) - \frac{A}{V_m^2}$$

- $A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m}\right)$, $B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)$
 - a , A_0 , b , B_0 costanti empiriche
 - accurata **per alte p**

I gas reali

altre equazioni di stato

equazione del viriale

- Espande Z in **serie di potenze** di p o $\rho_m = \frac{1}{V_m}$

$$Z = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots$$

$$Z = 1 + B(T)\frac{1}{V_m} + C(T)\left(\frac{1}{V_m}\right)^2 + D(T)\left(\frac{1}{V_m}\right)^3 + \dots$$

- $B(B')$, $C(C')$,... **secondo**, **terzo** ... coefficiente del viriale
- dipendono **solo da T** (anche composizione per miscele)
- relazionati a energie potenziali intermolecolari (termodinamica statistica)

I gas reali

altre equazioni di stato

equazione del viriale

- A basse p (grandi V_m) la serie può essere **troncata**

$$\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{p}{RT\rho_m} - 1 \right) = B(T) + C(T)\rho_m$$

- $B(T)$ e $C(T)$ ricavati da plot $\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{p}{RT\rho_m} - 1 \right)$ vs ρ_m

Table 1C.1* Second virial coefficients, $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$

	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

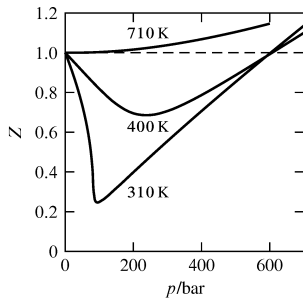
* More values are given in the *Resource section*.

I gas reali

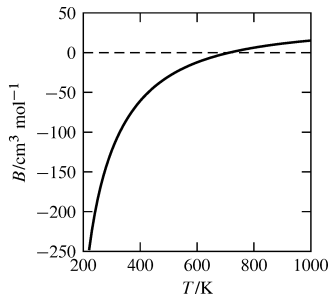
altre equazioni di stato

temperatura di Boyle (T_B)

- T_B : T alla quale $B(T) = 0$
- ridotte deviazioni dalla idealità



(a)



(b)

I gas reali

Temperatura di Boyle

esempio

- Calcola T_B in termini delle costanti A , b e R per un gas che obbedisce all'equazione di stato:

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{A}{RT^{2/3}} \right) p$$

- Riscrivendo l'equazione:

$$Z = 1 + \underbrace{\left(\frac{b - \frac{A}{RT^{2/3}}}{RT} \right) p}_{B(T)}$$

- otteniamo $T_B = \left(\frac{A}{bR} \right)^{3/2}$