

# Le proprietà dei gas

Stato di aggregazione molto importante (atmosfera). Alcuni combustibili ( $\text{CH}_4$ , butano) si trovano, in condizioni normali, nello stato gassoso. Questi vengono utilizzati per reazioni di combustione.

Aria: miscela di gas diversi non uniforme in T, composizione, densità.

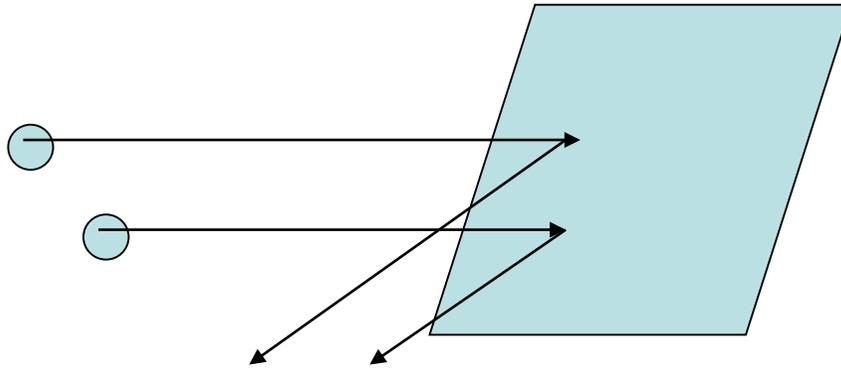
I gas sono facilmente comprimibili e riempiono tutto lo spazio del quale dispongono. Quindi c'è molto spazio tra le molecole che compongono il gas! Inoltre, si espandono molto velocemente, le molecole si muovono velocemente e occupa tutto lo spazio disponibile.

**Gas:** insieme di molecole ampiamente distanziate e in preda a moto incessante e casuale.

**Caratteristica dei gas:** pressione! Definizione di pressione

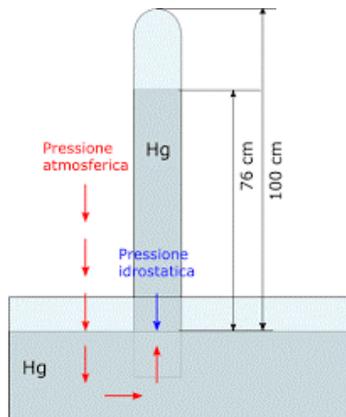
$$p = \frac{F}{A}$$

**Modello cinetico dei gas.** La  $p$  è la pressione che esercita il gas sulle pareti e deriva dagli urti tra le molecole e la superficie interna del recipiente.



Urti delle molecole di gas contro la parete del contenitore generano la pressione

Più molecole ho, maggiori saranno gli urti, maggiore sarà la pressione. Per misurare la pressione posso usare un barometro (Torricelli)



La colonna di mercurio di altezza  $h$  esercita una pressione idrostatica uguale a quella atmosferica

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{h\rho Ag}{A} = \rho gh$$

La pressione è proporzionale all'altezza della colonna h

Torricelli trova che  $h = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$

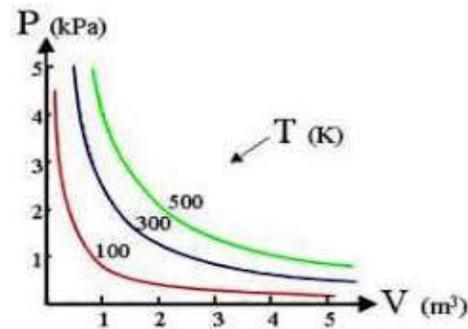
Nel sistema SI,  $p = \text{N/m}^2 = \text{Pa}$

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

$1 \text{ bar} = 100000$

## Leggi dei gas (circa 1660, Boyle)

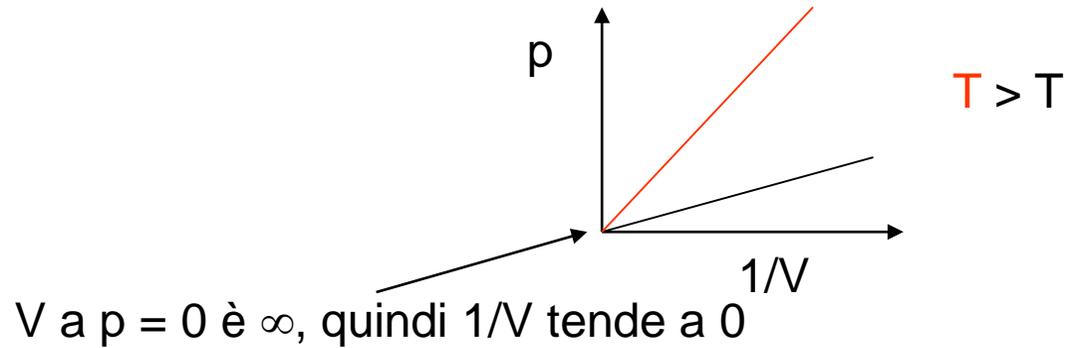
**Legge di Boyle.** Boyle, esegue misure isoterme. Si accorge che  $p \cdot V = \text{cost}$  a  $T = \text{cost}$ . Questa legge può essere graficamente interpretata in questa maniera



Questa curva non è semplice da studiare. La posso esprimere dicendo che il volume, a parità di temperatura, è inversamente proporzionale alla p. Maggiore è il volume, minori sono gli urti, minore è la pressione

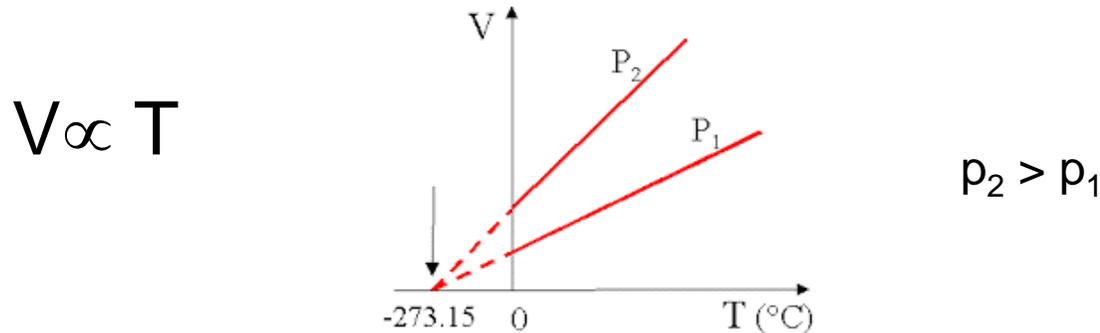
$$V \propto \frac{1}{p}$$

In questo modo, dal punto di vista grafico, ho una dipendenza lineare della pressione da  $1/V$ .



## Legge di Charles

Si studiano trasformazioni isobare. A  $p$  costante, il volume varia linearmente con la temperatura.

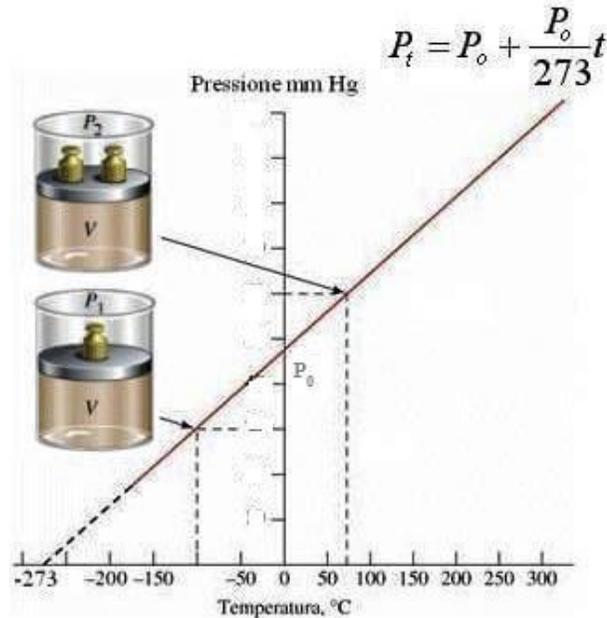


Se aumento la temperatura aumenta anche il volume a pressione costante. Questo perché aumentando  $T$  aumenta la velocità media delle molecole di gas. Quindi ci saranno più urti, per avere  $p$  cost devo aumentare  $V$ .

Se vedo legge di Charles, tutte le rette estrapolano a una  $T = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$ , questa viene chiamata  $0 \text{ K}$ , definisco una nuova scala di temperatura assoluta (in Kelvin, K). In questo modo la temperatura non può così scendere sotto i  $273.15 \text{ K}$ . Se andasse sotto questa temperatura, il volume diventerebbe negativo!!!

**Gay-Lussac** fa lo stesso studio ma con trasformazioni isocore ( $V$  costante)

$$p \propto T$$



Alla base c'è sempre l'aumento della velocità delle molecole con l'aumentare della  $T$ .

## Legge di Avogadro

$V_m$  = volume molare, volume occupato da una mole.  $V_m = V_{\text{tot}}/n$ , volume totale diviso numero di moli.

Avogadro: dice che a parità di T e p, 1 mole di gas occupa lo stesso volume a prescindere dalla natura del gas, questo è il **principio di Avogadro**.

V è proporzionale al numero di moli.

## Legge universale dei gas

È un'equazione di stato, legge di stato. Correla semplicemente p, V e T.

$$pV = nRT \quad R = \text{costante universale dei gas}$$

Questo vale per gas ideali. Questi sono definiti come particelle che non interagiscono, sono puntiformi (non hanno volume). I gas reali seguono questa legge a p che tende a 0. E' un **legge limite**.

Importanza della stechiometria nelle reazioni che sviluppano gas. Confronto a 25° tra 1 mole di H<sub>2</sub>O liquida (18 cc, 18 mL) e 1 di acqua vapore (24.4 L).

**Condizioni normali:** 1 atm e 0°C (volume gas 22.4 L)

## Miscele di gas

Come si comportano? Spesso si usano miscele di gas nella sintesi (es  $N_2+H_2=NH_3$ )

**Dalton:** se ho una miscela e i gas non interagiscono tra loro, allora ciascuno di essi si comporta come un gas ideale. La  $p_{tot}$  sarà data dalla somma dei contributi dei vari componenti della miscela calcolati come se ci fosse solo quel gas nello stesso volume

$$p_{tot} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_n$$

$p_1, p_2, \dots$  sono chiamate **pressioni parziali**.

Posso esprimere le pressioni parziali in funzione della  $p_{tot}$  considerando la **frazione molare, X**, calcolata considerando le moli dei diversi componenti dei gas in miscela

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \text{Frazione molare del componente i-esimo}$$

$p_i = X_i \cdot p_{tot}$  Pressione parziale del componente i-esimo

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1$$

Ne segue che

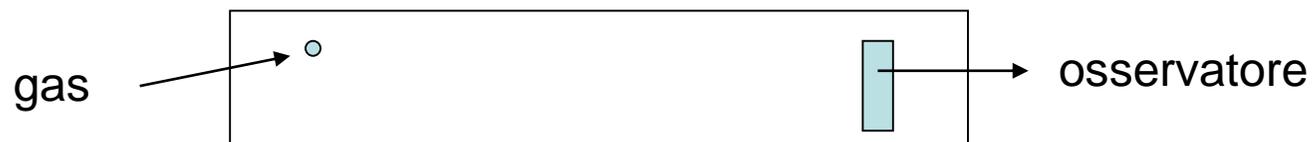
$$p = \frac{RT \sum_{i=1}^n n_i}{V} = \sum_{i=1}^n \frac{n_i RT}{V} = \sum_{i=1}^n p_i$$

E quindi

$$\frac{p_i}{p_{tot}} = \frac{\frac{n_i RT}{V}}{\frac{RT \sum_{i=1}^n n_i}{V}} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = X_i$$

## Moto delle molecole

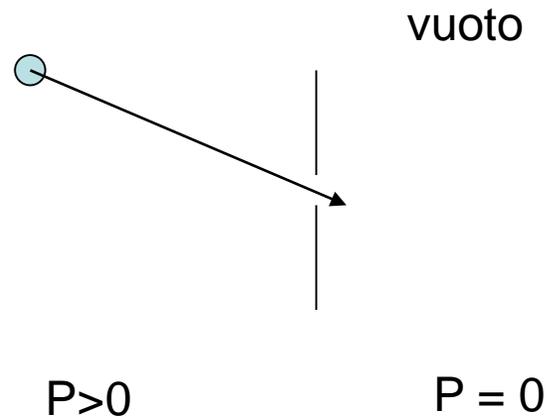
Abbiamo descritto un gas come formato da particelle che non interagiscono tra loro e che sbattono contro le pareti. Cosa succede se vario la T? questo farà variare la velocità delle molecole, ma come? Per valutare la velocità, posso calcolare quanto tempo ci vuole ad una molecola per raggiungere l'osservatore



Definiamo i seguenti concetti

**Diffusione:** dispersione di un gas in un'altra sostanza gassosa. Un gas diffonde in un ambiente dove c'è già un gas. In una stanza mi accorgo della diffusione di un odore nell'aria che già c'è nella stanza. I movimenti avvengono in modo casuale.

**Effusione:** fuga di gas nel vuoto attraverso un forellino



Legge di Graham

$$\frac{\text{Velocità effusione } A}{\text{Velocità effusione } B} = \sqrt{\frac{P_{\text{mol}} B}{P_{\text{mol}} A}}$$

Molecole più pesanti diffondono più lentamente di quelle leggere

Se ora assumo che la velocità di effusione sia paragonabile alla velocità media del gas ottengo che:

$$\frac{\text{Velocità media A}}{\text{Velocità media B}} = \sqrt{\frac{P_{molB}}{P_{molA}}}$$

Se ora vario la temperature, come varia la velocità di effusione?

$$\frac{\text{Velocità effusione T2}}{\text{Velocità effusione T1}} = \sqrt{\frac{T2}{T1}}$$

Velocità di effusione e temperatura sono direttamente proporzionali

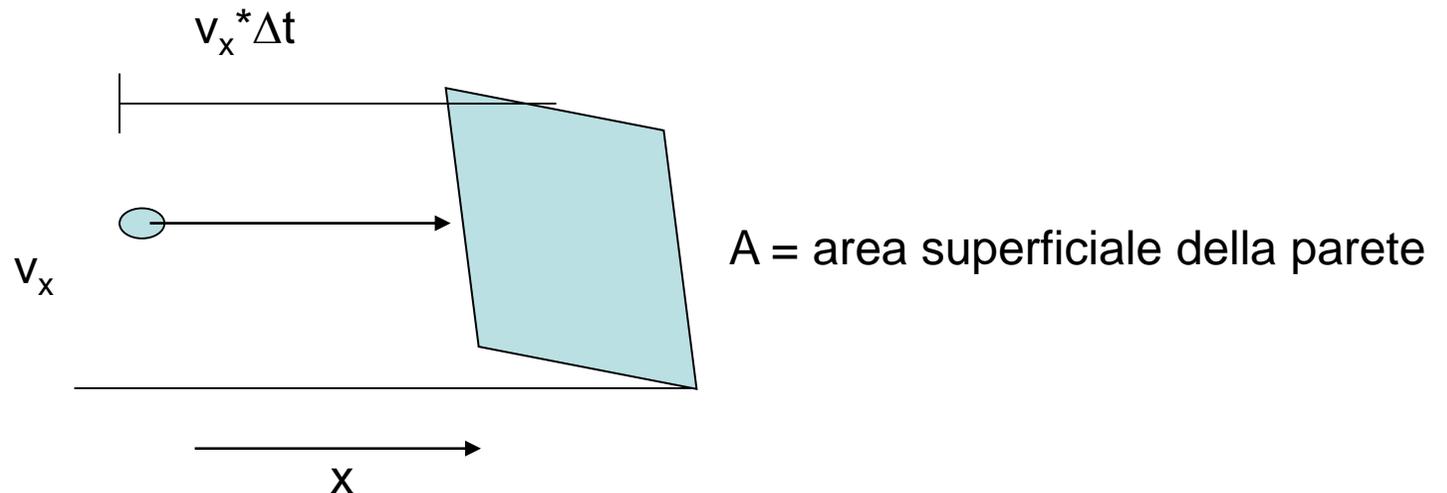
Anche in questo caso posso utilizzare lo stesso parallelismo tra velocità di effusione e velocità media. La velocità media di un gas aumenta quindi all'aumentare della T. La temperatura è indicativa della velocità delle molecole di gas. In linea generale posso scrivere che:

$$\text{velocità media} \propto \sqrt{\frac{T}{P_{mol}}}$$

# Modello cinetico dei gas

## Assunzioni

- 1) I gas sono costituiti da molecole in moto continuo e disordinato
- 2) Le molecole di gas sono puntiformi
- 3) Le particelle si muovono in linea retta fino a quando collidono. Le particelle hanno urti perfettamente elastici con le pareti.
- 4) Non ci sono interazioni al di fuori degli urti



Considero una molecola di gas che si muovono lungo l'asse  $x$ , verso la parete. La molecola di gas ha massa  $m$  e velocità  $v_x$ . La quantità di moto della particella è  $m \cdot v_x$ . Quando hanno un urto elastico con la parete, invertono la direzione del moto e la nuova quantità di moto è  $-m \cdot v_x$ .

Variazione della quantità di moto per molecola ( $\Delta P$ ) sarà:

$$\Delta P = 2 \cdot m \cdot v_x$$

Il numero totale di particelle che possono urtare le pareti nell'intervallo di tempo  $\Delta t$  sono quelle che si trovano entro la distanza  $v_x \cdot \Delta t$ . Riferendoci ai volumi, tutte le particelle nel volume  $A \cdot v_x \cdot \Delta t$  (con  $A$ , l'area superficiale della parete) possono urtare la parete.

Il numero di molecole presenti in questo volume rispetto all'intero volume ( $V$ ) del contenitore è

$$\begin{array}{ccc} & & \text{N}^\circ \text{ totale di molecole di gas} \\ & & \nearrow \\ & \frac{A \cdot v_x \cdot \Delta t}{V} \cdot N & \\ & \nwarrow & \\ \text{V totale} & & \end{array}$$

Statisticamente, metà di queste particelle andranno a dx e metà a sx. Quindi, il numero di urti sarà

$$\frac{N \cdot A \cdot v_x \cdot \Delta t}{2 \cdot V}$$

La variazione complessiva della quantità di moto è quindi:

$$\frac{N \cdot A \cdot v_x \cdot \Delta t}{2 \cdot V} \cdot 2 \cdot m \cdot v_x = \frac{N \cdot A \cdot v_x^2 \cdot \Delta t \cdot m}{V}$$

La variazione complessiva della quantità di moto nell'unità di tempo è

$$\frac{N \cdot A \cdot v_x^2 \cdot m \cdot \Delta t}{V \cdot \Delta t} = \frac{N \cdot A \cdot v_x^2 \cdot m}{V} \quad \text{Questa è una forza } \frac{mv}{\Delta t} = \frac{m \Delta x}{\Delta t \Delta t} = \frac{m \Delta x}{\Delta t^2} = ma$$

La pressione sarà

$$p = \frac{F}{A} = \frac{N \cdot m \cdot A \cdot v_x^2}{V \cdot A} = \frac{N \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

Valor medio della velocità lungo x

La velocità media delle particelle è

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Le particelle si muovono in maniera disordinata, quindi

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

quindi

$$\langle v^2 \rangle = 3 \cdot \langle v_x^2 \rangle \rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \langle v^2 \rangle$$

La pressione diventa

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

$$N = \overset{\text{moli}}{\uparrow} n \cdot \overset{\text{N}^\circ \text{ Avogadro}}{\nearrow} N_A$$

$$p = \frac{n \cdot N_A \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle}{3 \cdot V} = \frac{n \cdot M \cdot \langle v^2 \rangle}{3 \cdot V} \quad m \cdot N_A = M = \text{massa molare}$$

Ora, applicando la legge universale dei gas, cioè  $pV=nRT$

$$\frac{n \cdot M \cdot \langle v^2 \rangle}{3} = n \cdot R \cdot T \rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3 \cdot R \cdot T}{M} \rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

Questa è la dipendenza della velocità media delle molecole da peso molare (M) e dalla temperatura!

L'energia cinetica delle molecole di gas,  $E_k$ , diventa quindi

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad \text{L'energia cinetica dipende direttamente da temperatura}$$

L'energia cinetica per mole di gas è espressa da

$$E_k = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad \text{Con } R \text{ costante cinetica dei gas (8.31 J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

L'energia cinetica espressa per molecola diventa

$$E_k = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad \text{Con } k_B \text{ costante di Boltzmann } k_B = \frac{R}{N_A}$$

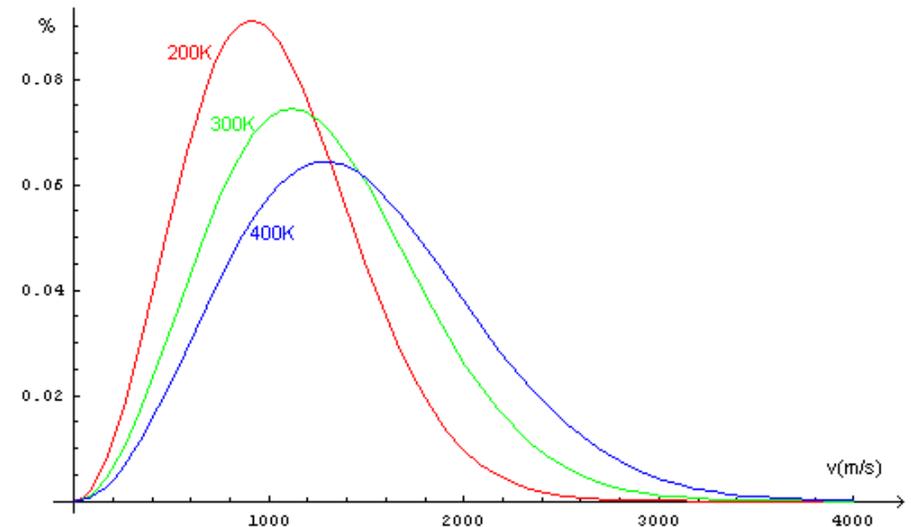
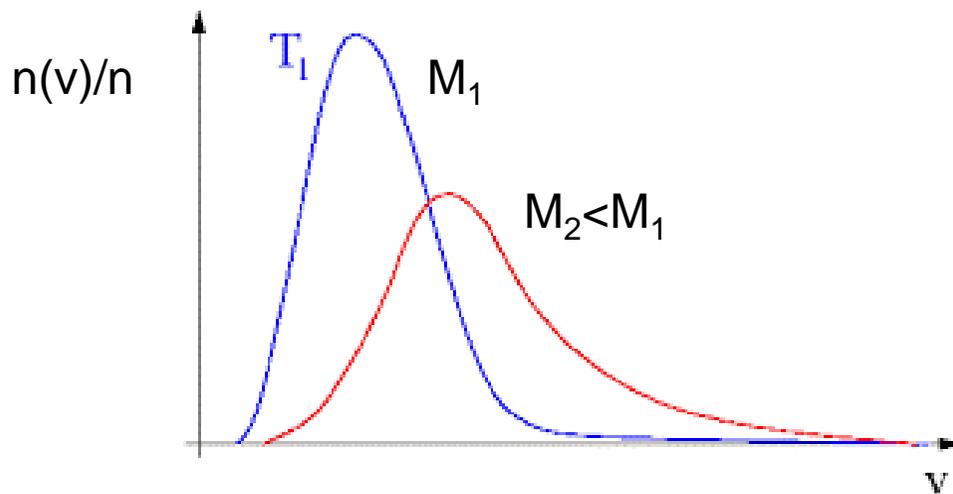
Distribuzione di Maxwell della velocità delle molecole:

C'è una continua variazione della velocità delle molecole, ci sono continui urti...

Il numero di molecole gassose che hanno una velocità  $v$  è il seguente:

$$n(v) \propto n v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}}$$

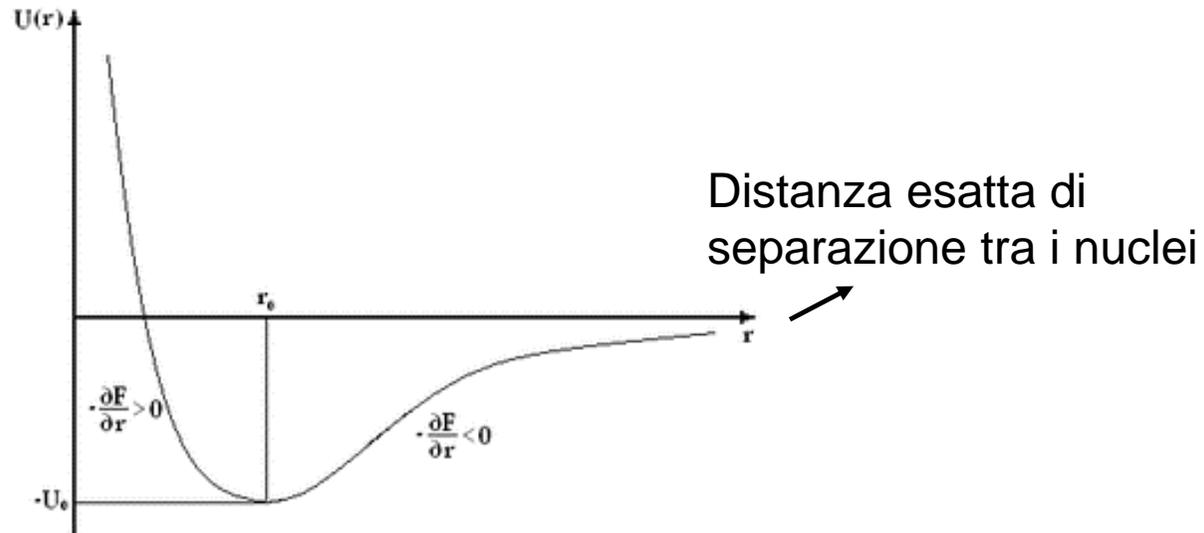
Distribuzione delle velocità  
molecolari di Maxwell



## Gas reali

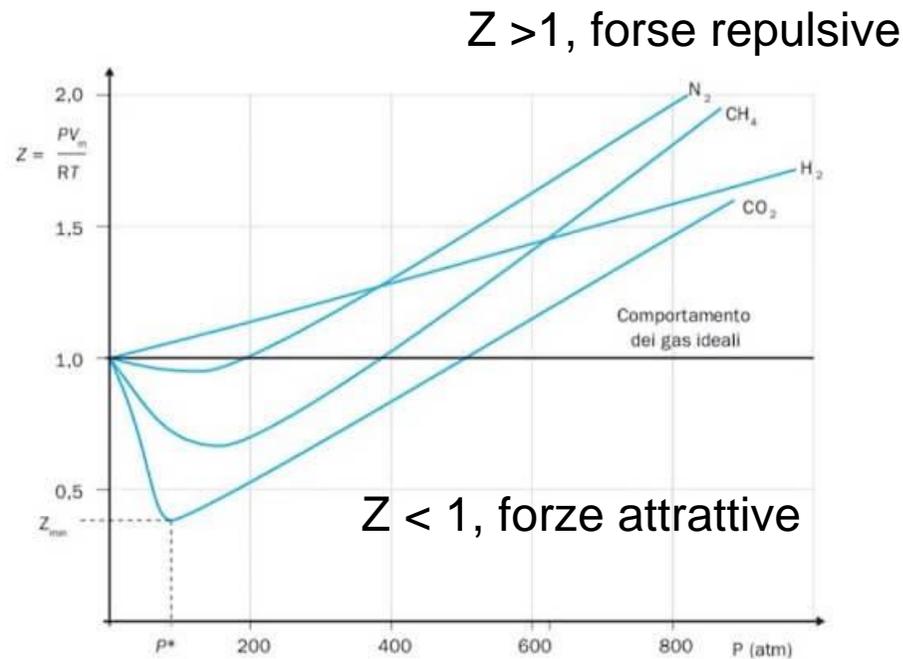
Boyle, Charles, Gay-Lussac e tutti gli altri funzionano con gas ideali. I gas reali si comportano in maniera ideale solo per  $p$  che tende a 0.

In realtà, tra le molecole di gas io posso avere forze attrattive o repulsive. A seconda della distanza tra le molecole io posso avere forze intermolecolari. Non sono puntiformi. Possono esserci attrazioni o repulsioni.



Nei gas possono esistere le forze attrattive, infatti i gas condensano con l'aumento della pressione e diventano liquidi!

Esiste il fattore di compressione  $z$  definito come  $Z = (p \cdot V_m) / (R \cdot T) = V_m / V_{m,ideale}$ .



## Equazione di stato dei gas reali

Proposta da Van der Waals che studiava i gas reali. Si parla di equazione di stato di VdW

$$\left( p + a \frac{n^2}{V} \right) * (V - n * b) = nRT$$

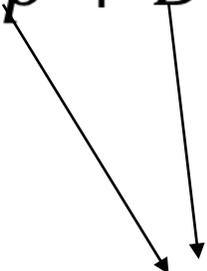
A e b sono parametri di Van der Waals

A = rappresenta forze attrattive

B = forze/ruolo repulsivo

Questo va bene per fare predizioni, ma se voglio descrivere il comportamento di 1 gas uso l'equazione del viriale

$$pV = nRT(1 + Ap + Bp^2 + Cp^3 \dots)$$



Coefficienti del viriale, misurano quanto il sistema si discosta dal comportamento ideale.