

Chimica fisica: i gas

Emanuele Coccia

Legge di Boyle: $P \propto 1/V$

T costante

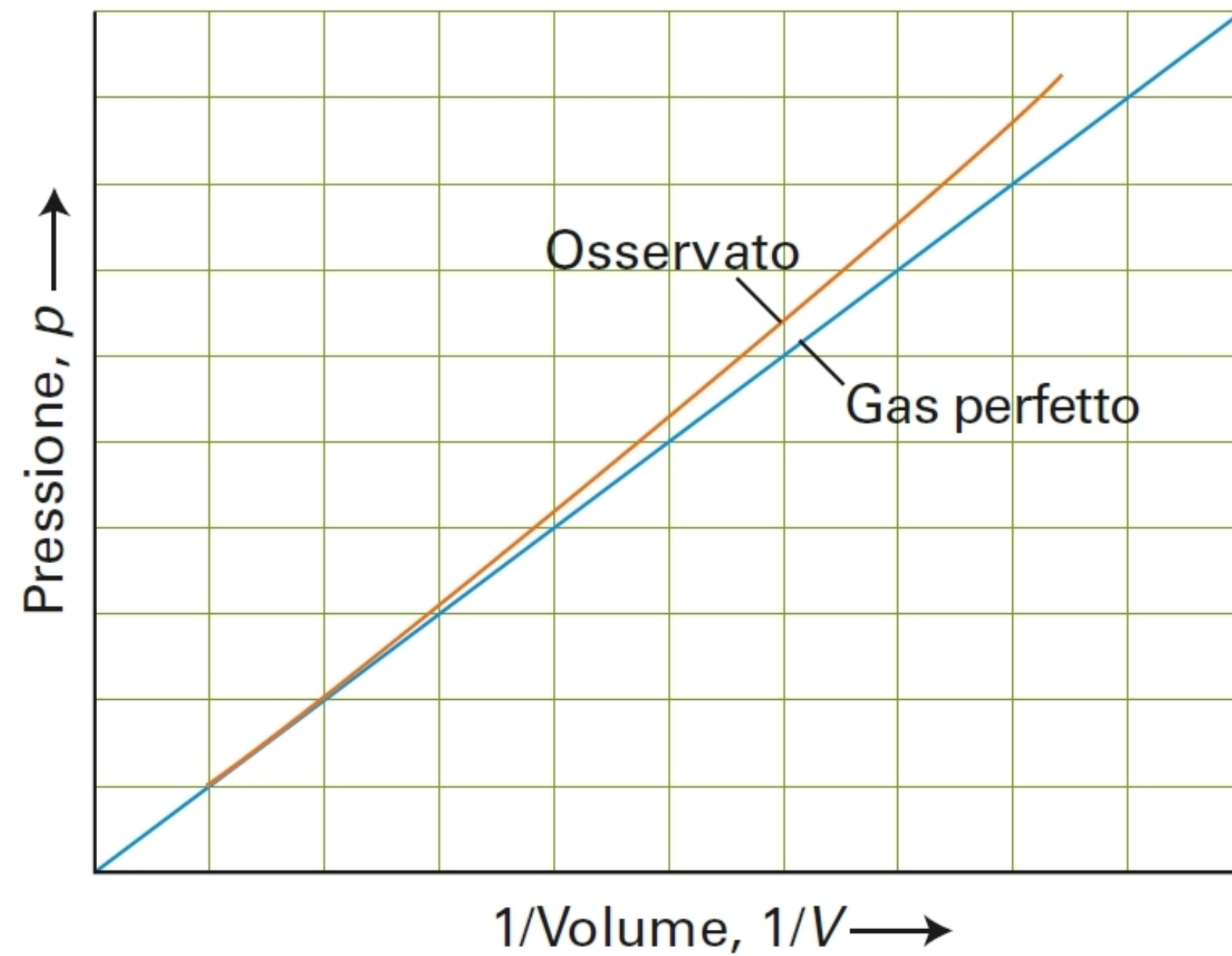


Figura 2 Una buona verifica della legge di Boyle consiste nel riportare in grafico la pressione in funzione di $1/V$ a temperatura costante; la curva che si dovrebbe ottenere è una retta. Questo diagramma mostra che le pressioni osservate (linea rossa) tendono a una linea retta all'aumentare del volume e al diminuire della pressione. Un gas perfetto seguirebbe l'andamento rettilineo a qualsiasi pressione; i gas reali obbediscono alla legge di Boyle nel limite delle basse pressioni.

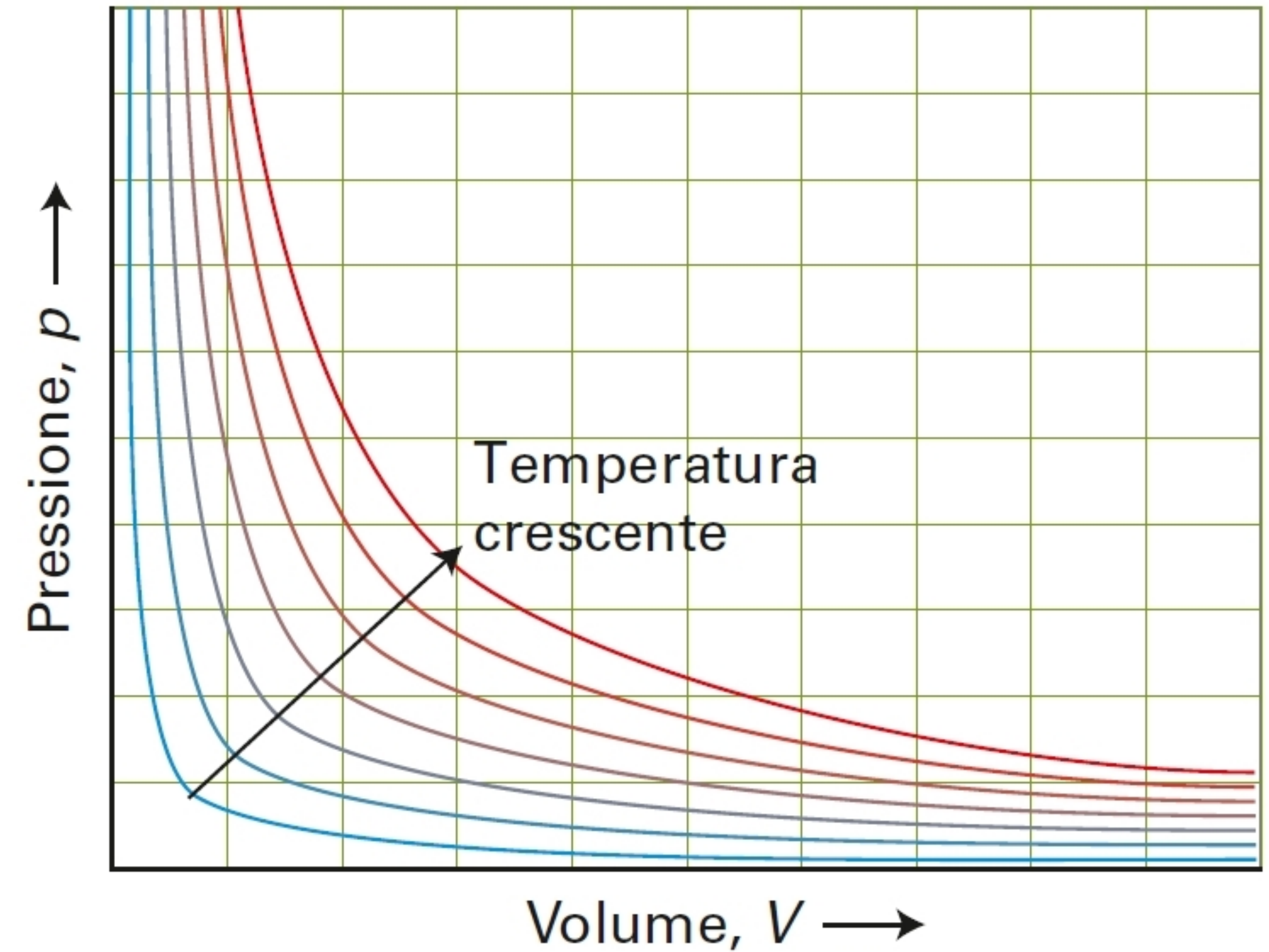


Figura 1 Il volume di un gas diminuisce all'aumentare della pressione. Per un campione che obbedisce alla legge di Boyle e che viene mantenuto a temperatura costante, il grafico mostra che la funzione che descrive la relazione tra pressione e volume è un'iperbole. Ogni curva corrisponde a una data temperatura e pertanto viene detta un'isoterma. Le isoterme sono iperboli (curve con forma $xy = \text{costante}$).

Legge di Charles: $V \propto T$

P costante

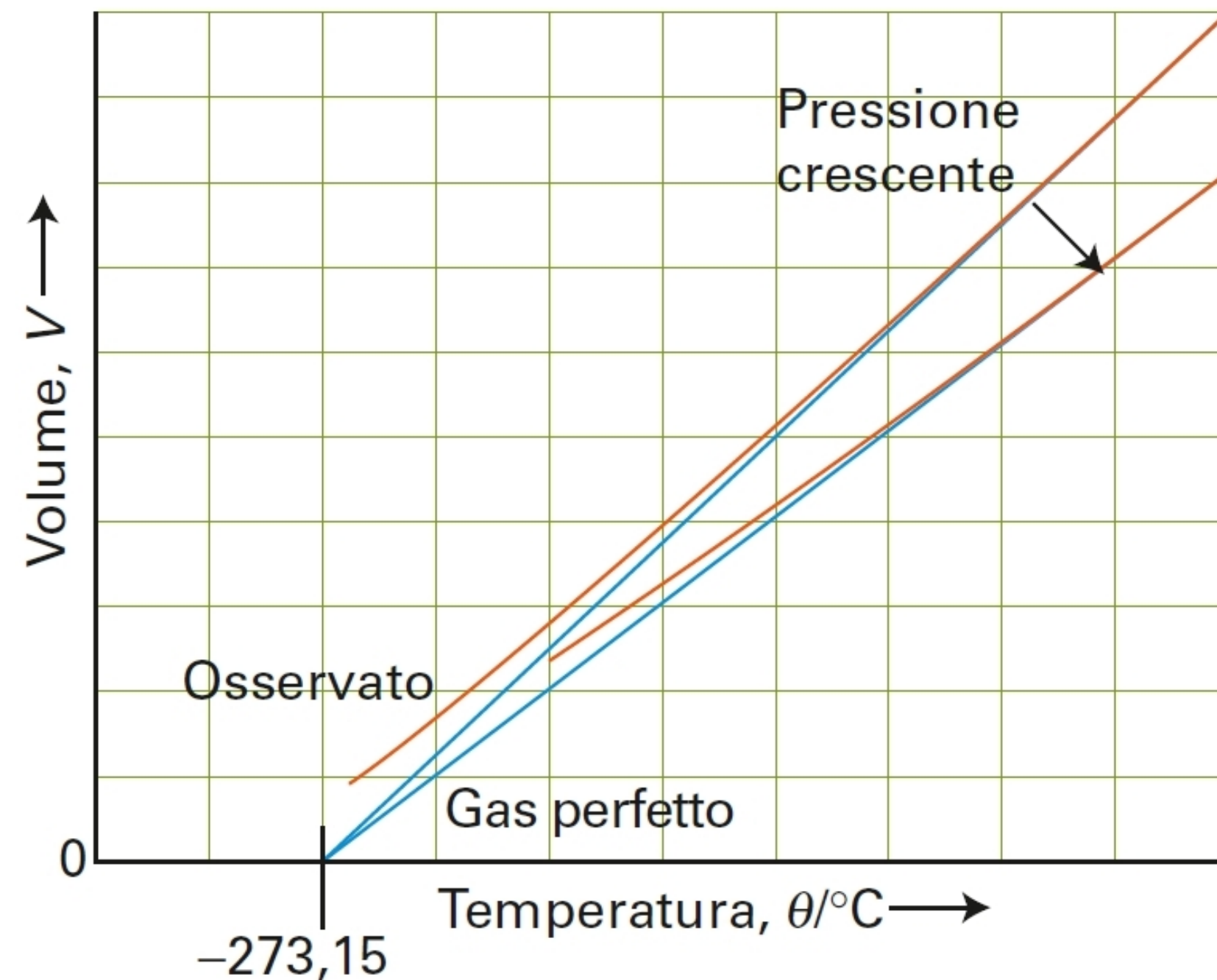
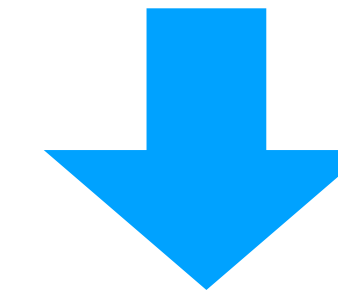


Figura 3 Il grafico illustra la legge di Charles; essa afferma che il volume occupato da un gas (a pressione costante) varia linearmente con la temperatura. Se si riportano i volumi in funzione delle temperature in Celsius (come in questo caso), tutti i gas hanno andamenti rettilinei che presentano $V = 0$ alla temperatura di $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$. Tale estrapolazione suggerisce che $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ sia la più bassa temperatura ottenibile.

Principio di Avogadro: $V \propto n$

Nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di particelle



Legge dei gas ideali

$$PV = nRT$$

R

Unità di misura

8,31447

$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Principio di Avogadro: $V \propto n$

Tabella 1A.2

Volumi molari di gas in condizioni ambientali standard (SATP 298,15 K e 1 bar)

Gas	$V_m / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Gas perfetto	24,7896*
Ammoniaca	24,8
Argon	24,4
Anidride carbonica	24,6
Azoto	24,8
Ossigeno	24,8
Idrogeno	24,8
Elio	24,8

* A STP (0 °C, 1 atm), $V_m = 22,4140 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Legge di Dalton: $P = P_A + P_B + \dots$

In una miscela di gas ideali, la pressione totale e' la somma delle pressioni che ciascuno componente eserciterebbe se fosse da solo

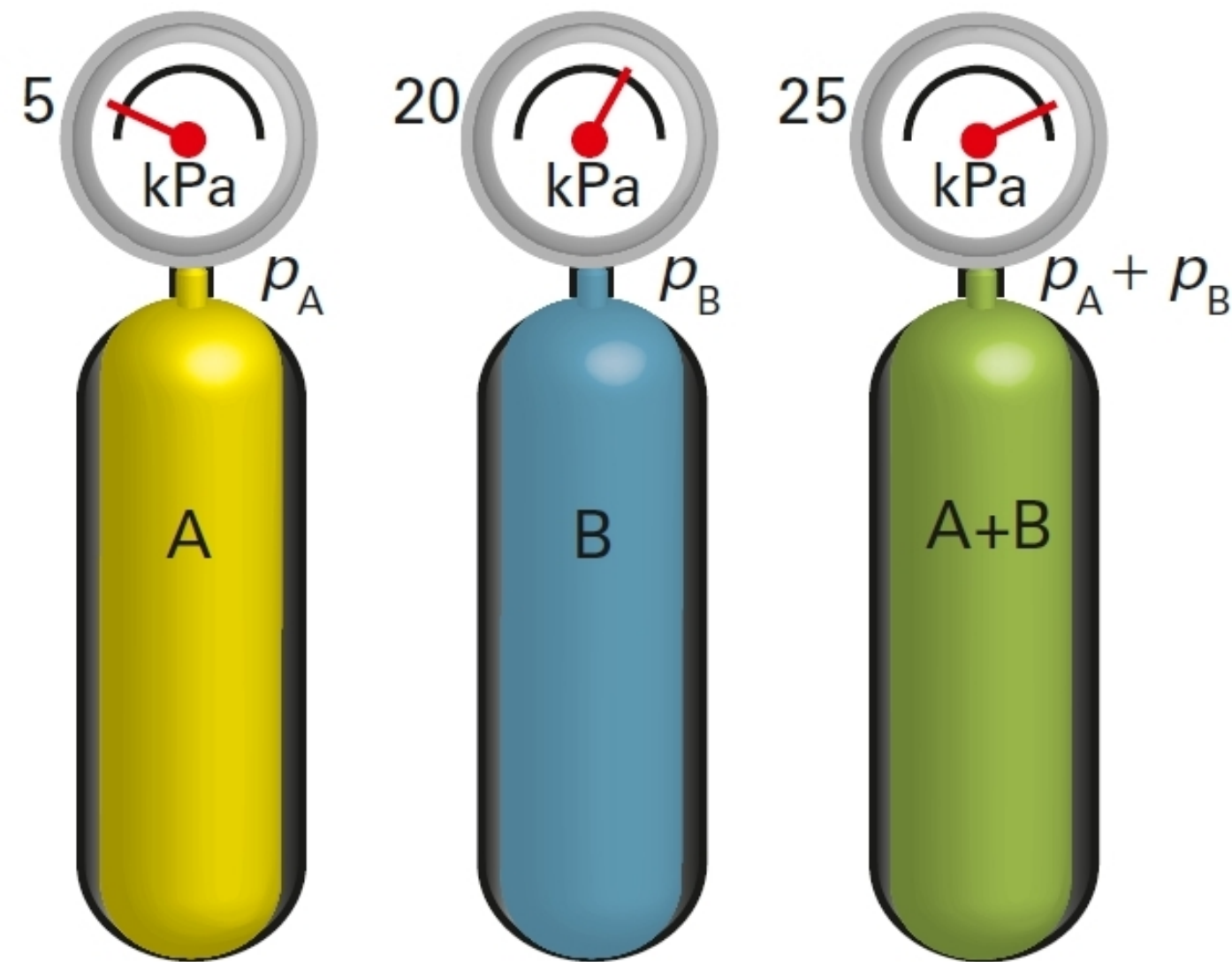
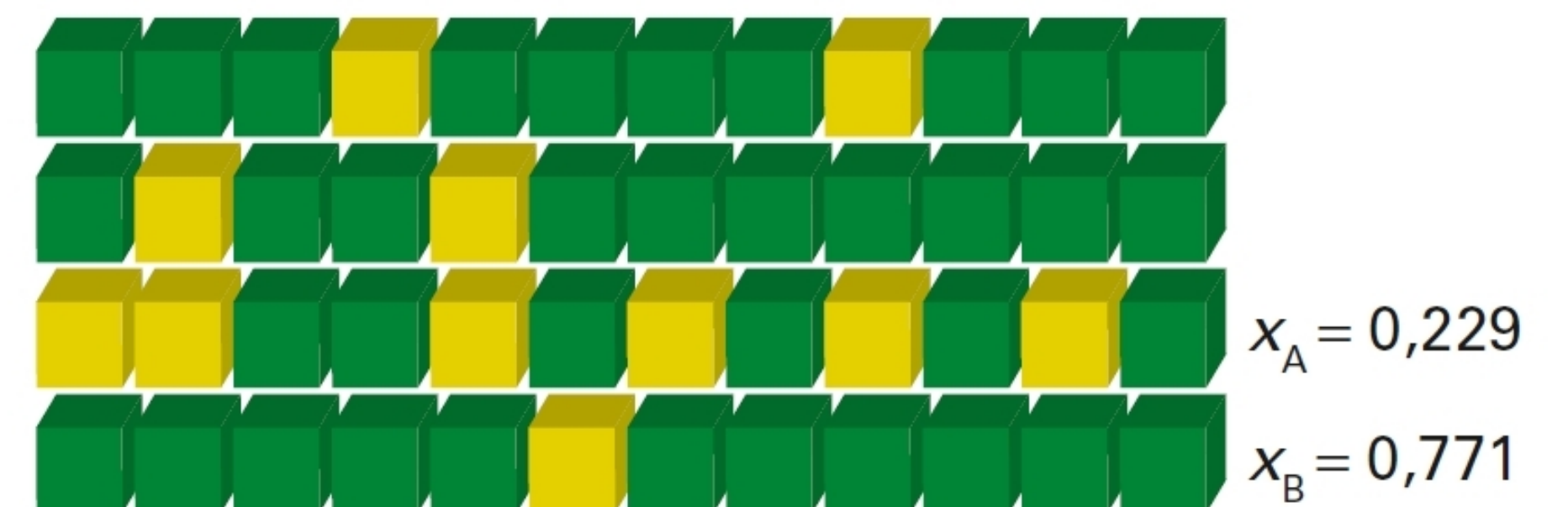
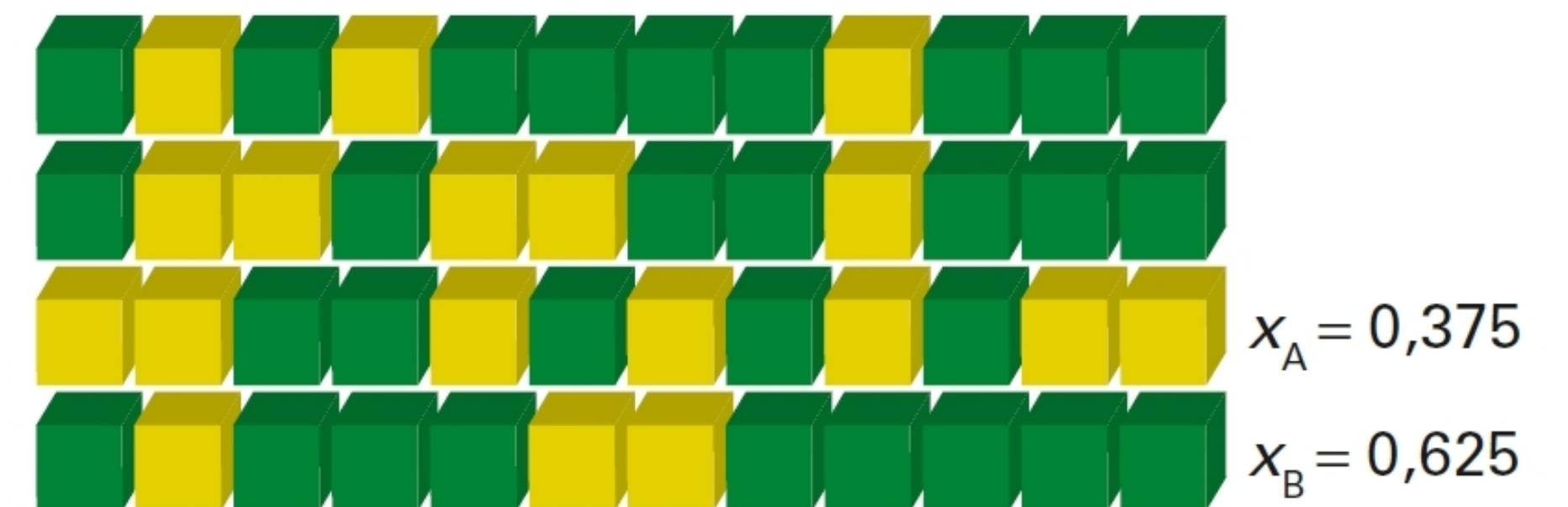
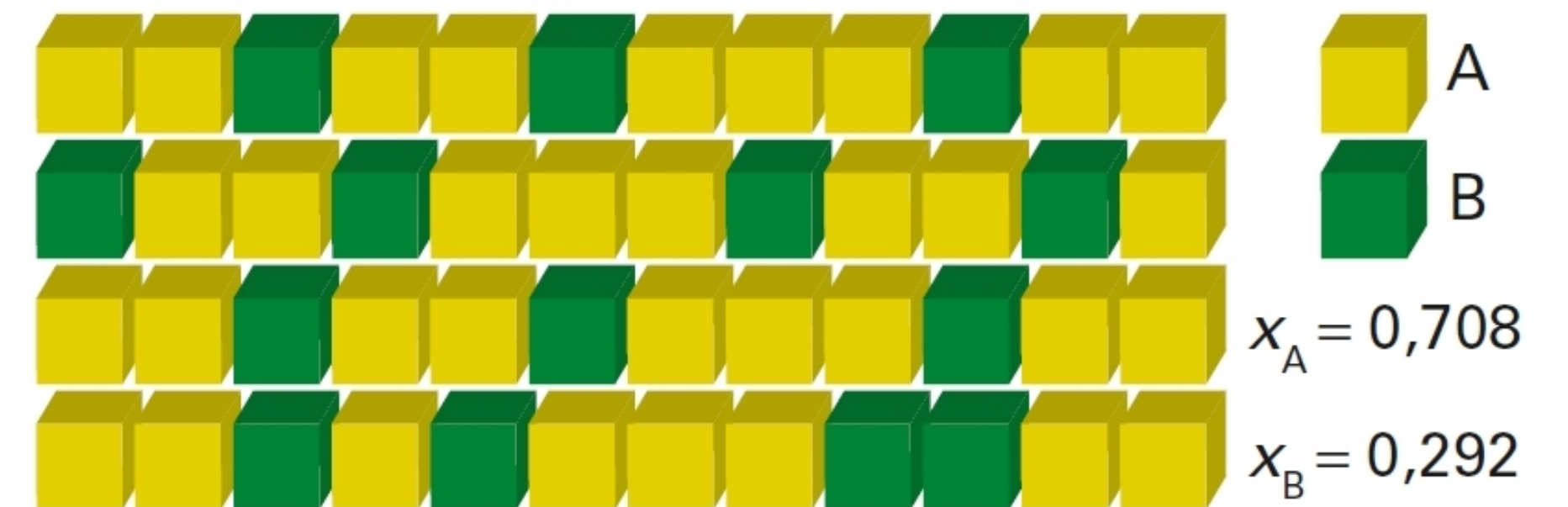


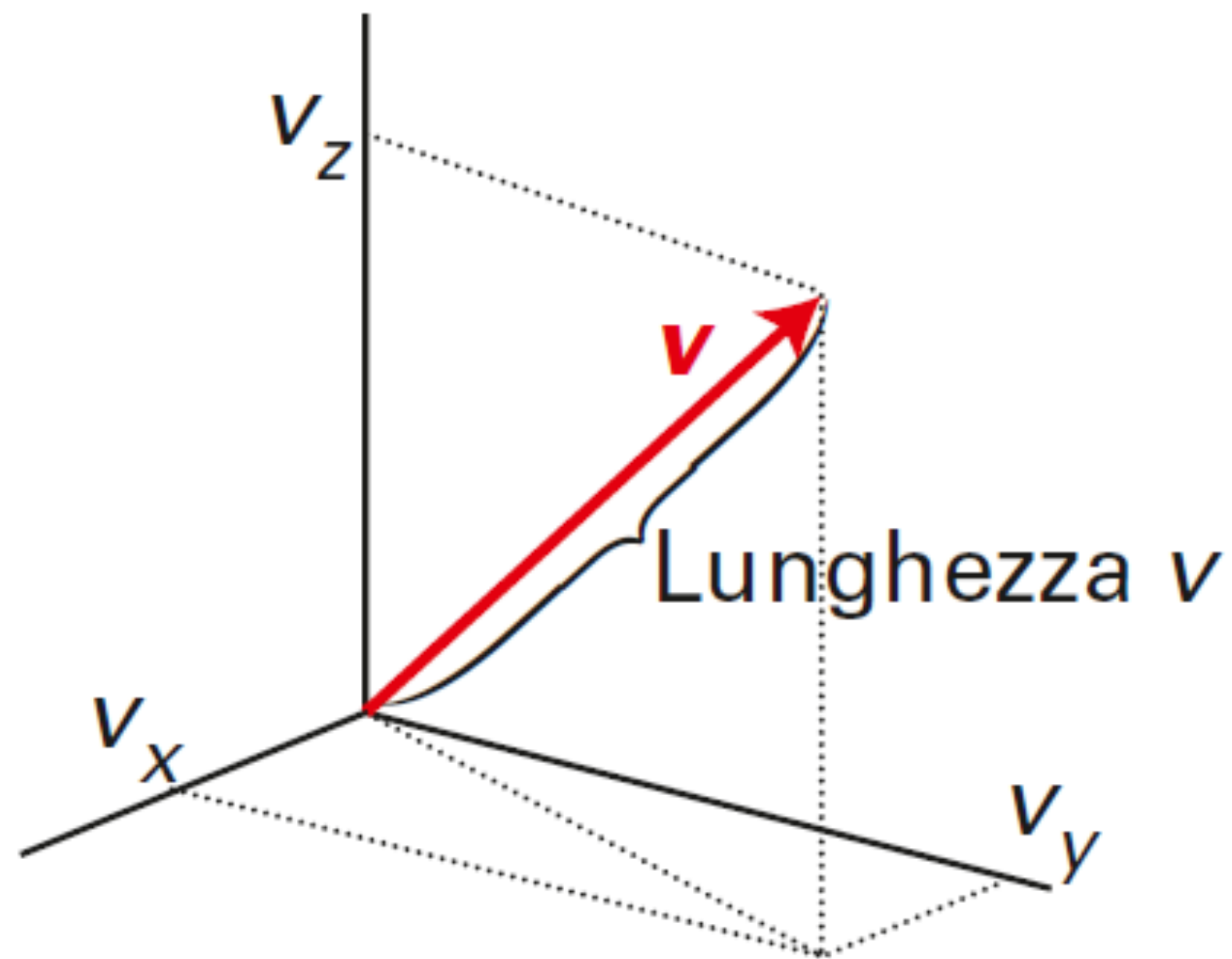
Figura 4 La pressione parziale p_A di un gas perfetto A è la pressione che il gas eserciterebbe se occupasse il recipiente da solo. Analogamente, la pressione parziale p_B di un gas perfetto B è la pressione che il gas eserciterebbe se occupasse il medesimo recipiente da solo. La pressione totale p quando entrambi i gas perfetti occupano simultaneamente il recipiente è la somma delle loro pressioni parziali.

Pressione parziale: $P_I = x_I P$

$$x_I = \frac{n_I}{n}, n = n_A + n_B + \dots$$



Teoria cinetica dei gas



Schema 1

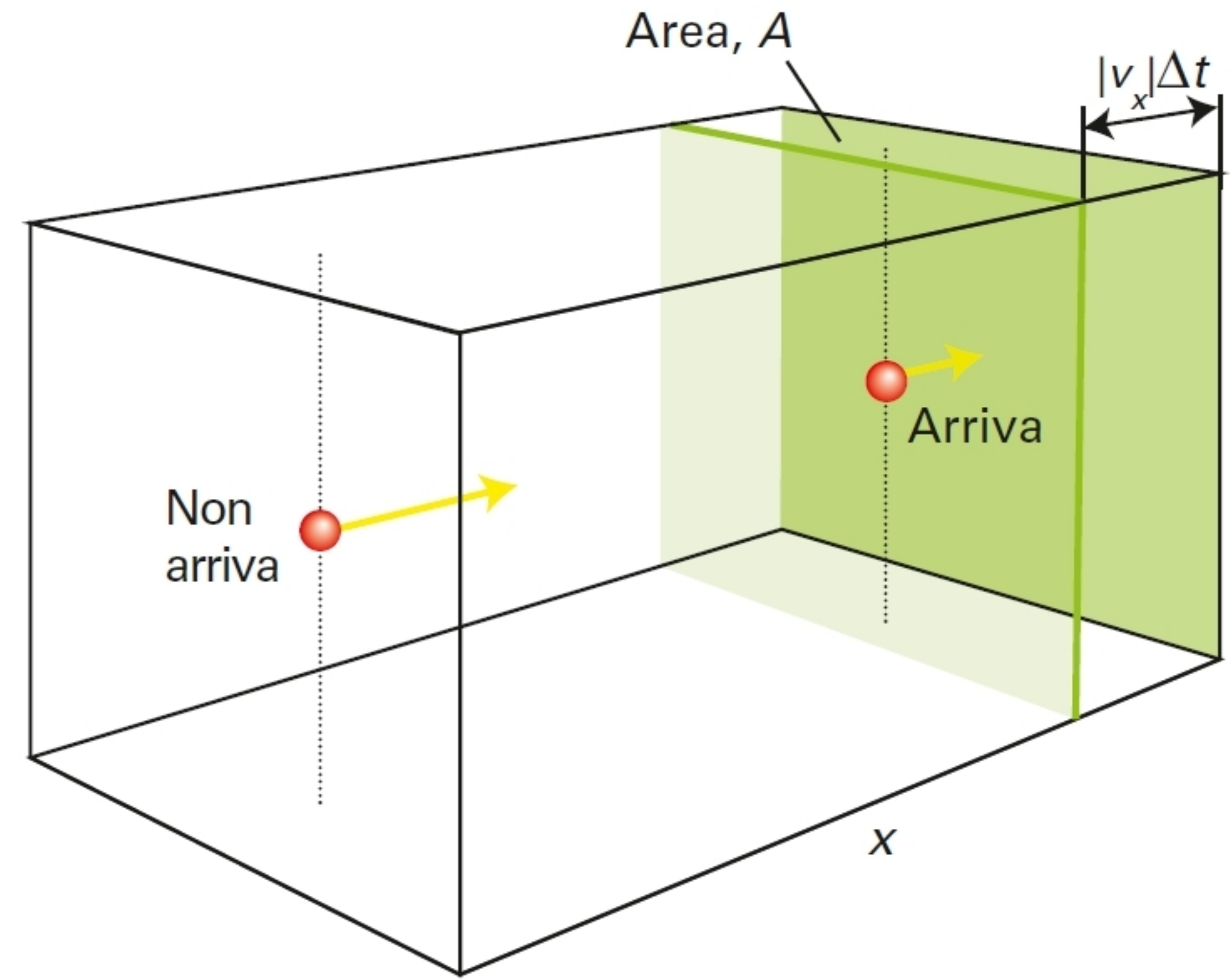


Figura 1 Modello utilizzato per calcolare la pressione di un gas perfetto applicando la teoria cinetica molecolare. Per chiarezza si mostra soltanto la componente lungo x della velocità (le altre due componenti non variano quando la molecola urta la parete). Tutte le molecole all'interno dell'area ombreggiata raggiungeranno la parete in un intervallo di tempo Δt a patto che si stiano muovendo verso la parete.

Teoria cinetica dei gas

Variazione del momento di una particella: $2m |v_x|$

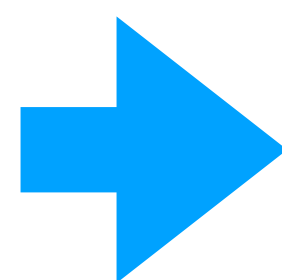
Numero di urti con la parete nell'intervallo Δt : $\frac{nN_a A |v_x| \Delta t}{2V}$

Forza totale esercitata sulla parete nell'intervallo Δt : $\frac{nMAv_x^2}{V}$

Pressione totale esercitata sulla parete: $\frac{nM\langle v_x^2 \rangle}{V}$ o $\frac{nMv_{rms}^2}{3V}$

$$v_{rms}^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

$$PV = \frac{1}{3}nMv_{rms}^2 = nRT$$



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

Energia cinetica E_k

$$v_{rms}^2 = \sqrt{\frac{2\langle E_k \rangle}{m}}$$

Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann

$$P(v, v + \Delta v) = \rho(v) \Delta v = 4\pi \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \Delta v$$

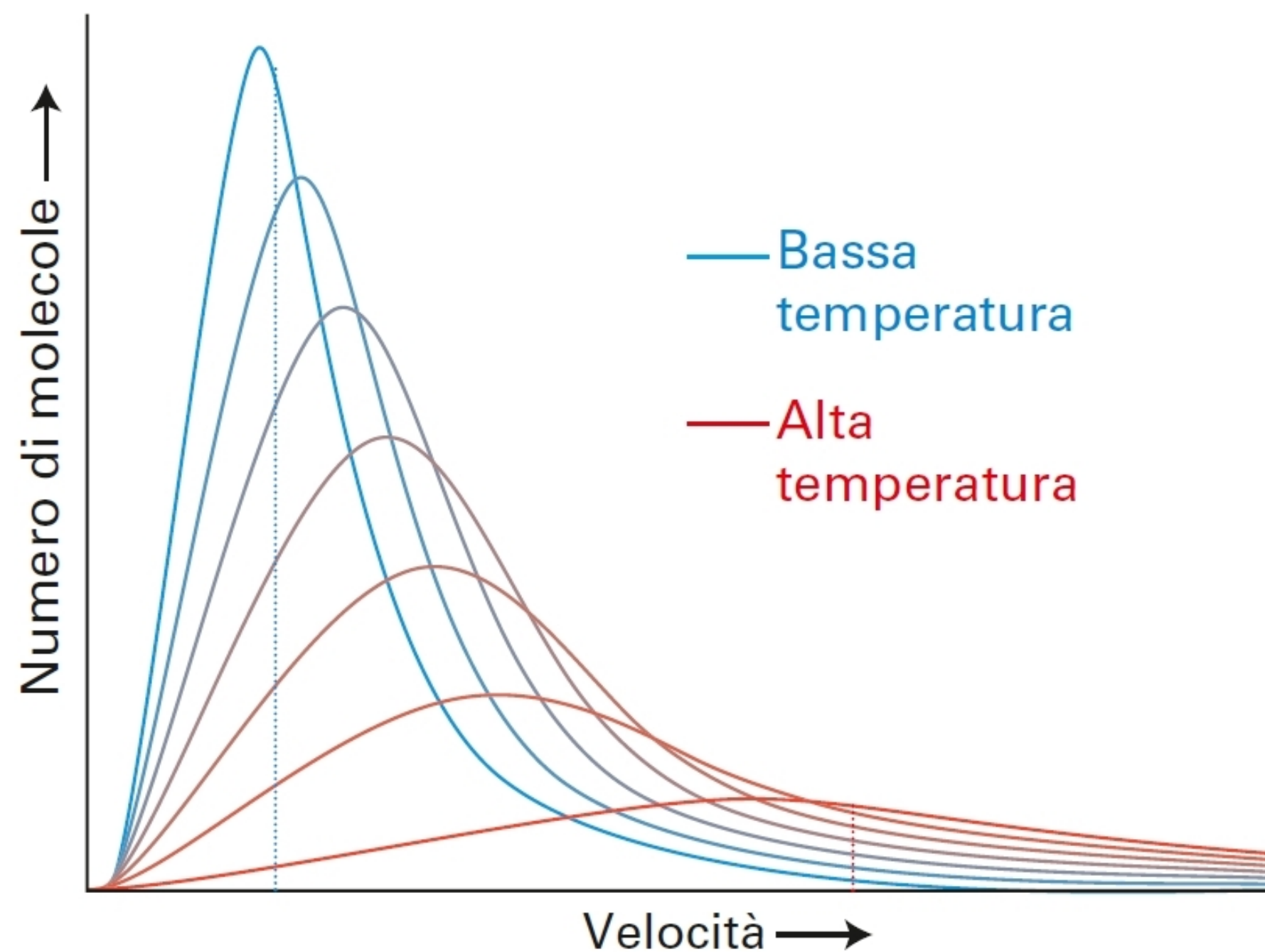


Figura 2 La distribuzione delle velocità di Maxwell al variare della temperatura. Si noti l'allargamento della distribuzione e lo spostamento della velocità rms (individuata in due casi dalla posizione delle linee verticali tratteggiate) a valori maggiori all'aumentare della temperatura.

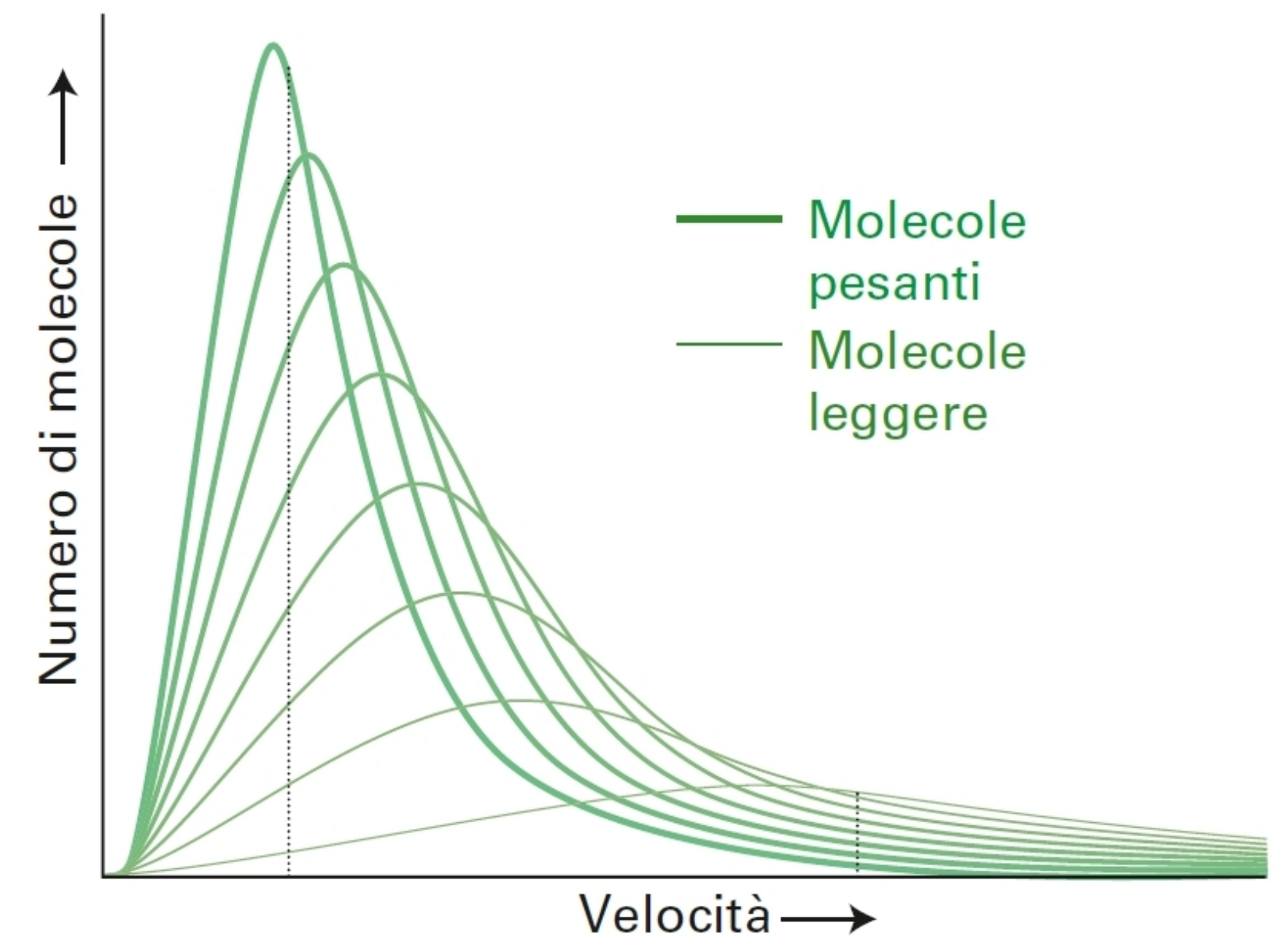
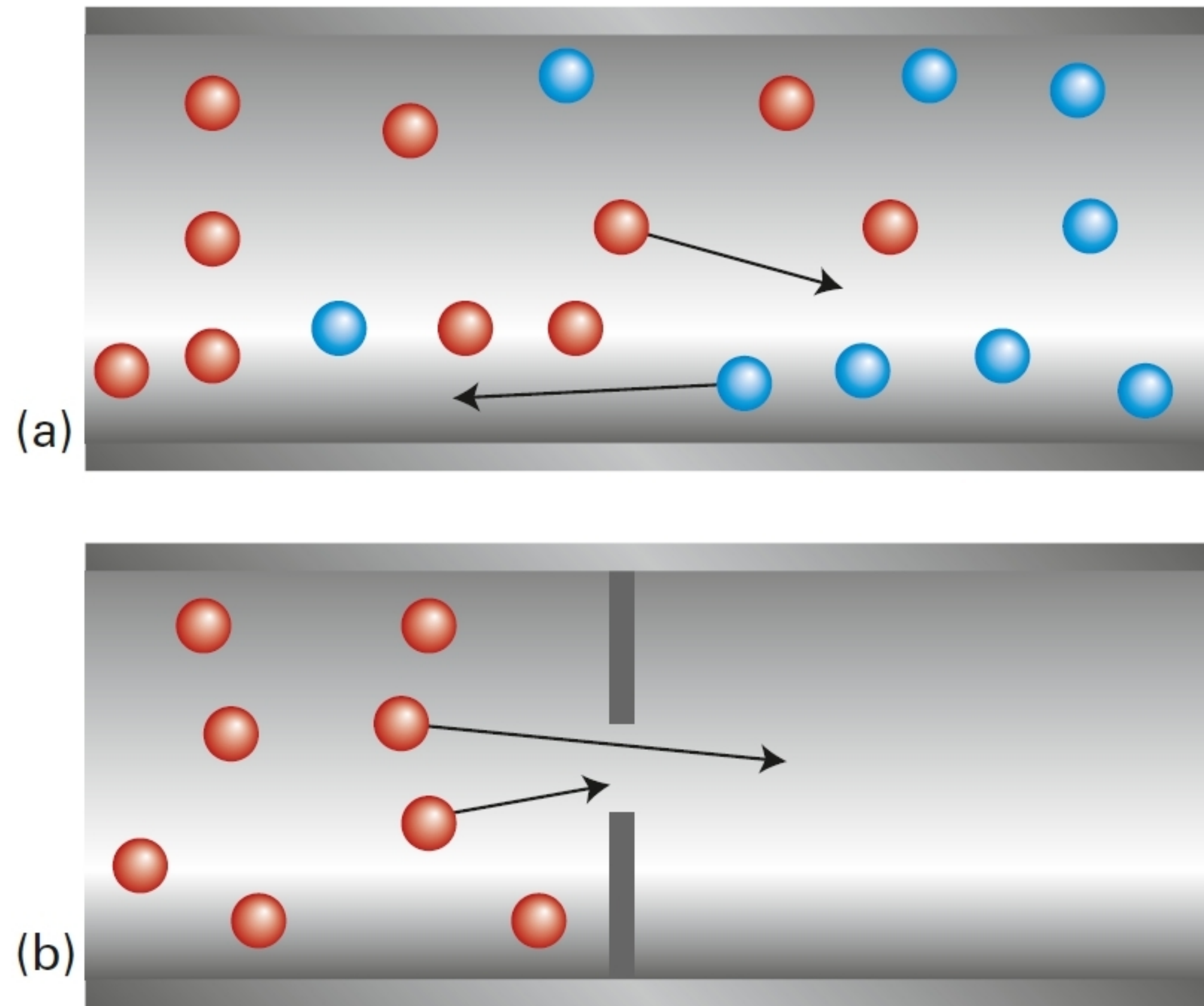


Figura 3 La distribuzione delle velocità di Maxwell dipende anche dalle masse molari delle molecole. Molecole con masse molari piccole hanno una distribuzione delle velocità più ampia e una frazione significativa può avere velocità maggiore della velocità rms. La distribuzione è molto meno ampia per molecole pesanti e la maggioranza di queste si muove a una velocità prossima alla velocità rms. (identificata dalle linee verticali in due casi).

Diffusione ed effusione



**Legge di Graham: a una data pressione e temperatura
la velocità di effusione di un gas è
inversamente proporzionale alla radice
quadrata della sua massa molare**

$$\text{Velocità di effusione} \propto \frac{1}{M^{1/2}}$$

**La velocità di effusione è direttamente
proporzionale all'area del foro**

Figura 4 (a) La diffusione è lo spostamento delle molecole di una sostanza in una regione dello spazio inizialmente occupata da un'altra specie. Si noti che le molecole di entrambe le sostanze si muovono, e ogni sostanza diffonde nell'altra. (b) L'effusione è la fuoriuscita delle molecole attraverso un piccolo foro in una parete divisoria.

Urti molecolari

Cammino libero medio $\lambda = \frac{\text{distanza media percorsa}}{\text{numero medio di urti}}$

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2}\sigma P}$$

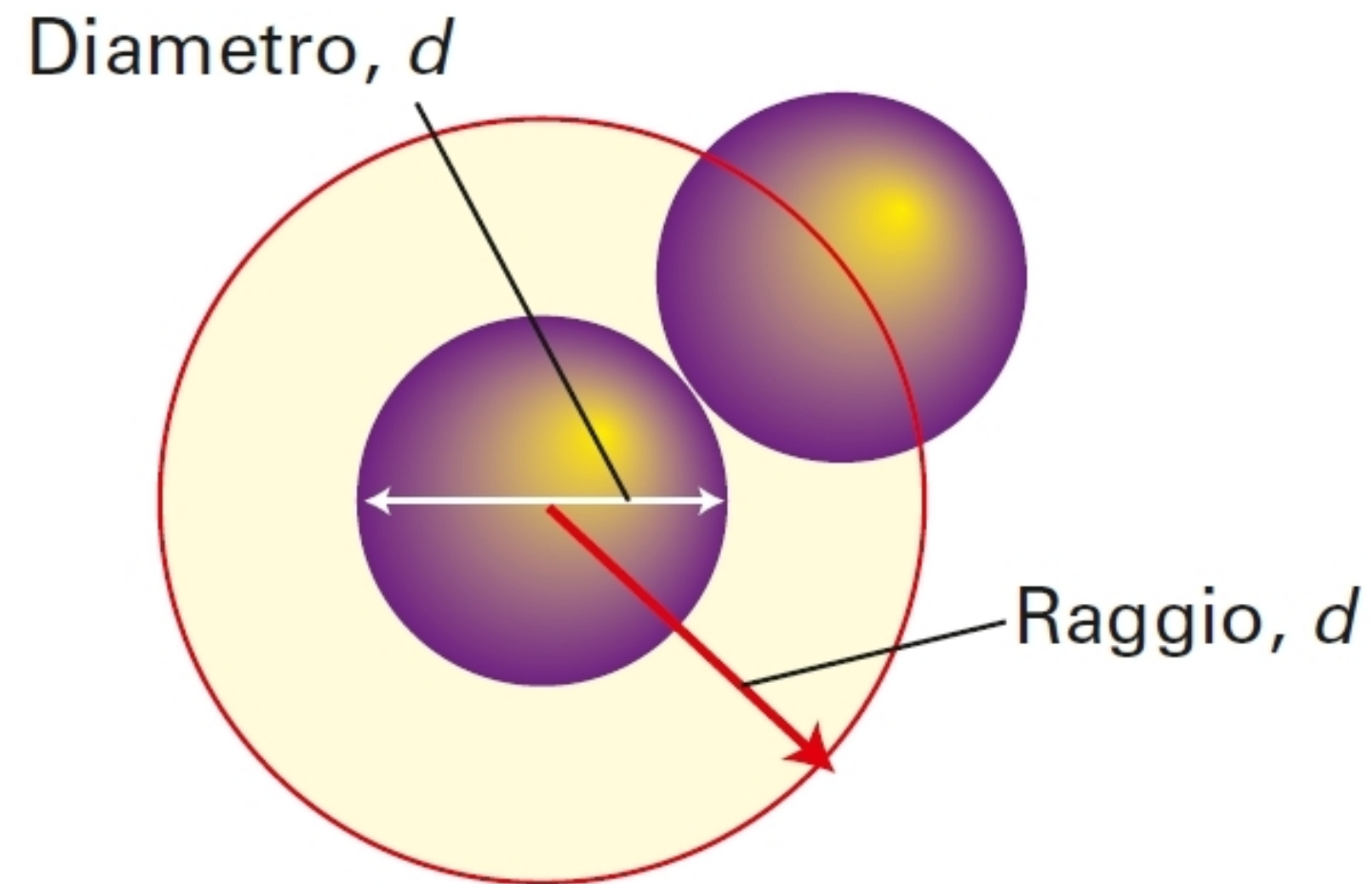


Figura 5 Per calcolare le caratteristiche di un gas perfetto in relazione agli urti, si considera un punto circondato da una sfera di diametro d che è pari a due volte il raggio di una singola molecola. Una molecola ne urta un'altra se il suo centro giace all'interno della circonferenza di raggio d . La sezione d'urto σ è l'area del bersaglio, πd^2 .

$$\text{distanza media percorsa} = v_{media}\Delta t$$

$$\text{numero medio di urti} = 2^{1/2}\sigma v_{media}\Delta t\rho$$

I gas reali

Un gas si comporta idealmente se $\lambda \gg d$

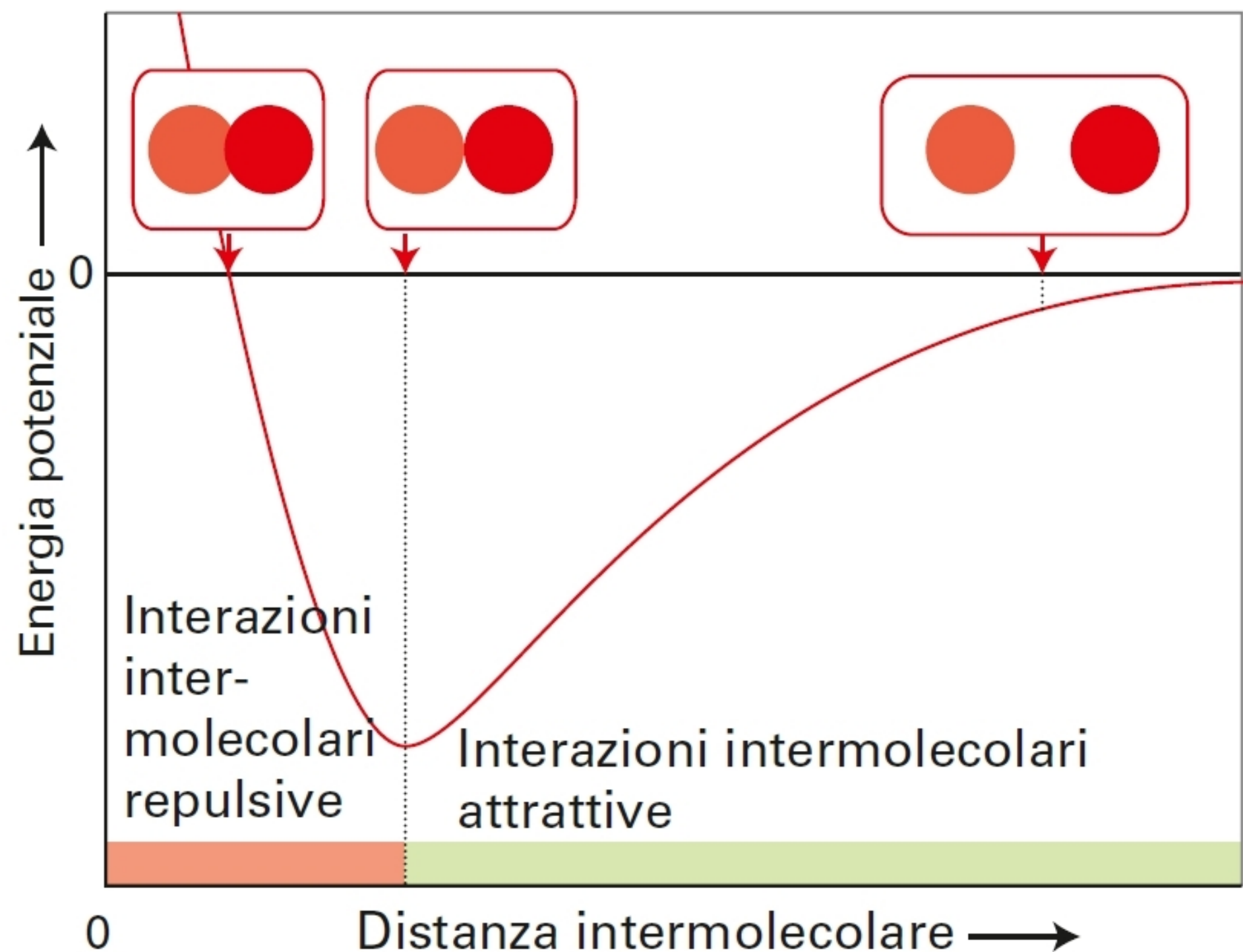


Figura 1 Variazione di energia potenziale in funzione della distanza fra due molecole. Valori molto elevati di energia potenziale positiva (a piccole distanze) indicano che l'interazione fra le molecole è fortemente repulsiva. A distanze intermedie, dove l'energia potenziale è negativa, le interazioni attrattive dominano. Per distanze molto elevate (a destra), l'energia potenziale è pari a zero e non vi è interazione tra le molecole.

Temperatura critica

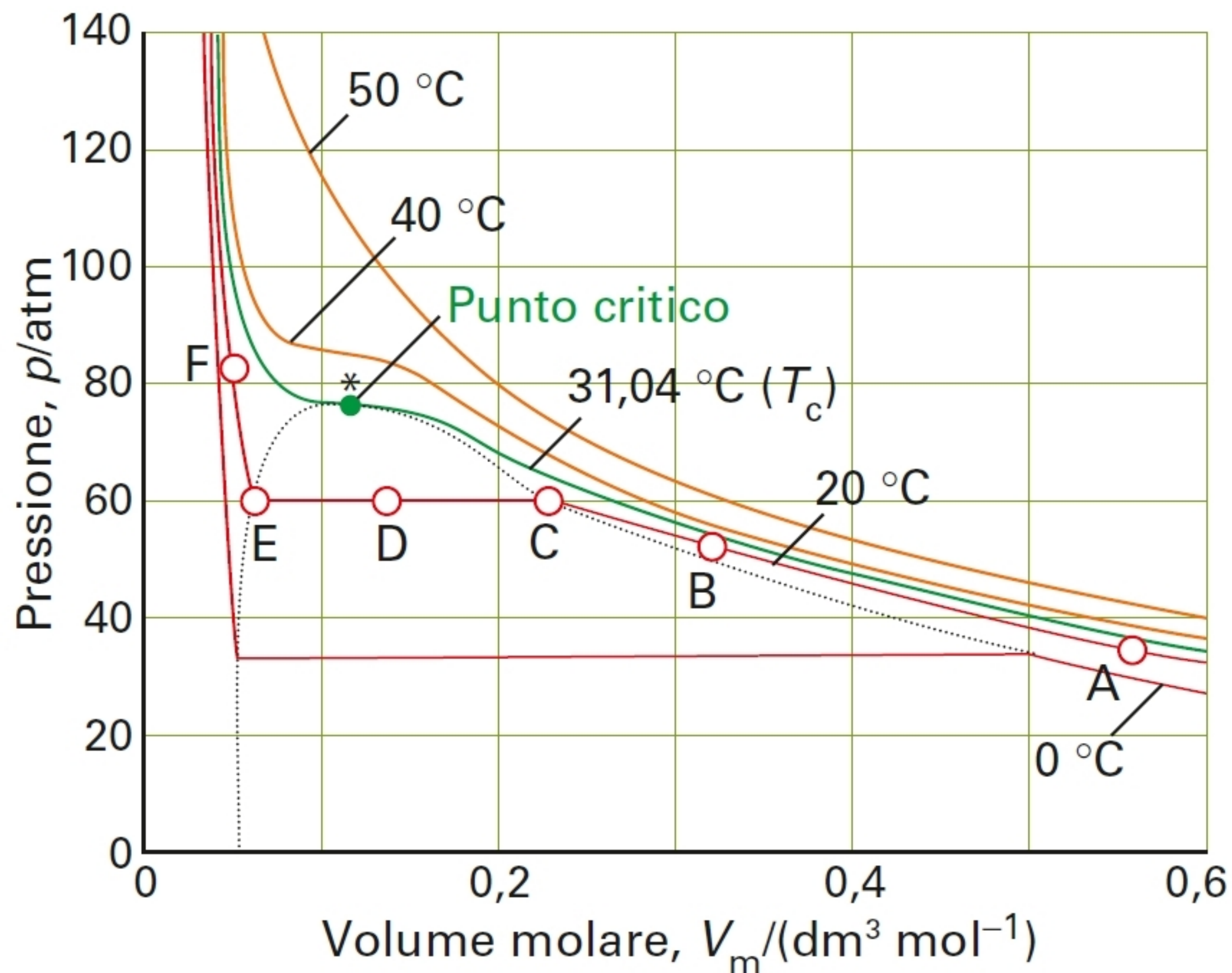


Figura 2 Isotherme sperimentali dell'anidride carbonica a differenti temperature. L'isoterma critica si trova a 31,04 °C.

Temperatura critica

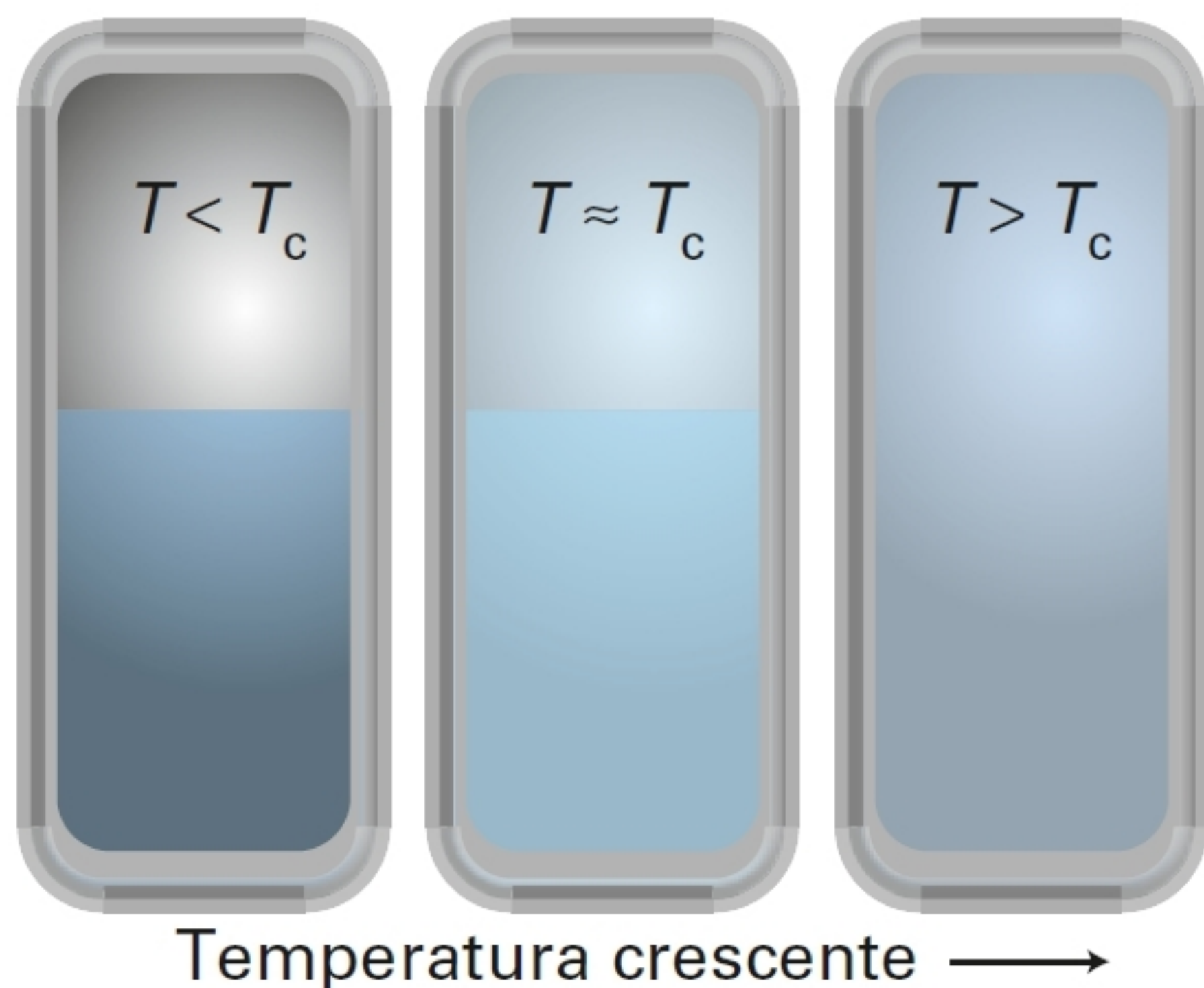


Figura 3 Quando un liquido viene riscaldato in un contenitore sigillato, la densità della fase vapore aumenta e quella del liquido diminuisce, come mostrato in questa figura dalla variazione dell'intensità dell'ombreggiatura. Si arriva a un punto nel quale le densità si eguagliano e l'interfaccia tra i due fluidi scompare. Questa scomparsa avviene in corrispondenza della temperatura critica. È necessario che il contenitore sia resistente: la temperatura critica dell'acqua è 373 °C quando la pressione del vapore è 218 atm.

Tabella 1C.1

Temperature critiche dei gas

Temperatura critica/°C

Gas nobili

Elio, He	-268 (5,2 K)
Neon, Ne	-229
Argon, Ar	-123
Cripton, Kr	-64
Xenon, Xe	17

Alogeni

Cloro, Cl ₂	144
Bromo, Br ₂	311

Piccole molecole inorganiche

Ammoniaca, NH ₃	132
----------------------------	-----

Fattore di compressione/ equazione di stato del viriale

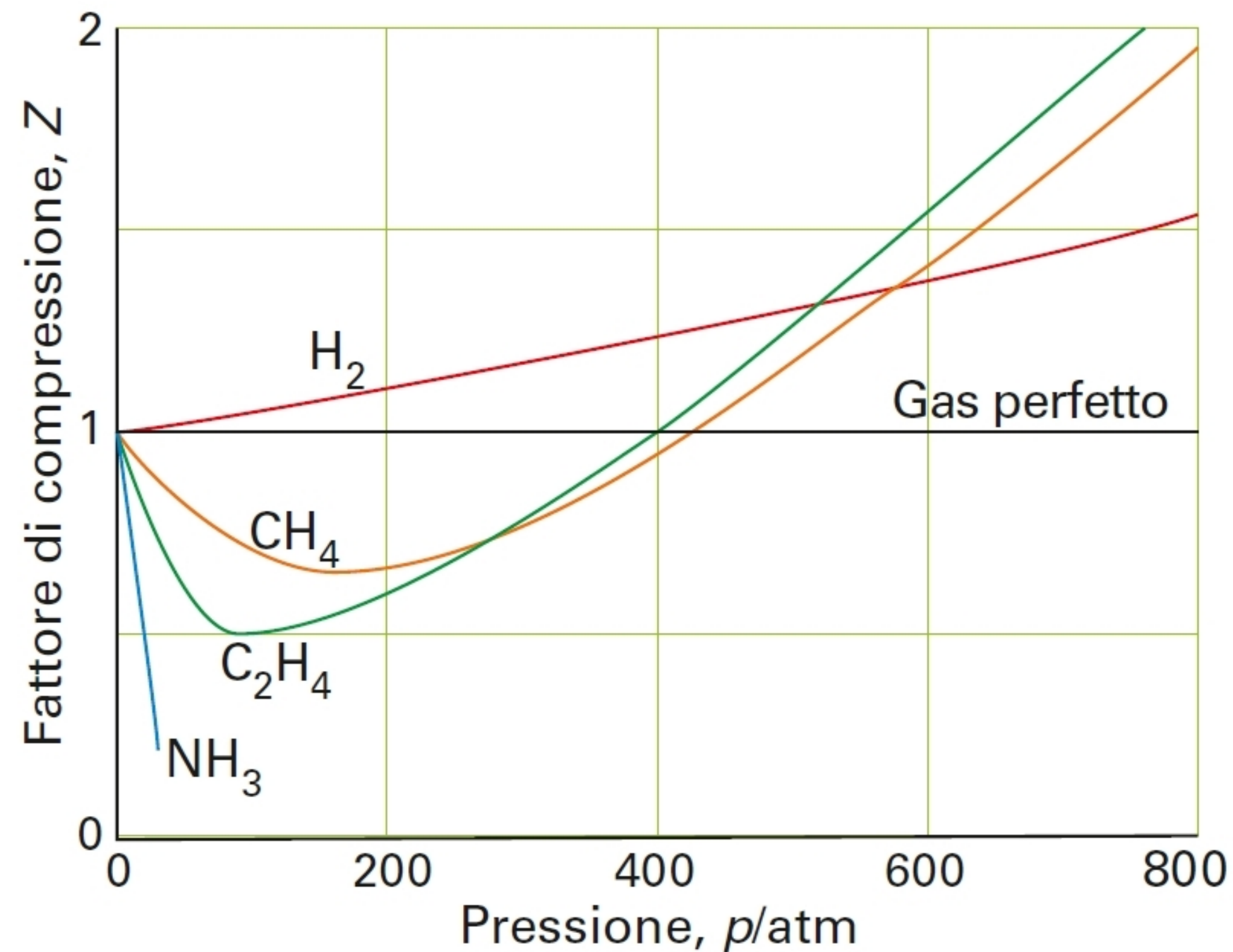


Figura 4 La variazione del fattore di compressione, Z , in funzione della pressione per vari gas a 0 °C. Un gas perfetto ha $Z = 1$ per tutte le pressioni. Le deviazioni negative sono il risultato delle interazioni attrattive tra le molecole mentre le deviazioni positive sono il risultato delle interazioni repulsive.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideale}}} = \frac{PV_m}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

Di solito $\frac{C}{V_m^2} \ll \frac{B}{V_m}$

$B, C \dots$ dipendono da T

Temperatura di Boyle: T alla quale $B=0$ (ed il gas quindi si comporta idealmente)

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right]$$

Equazione di van der Waals

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Volume molare escluso $b \sim 4V_{molecola}N_A$

Riduzione di pressione $= a \left(\frac{n}{V} \right)^2$

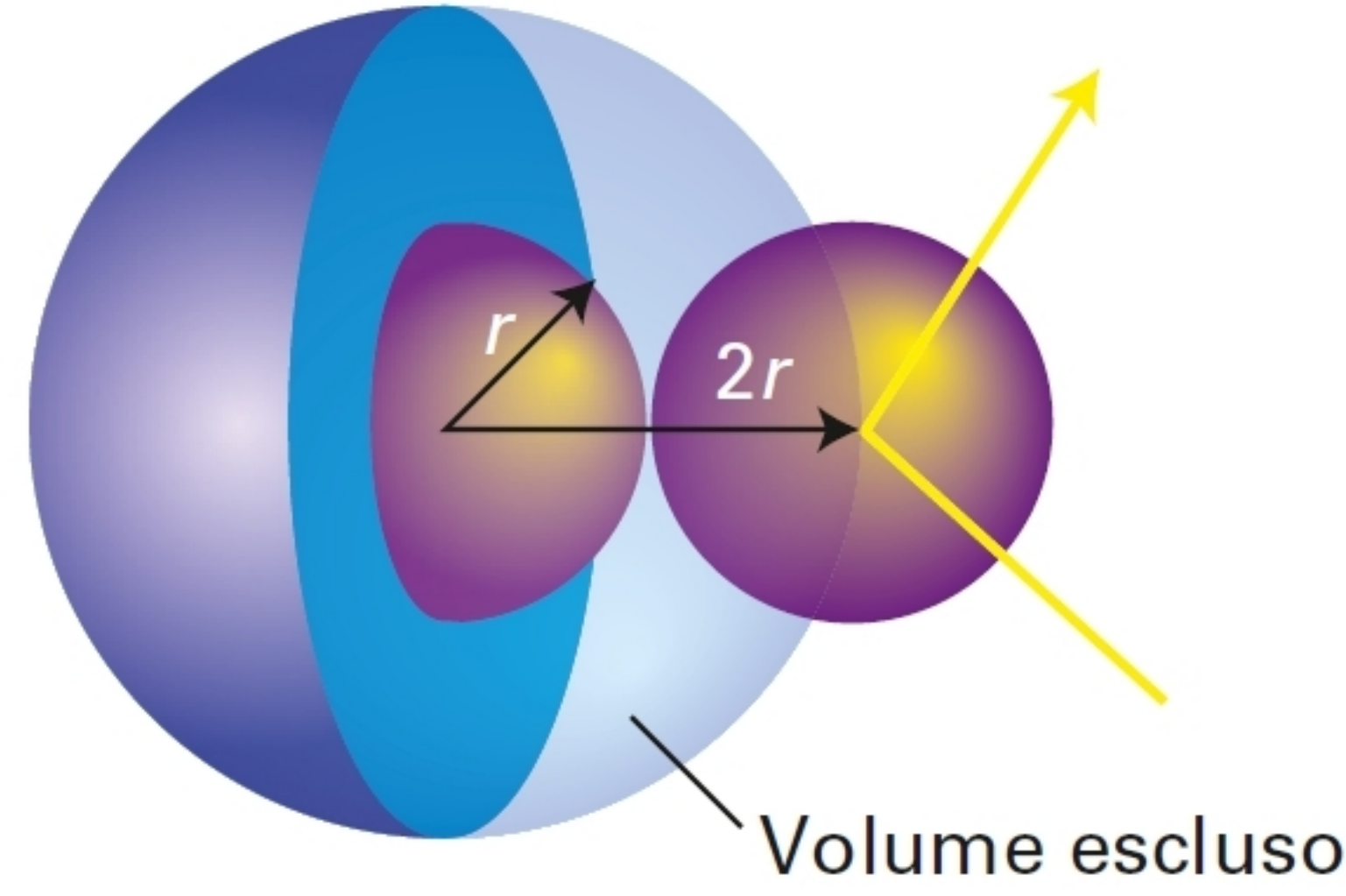


Figura 5 Quando due molecole, ognuna di raggio r e volume $V_{molecola} = \frac{4}{3}\pi r^3$, si avvicinano fra loro, il centro di ognuna di esse non può penetrare all'interno della sfera di raggio $2r$ e quindi all'interno del volume $8V_{molecola}$ che circonda l'altra molecola.

Tabella 1C.2

Parametri di van der Waals per i gas

Sostanza	$a/(10^2 \text{ kPa dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ammoniaca, NH ₃	4,225	3,71
Anidride carbonica, CO ₂	3,658	4,29
Argon, Ar	1,355	3,20
Aria	1,4	0,039
Azoto, N ₂	1,370	3,87
Elio, He	0,0346	2,38
Etano, C ₂ H ₆	5,580	6,51
Etilene, C ₂ H ₄	4,612	5,82
Idrogeno, H ₂	0,2452	2,65
Ossigeno, O ₂	1,382	3,19
Xenon, Xe	4,192	5,16

Equazione di van der Waals

