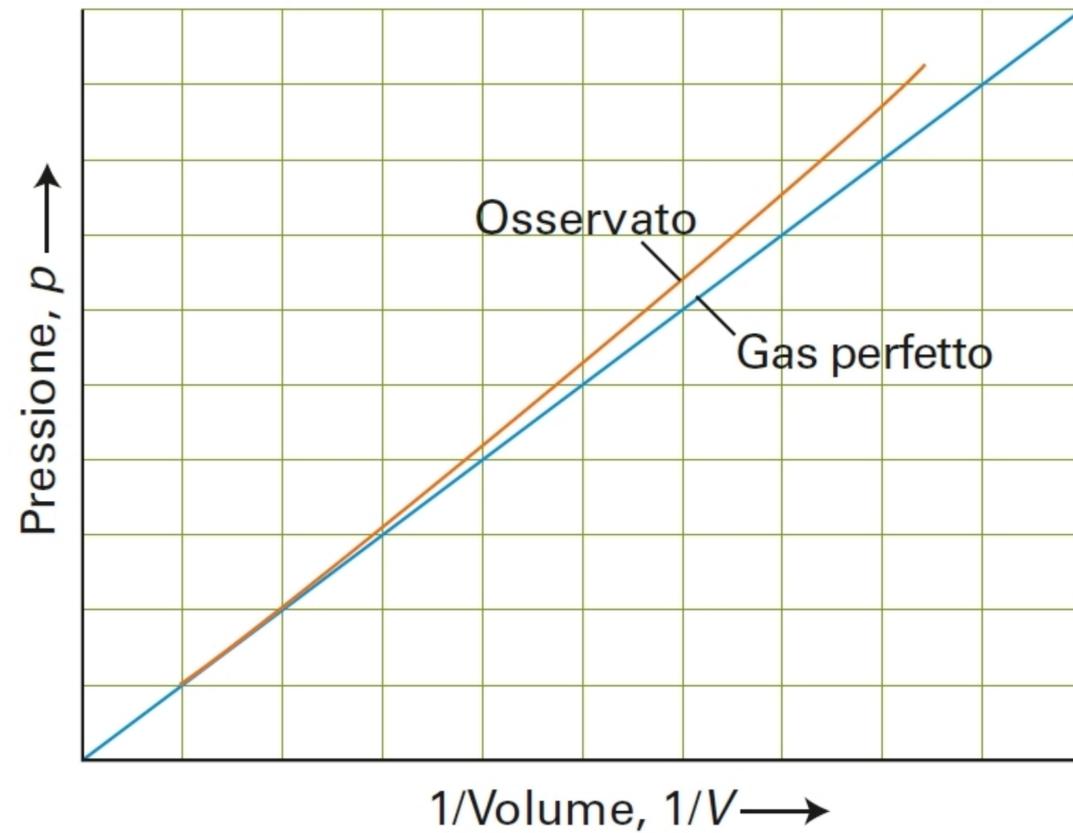


# Chimica fisica: i gas

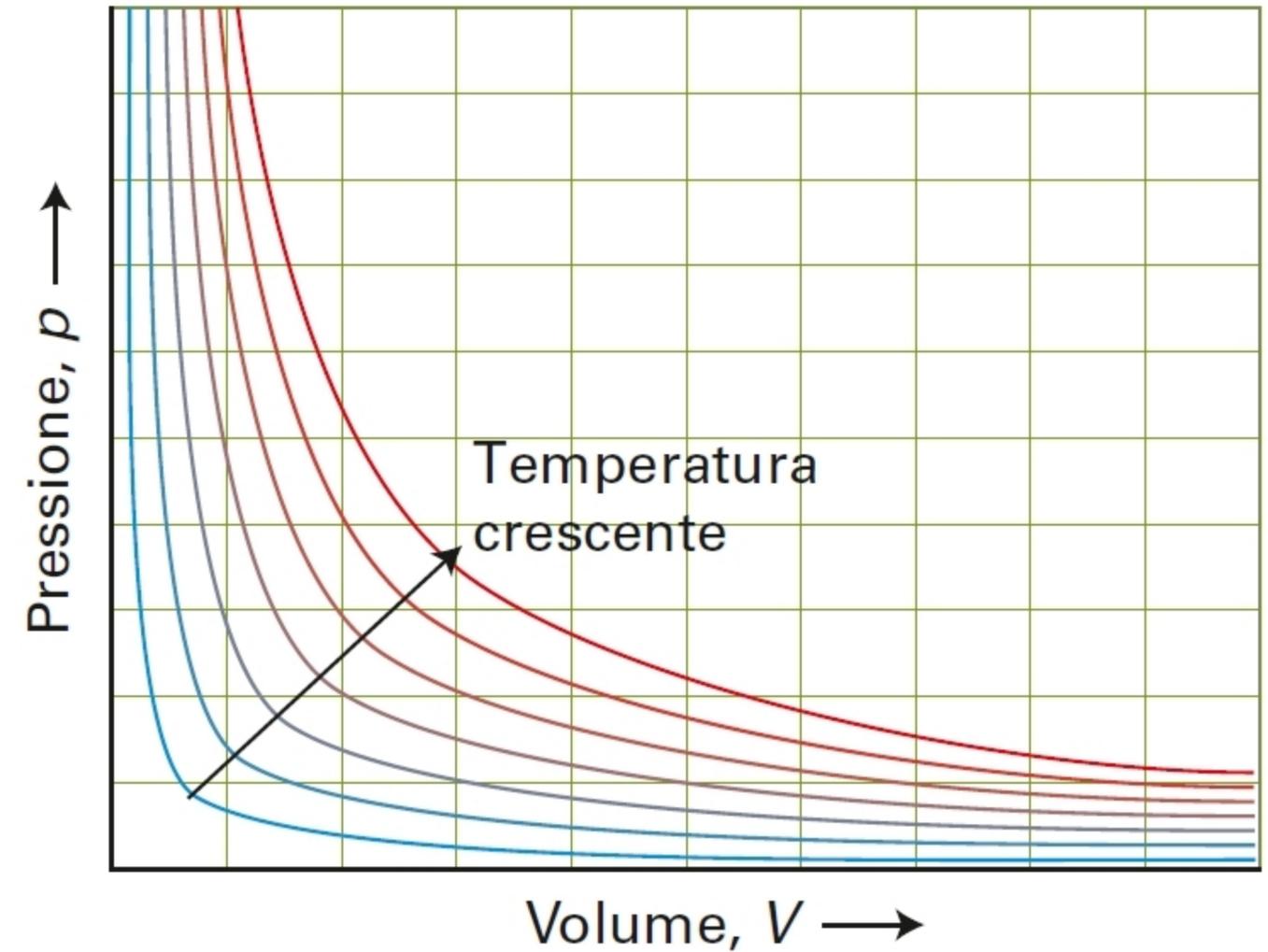
Emanuele Coccia

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

T costante



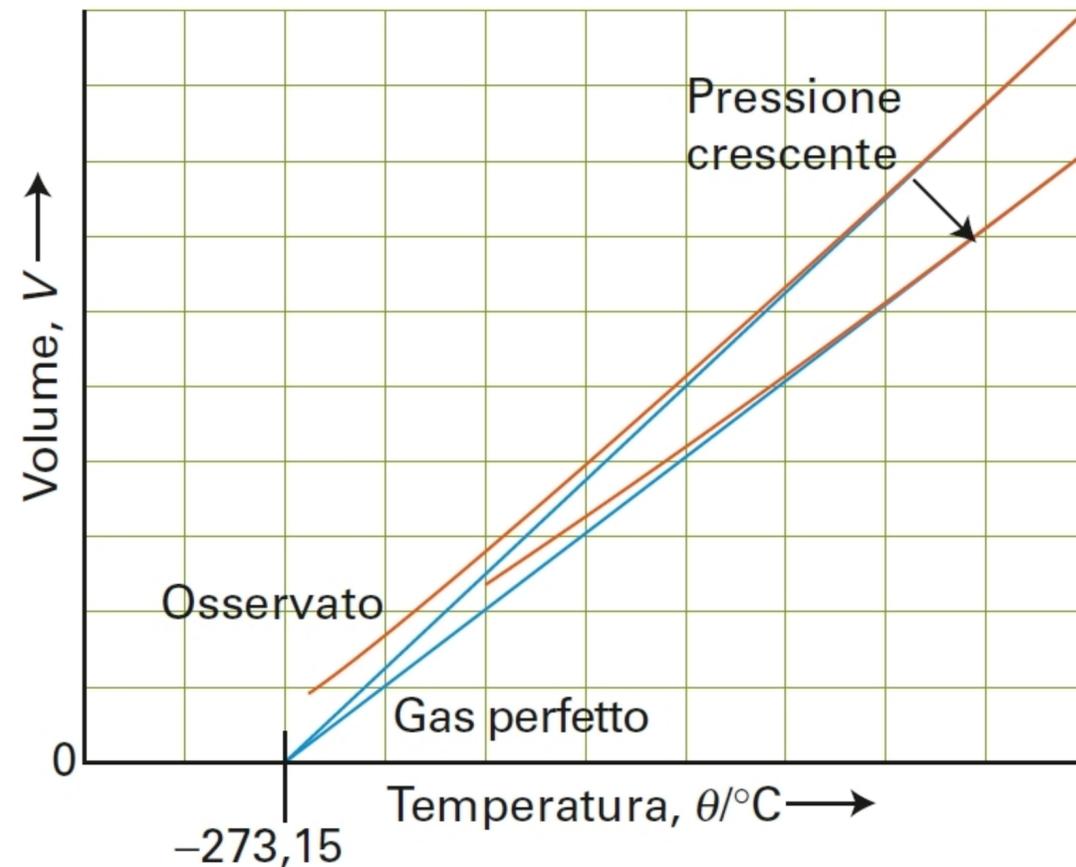
**Figura 2** Una buona verifica della legge di Boyle consiste nel riportare in grafico la pressione in funzione di  $1/V$  a temperatura costante; la curva che si dovrebbe ottenere è una retta. Questo diagramma mostra che le pressioni osservate (linea rossa) tendono a una linea retta all'aumentare del 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: $V \propto T$

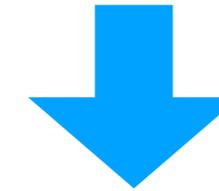
P costante



**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

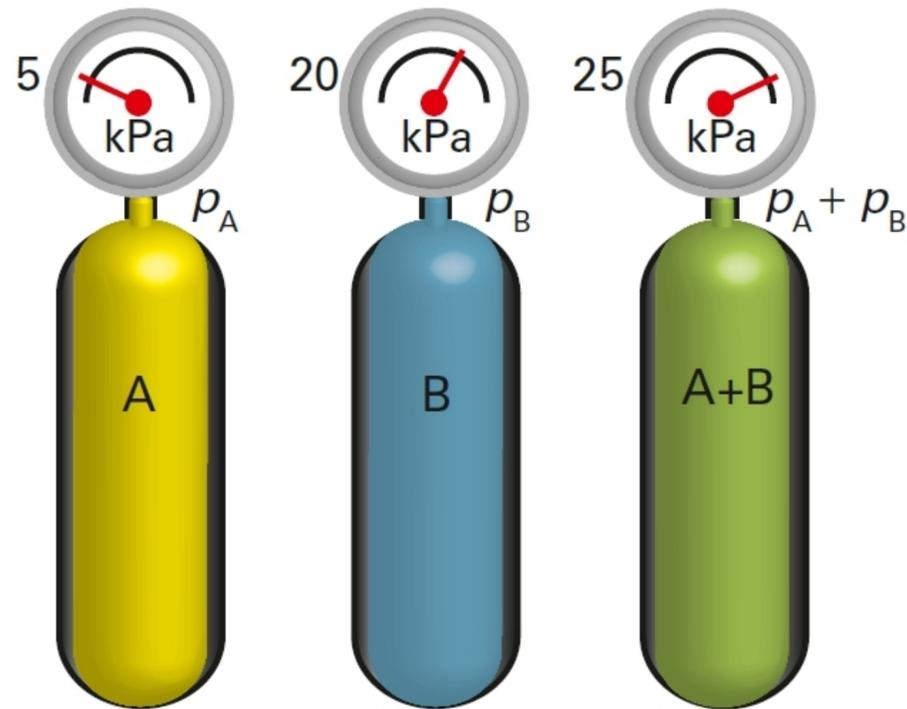
*Volumi molar di gas in condizioni ambientali standard (SATP 298,15 K e 1 bar)*

| 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:**  $P = P_A + P_B + \dots$

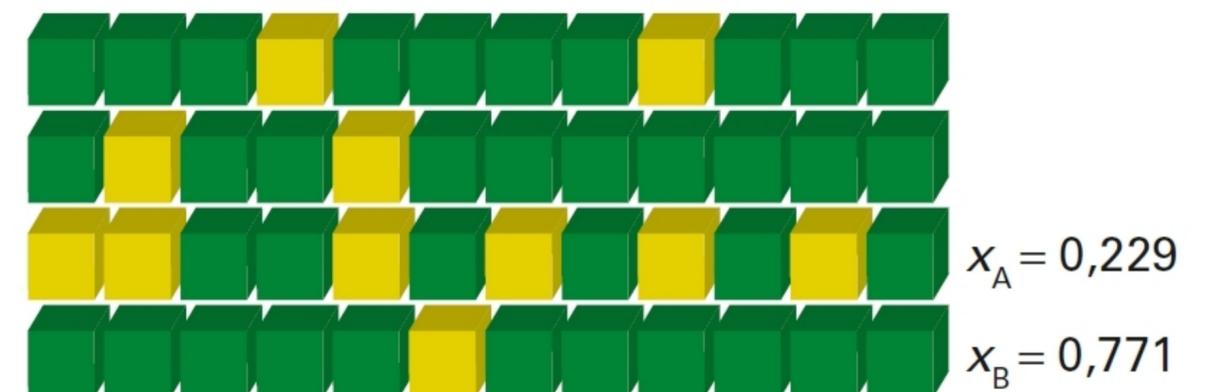
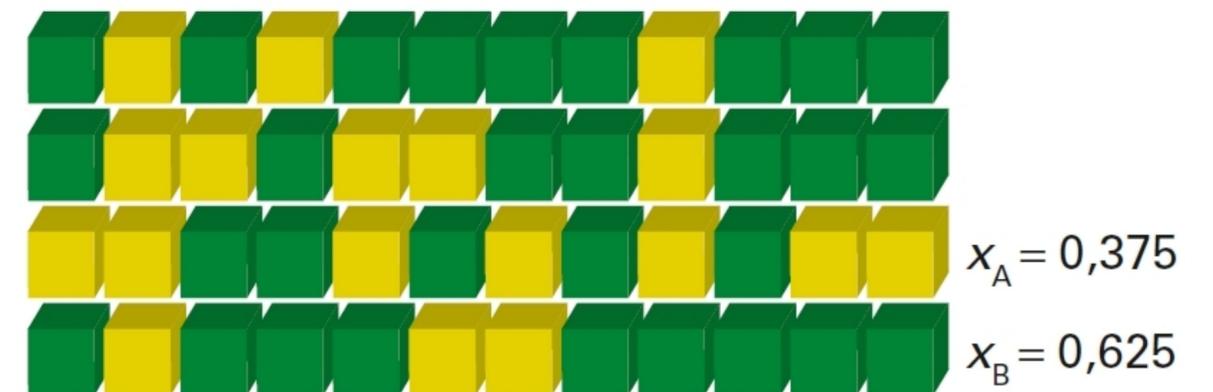
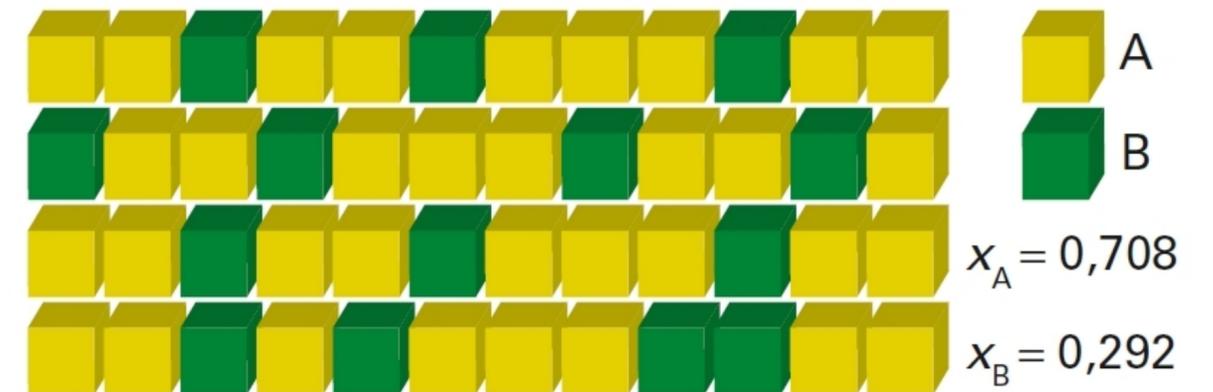
In una miscela di gas ideali, la pressione totale e' la somma delle pressioni che ciascuno componente eserciterebbe se fosse da solo



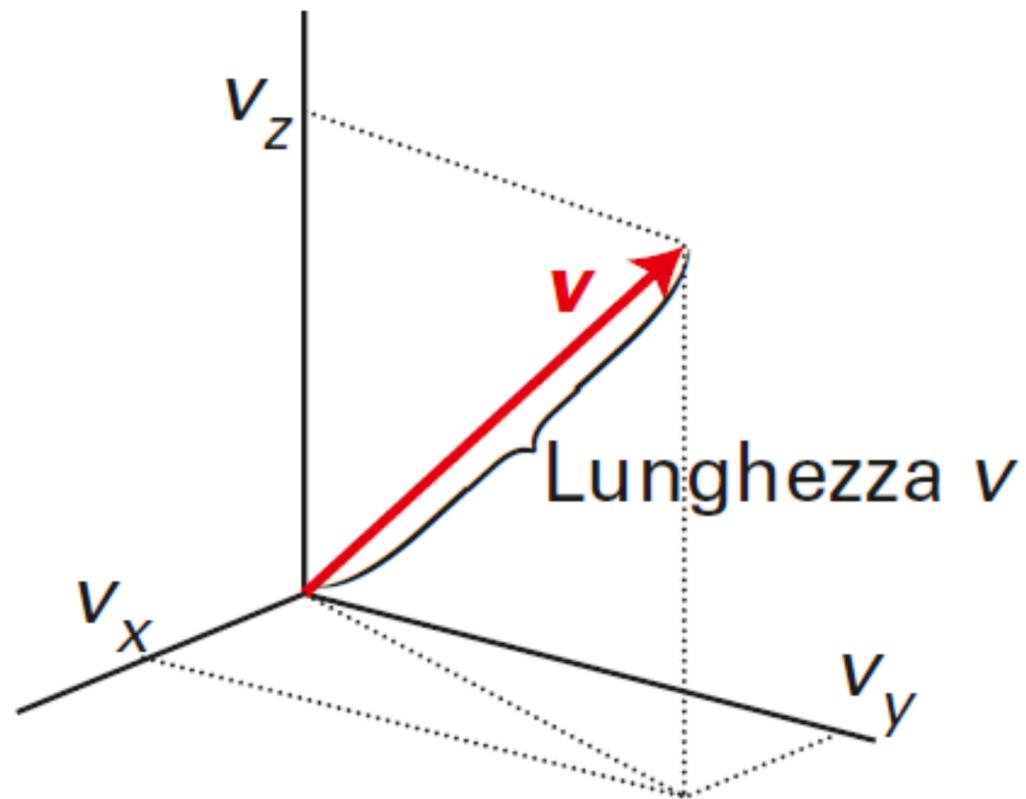
**Figura 4** La pressione parziale  $p_A$  di un gas perfetto A è la pressione che il gas eserciterebbe se occupasse il recipiente da solo. Analogamente, la pressione parziale  $p_B$  di un gas perfetto B è la pressione che il gas eserciterebbe se occupasse il medesimo recipiente da solo. La pressione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

**Pressione parziale:**  $P_I = x_I P$

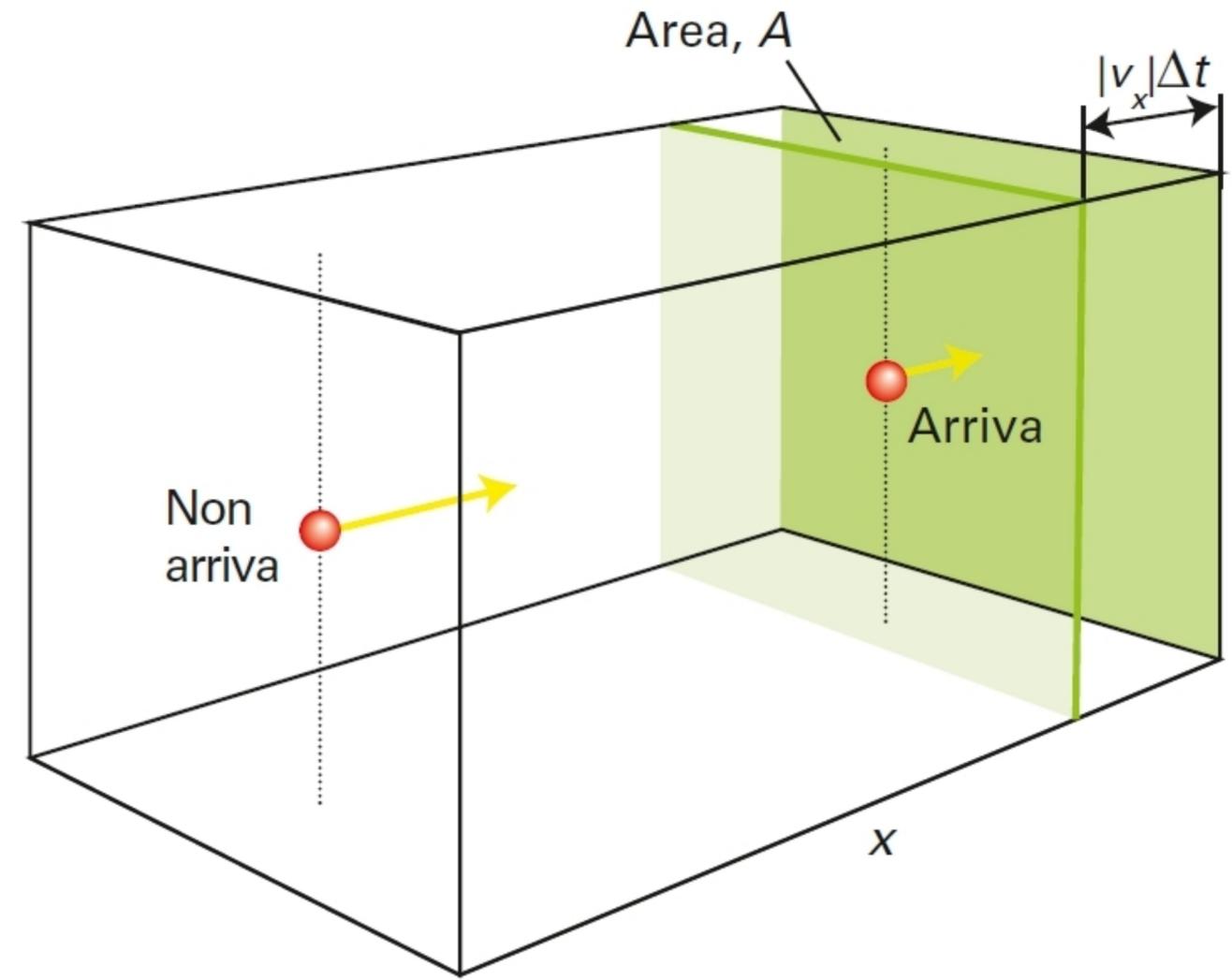
$$x_I = \frac{n_I}{n}, n = n_A + n_B + \dots$$



## 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  $\Delta t$  a patto che si stiano muovendo verso la parete.

# Teoria cinetica dei gas

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

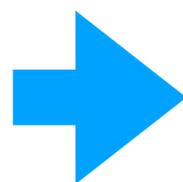
**Numero di urti con la parete nell'intervallo  $\Delta t$ :**  $\frac{nN_a A |v_x| \Delta t}{2V}$

**Forza totale esercitata sulla parete nell'intervallo  $\Delta t$ :**  $\frac{nMAv_x^2}{V}$

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

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

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



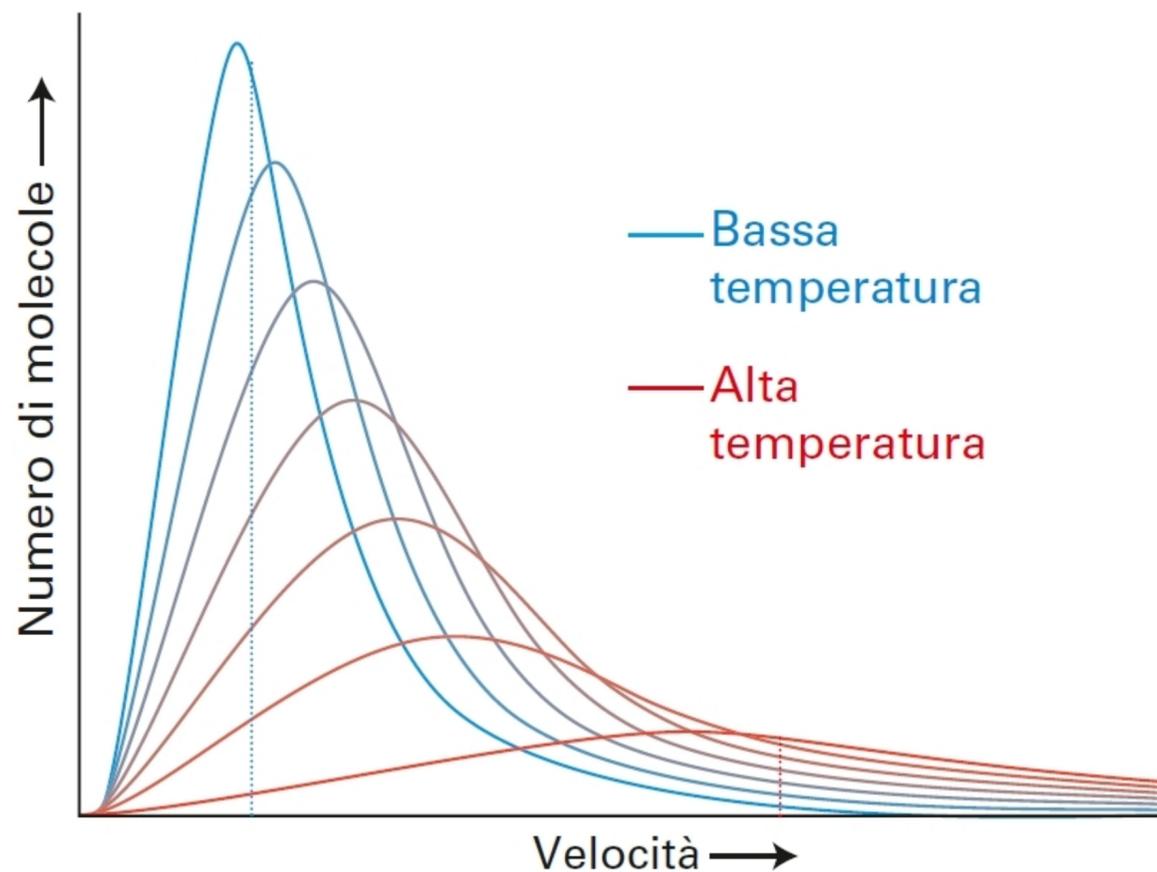
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Energia cinetica  $E_k$

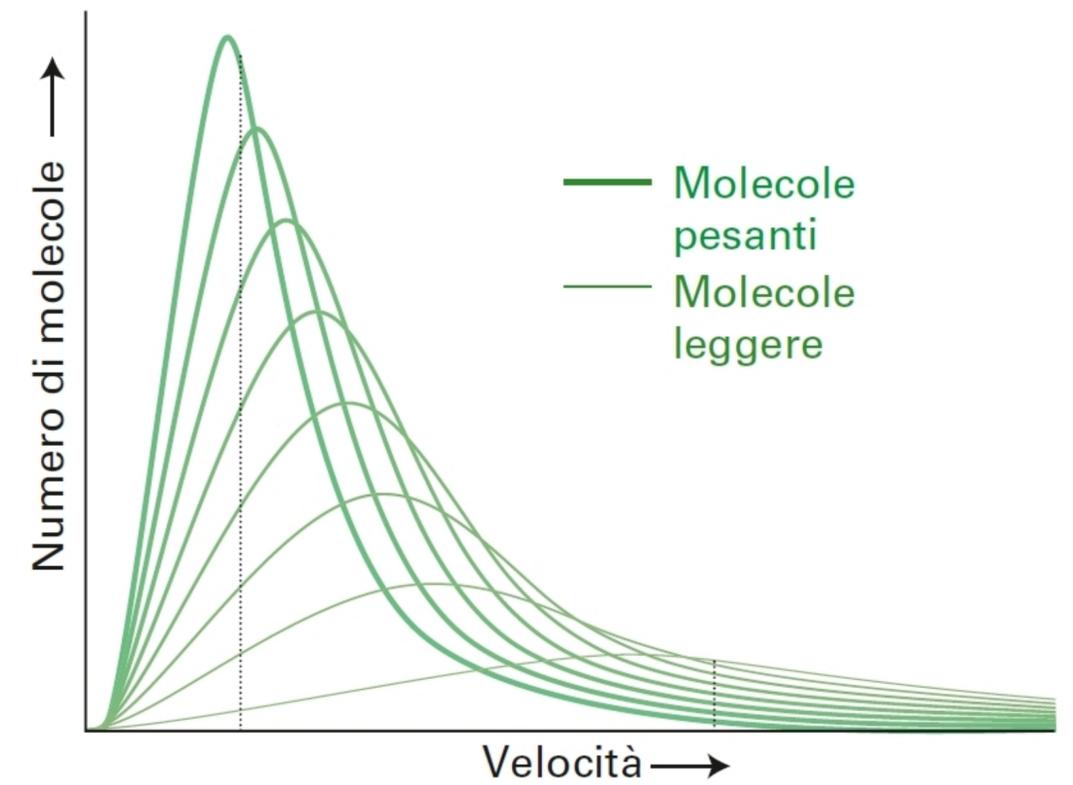
$$v_{rms}^2 = \sqrt{\frac{2\langle E_k \rangle}{m}}$$

# Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann

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

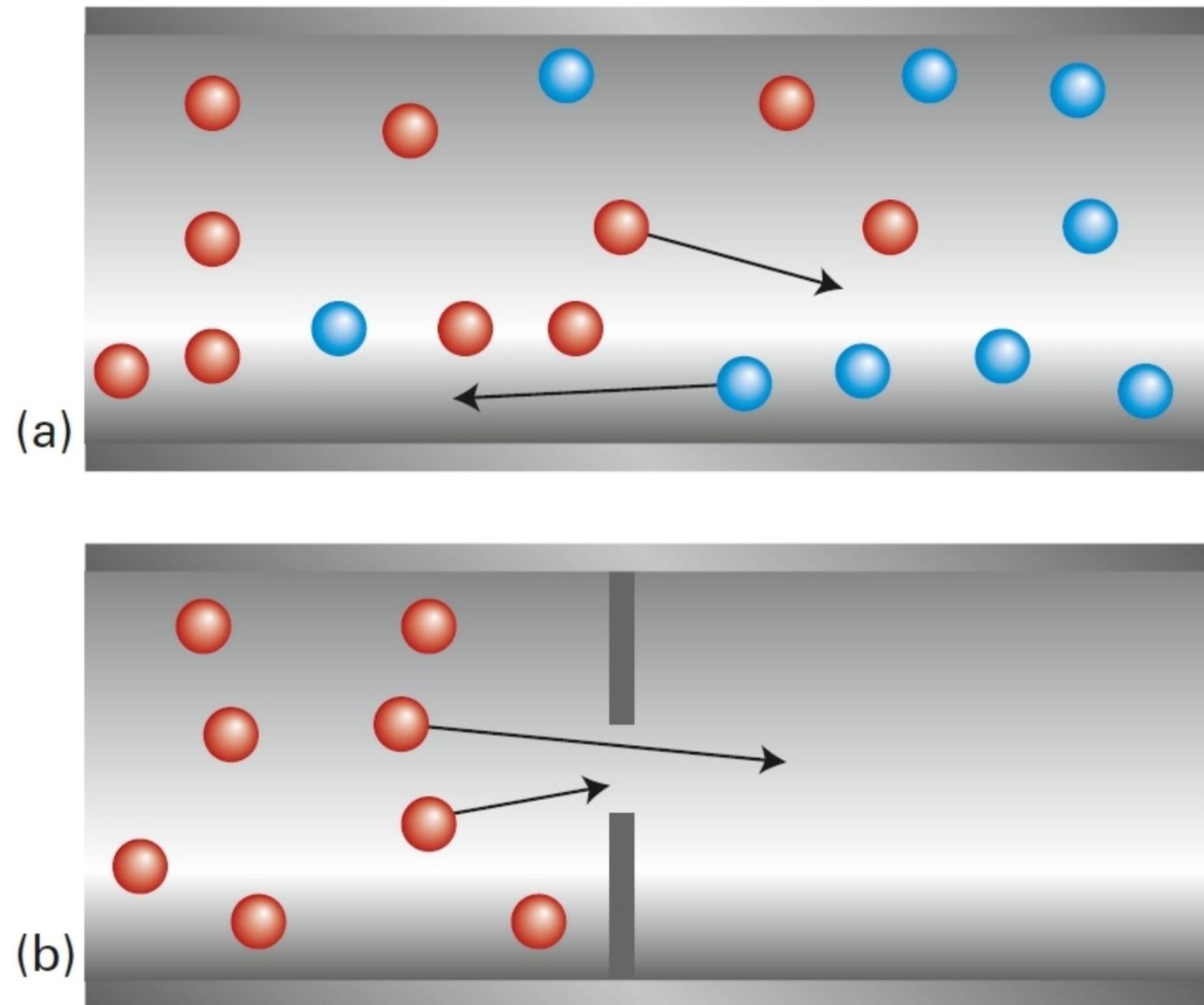


**Figura 2** La distribuzione delle velocità di Maxwell al variare della temperatura. Si noti l'allargamento della distribuzione e lo spostamento della velocità rms (individuata in due casi dalla posizione delle linee verticali tratteggiate) a valori maggiori all'aumentare della temperatura.



**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**

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

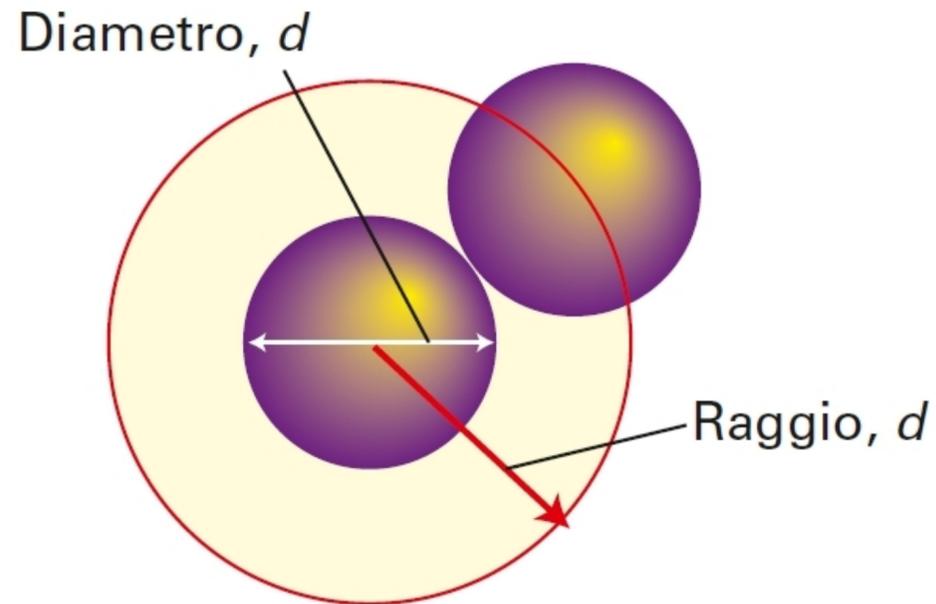
**La velocità di effusione è direttamente  
proporzionale all'area del foro**

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

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



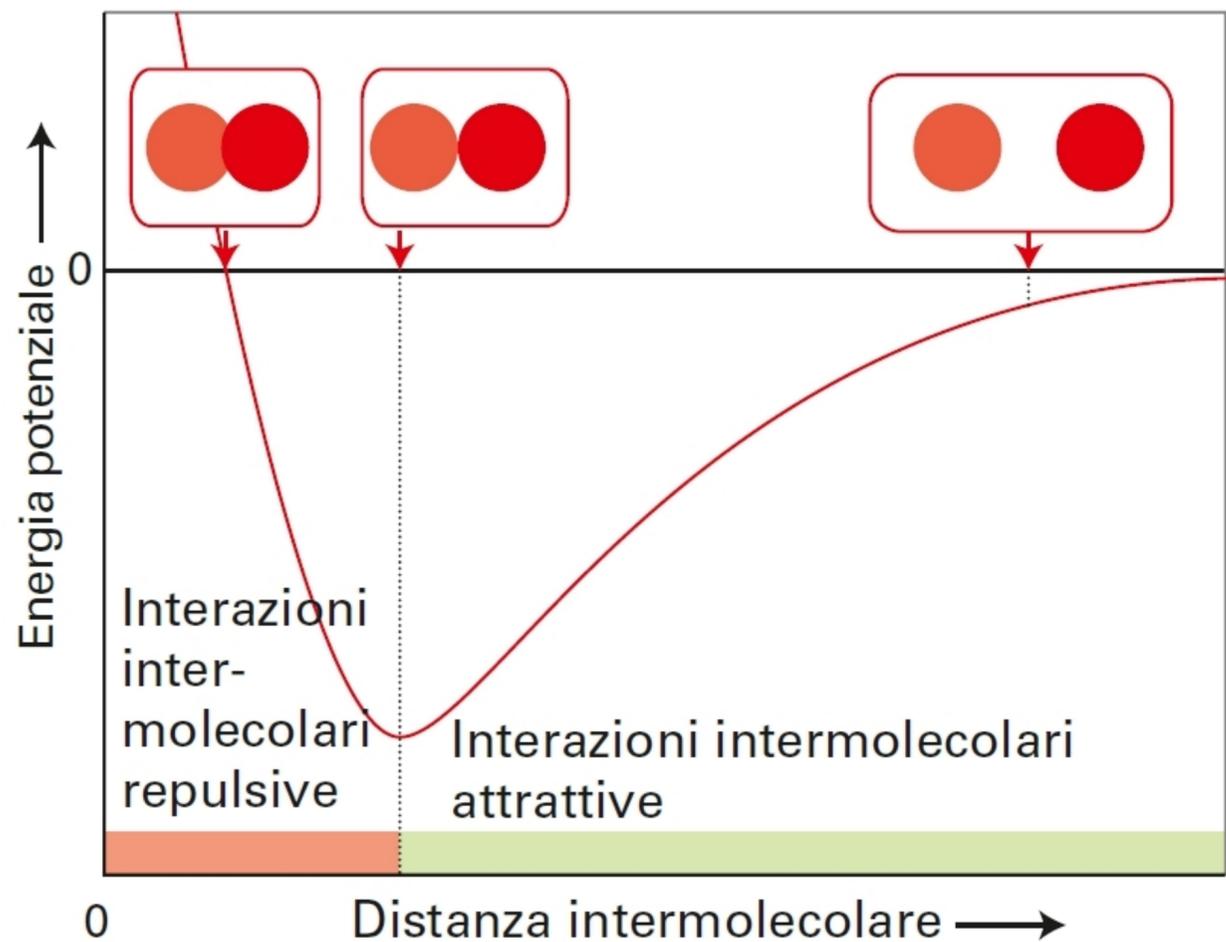
**Figura 5** Per calcolare le caratteristiche di un gas perfetto in relazione agli urti, si considera un punto circondato da una sfera di diametro  $d$  che è pari a due volte il raggio di una singola molecola. Una molecola ne urta un'altra se il suo centro giace all'interno della circonferenza di raggio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

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

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

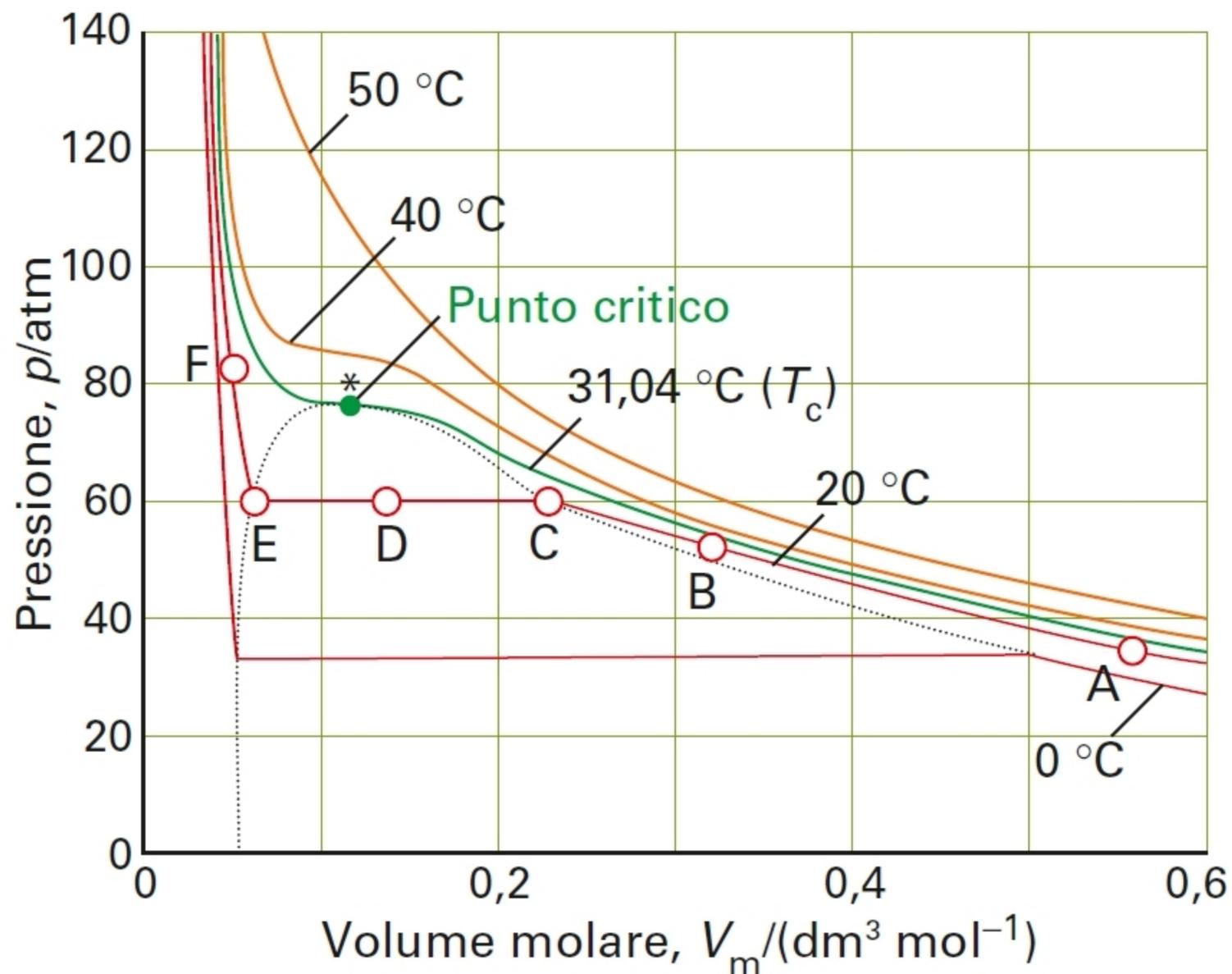
# I gas reali

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



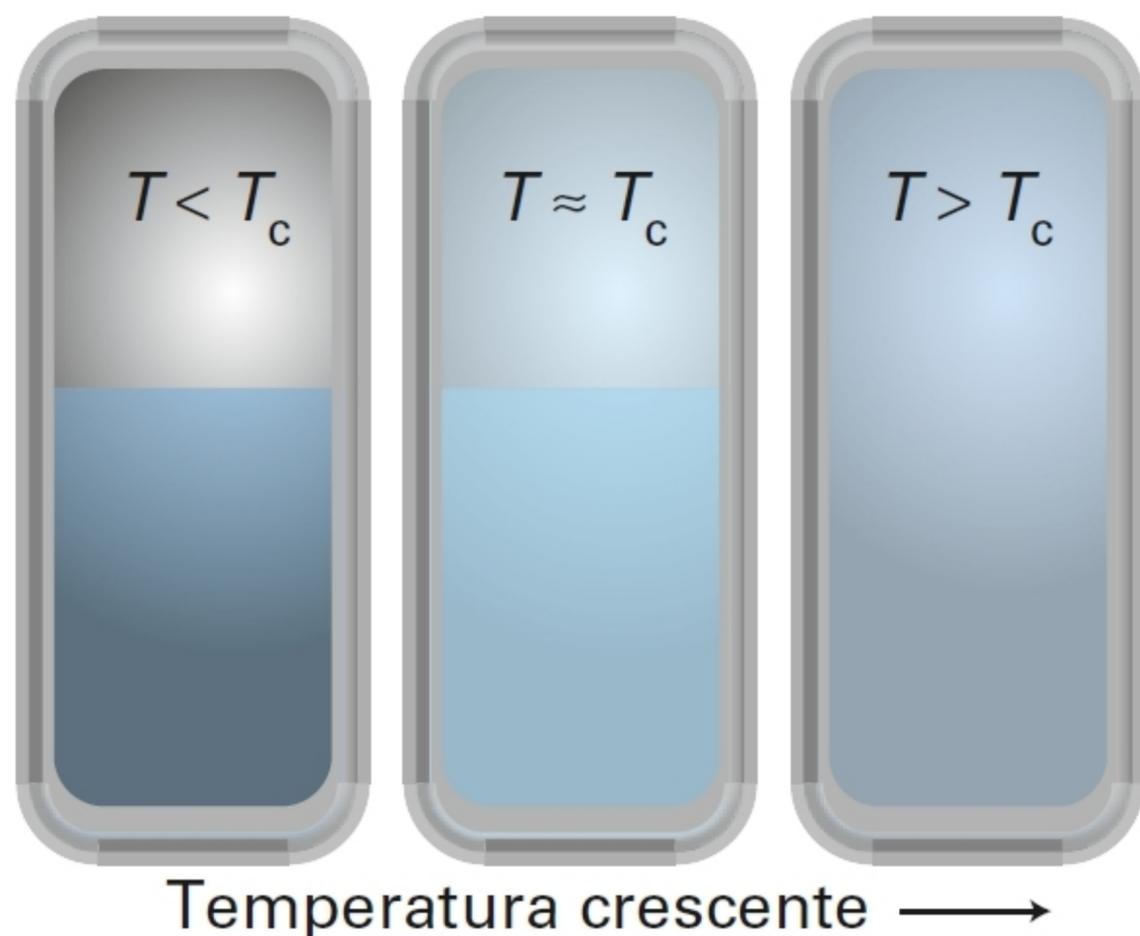
**Figura 1** Variazione di energia potenziale in funzione della distanza fra due molecole. Valori molto elevati di energia potenziale positiva (a piccole distanze) indicano che l'interazione fra le molecole è fortemente repulsiva. A distanze intermedie, dove l'energia potenziale è negativa, le interazioni 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           |

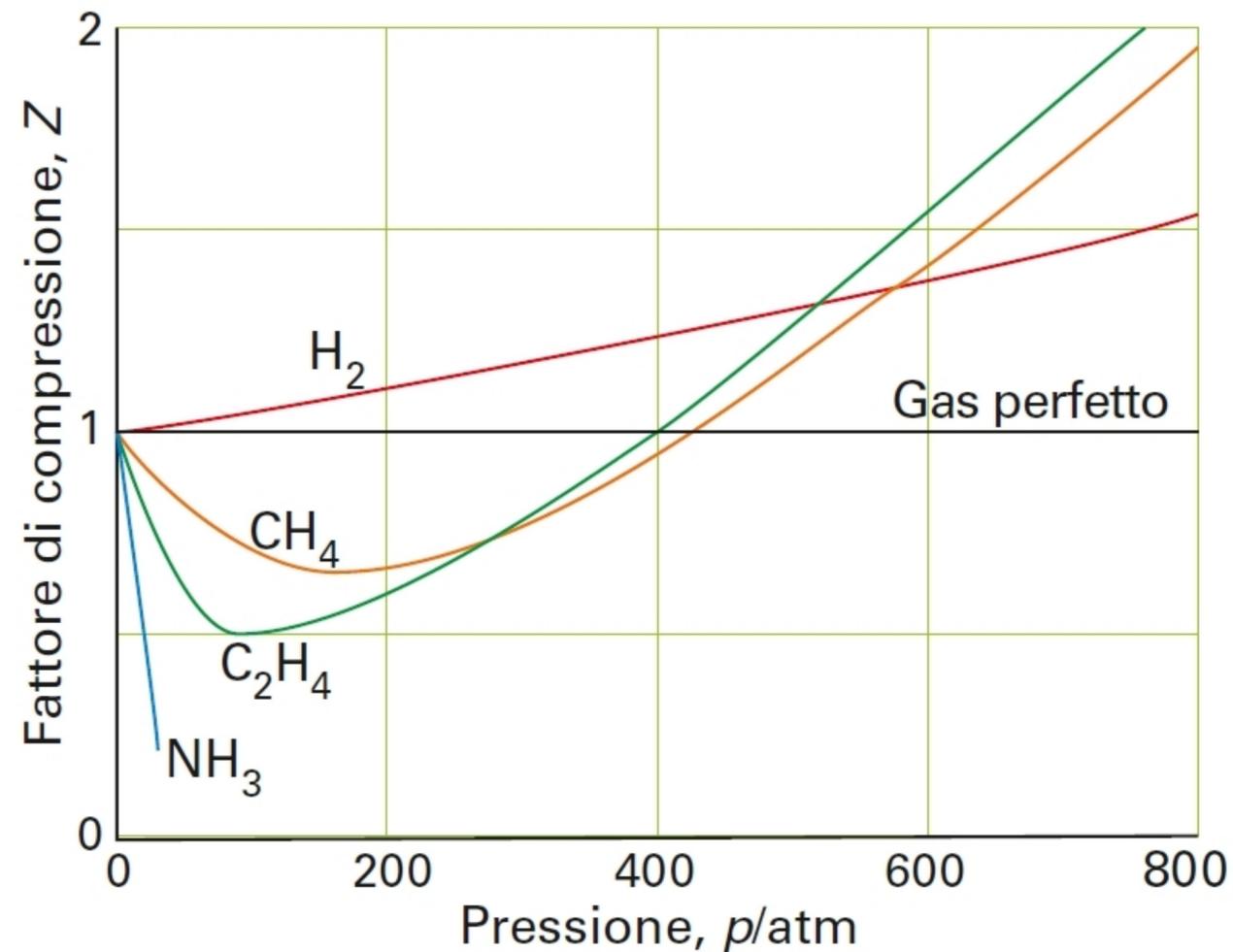
*Alogeni*

|                        |     |
|------------------------|-----|
| Cloro, Cl <sub>2</sub> | 144 |
| Bromo, Br <sub>2</sub> | 311 |

*Piccole molecole inorganiche*

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Ammoniaca, NH <sub>3</sub> | 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.

$$Z = \frac{V_m}{V_{ideale}} = \frac{PV_m}{RT}$$

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

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)

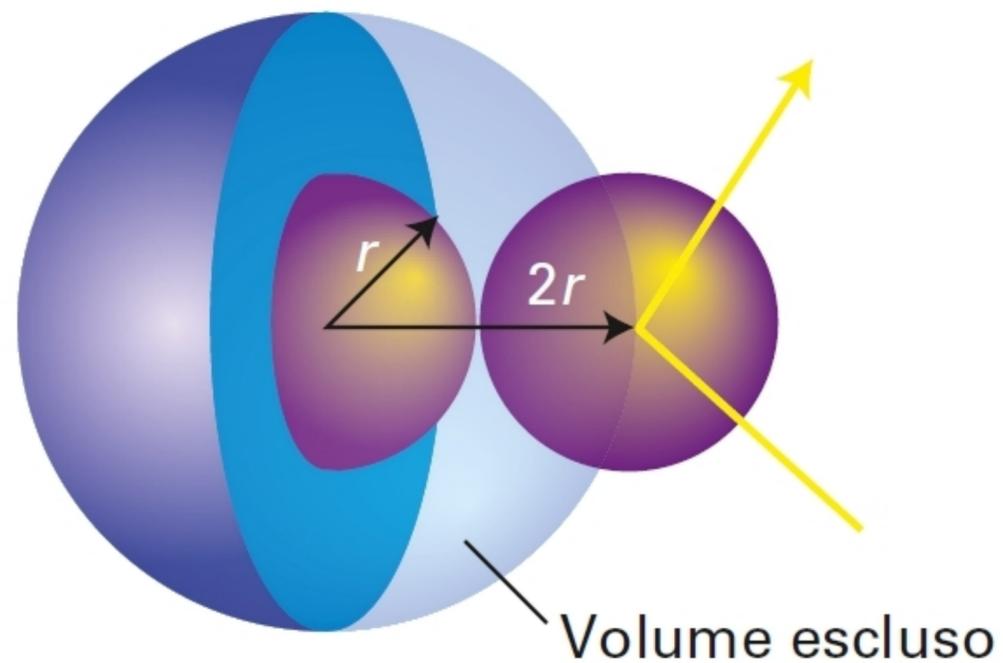
$$P = \frac{nRT}{V} \left[ 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right]$$

## 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 <sub>3</sub>             | 4,225  | 3,71  |
| Anidride carbonica, CO <sub>2</sub>    | 3,658  | 4,29  |
| Argon, Ar                              | 1,355  | 3,20  |
| Aria                                   | 1,4  | 0,039                                       |
| Azoto, N <sub>2</sub>                  | 1,370  | 3,87  |
| Elio, He                               | 0,0346                                       | 2,38  |
| Etano, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | 5,580  | 6,51  |
| Etilene, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 4,612  | 5,82  |
| Idrogeno, H <sub>2</sub>               | 0,2452                                       | 2,65  |
| Ossigeno, O <sub>2</sub>               | 1,382  | 3,19  |
| Xenon, Xe                              | 4,192  | 5,16  |

# Equazione di van der Waals

