

Stati di Aggregazione della Materia

Le sostanze pure o le loro miscele si presentano, a seconda delle condizioni di **pressione** e **temperatura**, in tre stati fisici:

Solido

Liquido

Gassoso

Stati di Aggregazione della Materia

- Qualunque sostanza, se non subisce una trasformazione chimica, passa in presenza di variazioni di pressione e/o temperatura da uno stato fisico di aggregazione ad un altro in maniera reversibile.
- I tre stati di aggregazione derivano, in prima approssimazione, dalla competizione tra l'energia cinetica delle particelle che costituiscono la sostanza e l'energia di interazione tra le particelle stesse.

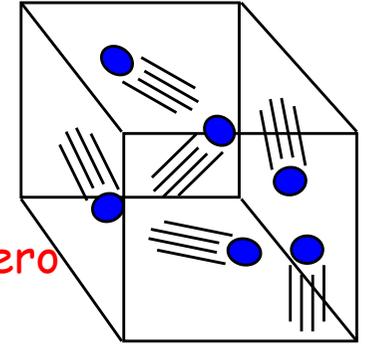
I gas e le loro proprietà



- può essere compresso facilmente
- esercita una pressione uniforme sul recipiente
- occupa tutto il volume disponibile
- non ha forma propria nè volume proprio
- due gas diffondono facilmente uno nell'altro
- tutti i gas hanno basse densità
 - aria 0.0013 g/ml
 - acqua 1.00 g/ml
 - ferro 7.9 g/ml



I gas ideali



- Il gas consiste di un gran numero di particelle chiamate **atomi/molecole**
- Il **volume** fisicamente occupato da una molecola di gas ideale è uguale a **zero** (ogni molecola è molto più piccola del volume occupato dal gas)
- Le molecole che costituiscono una determinata massa di gas ideale si muovono nel volume messo loro a disposizione con un **moto caotico**, affidato alle leggi della probabilità (moto browniano)
- Tra le molecole del gas non si ha alcuna **forza di attrazione o di repulsione**
- Gli urti tra le molecole e gli **urti** delle molecole stesse con le pareti del recipiente che le contiene sono completamente **elastici** (cioè la somma delle quantità di moto prima e dopo ciascun urto sono uguali)
- **I gas sono completamente descritti da 4 parametri:**
 - numero di moli
 - pressione
 - volume
 - temperatura

Le leggi dei gas ideali

- il principio di Avogadro e il concetto di mole
- la legge di Boyle: $PV=k$ (isoterma)
- la legge di Charles: $P/T=k$ (isocora)
- la legge di Gay-Lussac: $V/T=k$ (isobara)
- equazione di stato: $PV=nRT$
- legge di Dalton: $P_{TOT}=P_1+P_2+\dots+P_i$
- legge di Henry: $c=kP$
- legge di Graham
- equazione di stato dei gas reali

Principio di Avogadro

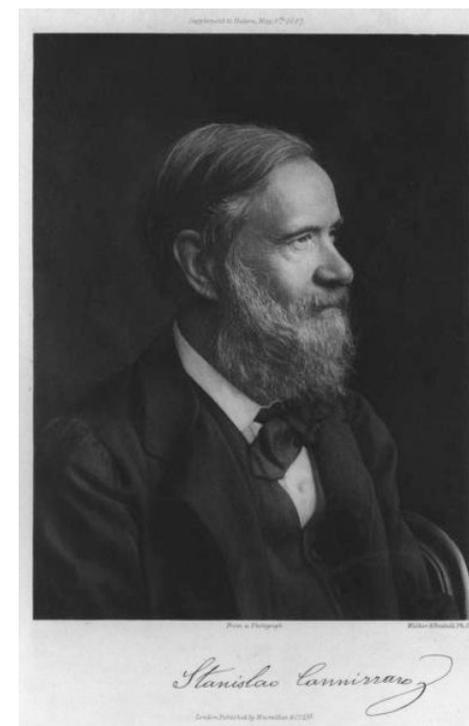
- Nel 1811, Amedeo Avogadro delineò una chiara distinzione fra la molecola e l'atomo.
- Avogadro suggerì che "volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole." Il principio di Avogadro.
- Il lavoro di Avogadro fu ignorato da tutti finché Stanislao Cannizzaro mostrò che il principio poteva essere utilizzato per determinare le **masse molari** ed indirettamente le **masse atomiche** (Conferenza di Karlsruhe nel 1860) delineando così il concetto di **mole**.

$$\frac{V}{N} = k$$

a pressione e
temperatura
costanti



1776 -1856



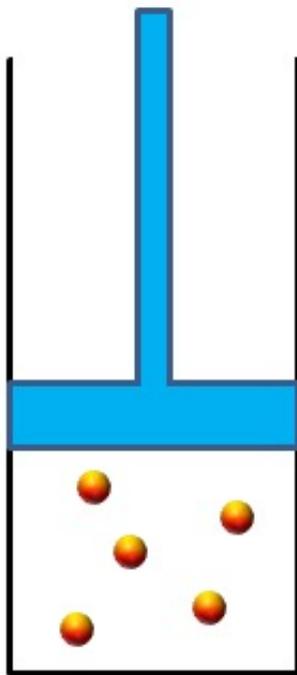
1826 -1910

Un recipiente cilindrico munito di un pistone mobile è immerso in un bagno termostatico che mantiene costante la temperatura.

Il recipiente è riempito con N particelle di un gas che esercitano una pressione sulle sue pareti

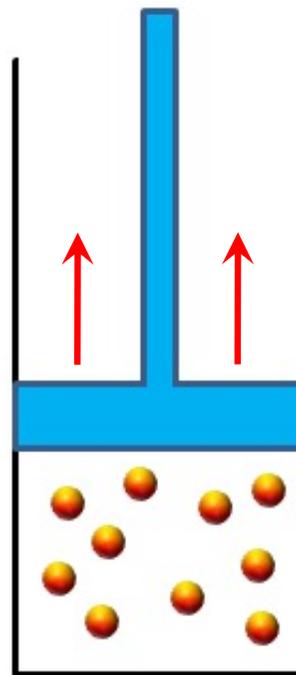
Si aggiungono N particelle di gas. Al momento della aggiunta la pressione raddoppia e il pistone inizia a muoversi verso l'alto

All'equilibrio il volume raddoppia

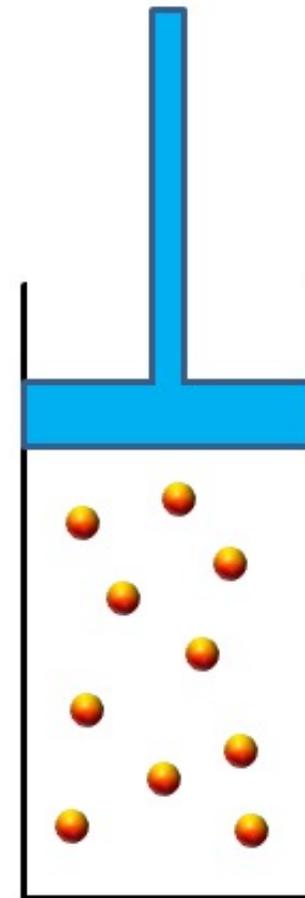


volume = V
particelle = N

+ N



volume = V
particelle = $2N$



volume = $2V$
particelle = $2N$

Il rapporto fra il volume occupato dal gas e il numero di particelle rimane costante

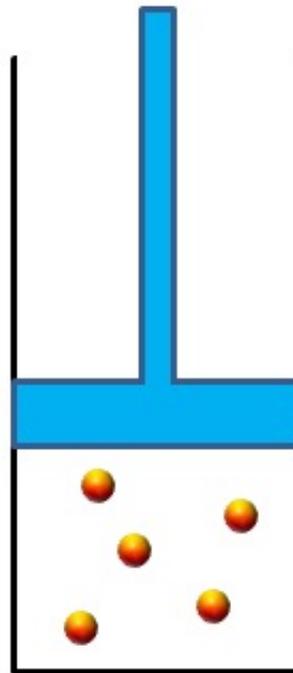
Il rapporto fra il volume occupato dal gas e il numero di particelle rimane costante a pressione e temperatura costanti

$$\frac{V}{N} = k$$

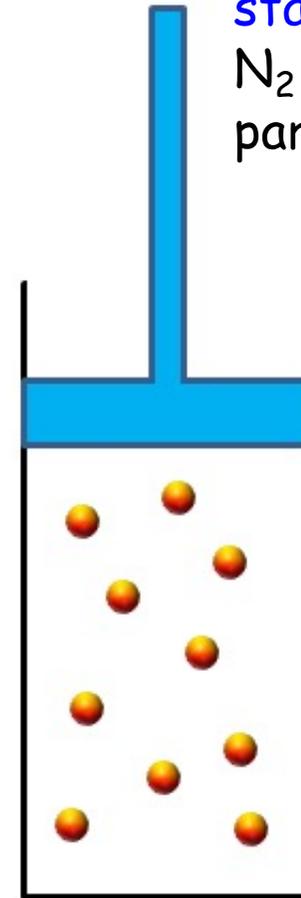


$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_3}{N_3} = \dots$$

stato iniziale:
 N_1 particelle
 V_1



stato finale:
 $N_2 = 2N_1$
particelle $V_2 = ?$



$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} \longrightarrow V_2 = \frac{N_2}{N_1} V_1 \longrightarrow V_2 = \frac{2N_1}{N_1} V_1 = 2V_1$$

La mole (greco = quantità), pietra miliare della chimica

La **mole** (mol) è l'unità di misura base SI per **misurare quantità di sostanza**:

Una mole è la quantità di sostanza che contiene tante particelle (atomi, molecole, ioni, elettroni, etc.) pari al numero di atomi contenuti in 12 grammi dell'isotopo ^{12}C .

La chiave del concetto di mole consiste nel riconoscere che una **mole** di una sostanza contiene sempre lo **stesso numero di particelle**, indipendentemente dalla sostanza. Questo numero, il numero di Avogadro N_A , è:

$$N_A = 6.02214199 \times 10^{23} \text{ particelle}$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

602 214 199 000 000 000 000 000 particelle

Se una mole di euro fosse divisa per la popolazione mondiale (5.5 miliardi di persone) ciascuno di noi avrebbe ca. 100000 miliardi di euro!

- *Problem:* Take 1 liter of water from the ocean and somehow mark each molecule of water in the glass. Dump the water back into the ocean and wait a long period of time for the marked molecules to mix and disperse evenly throughout the entire body of water. (volume 1.68×10^{16} cubic meters). Now take a second 1 liter sample of water from the body of water. How many of the original marked molecules are in the second 1 liter container?

Calcolare il numero di molecole in un litro d'acqua= numero di molecole marcate.

* 1 L acqua= 1000 g *

* Peso molecolare dell' H_2O = 18 g/mole

* $1000\text{ g} = 1000\text{g}/18\text{ g/mole} = 55.55\text{ moli di } H_2O^*$

* $55.62\text{ moli} \times 6.02 \times 10^{23}\text{ molecole/mole} = 3.35 \times 10^{25}\text{ molecole marcate}^*$

Numero di litri di acqua negli oceani:

$1.68 \times 10^{16}\text{ m}^3 \times (10^3\text{ L/m}^3) = 1.68 \times 10^{19}\text{ L}$

Dividere il numero di molecole marcate per il numero di litri di acqua negli oceani, per avere il numero di molecole marcate per litro nel secondo campione.

$3.35 \times 10^{25}\text{ molecole}/1.68 \times 10^{19}\text{ liters} = 2.0 \times 10^6\text{ molecules}$
 $= 2.000.000\text{ molecole} = 2\text{ milioni di molecole}$

La **massa in grammi** di una mole di un qualsiasi elemento (molecola, ione, etc.) rappresenta la **massa molare** di quell'elemento.

La massa molare di un elemento (molecola) è la quantità in grammi numericamente uguale al suo peso atomico (molecolare).

Es: la massa molare del Na = massa di 1 mole di atomi di Na
= 22.99 g/mol
= massa di $6.02214199 \times 10^{23}$ atomi di Na



S
32.066 g

Mg
24.305 g

Sn
118.71 g

Si
28.086 g

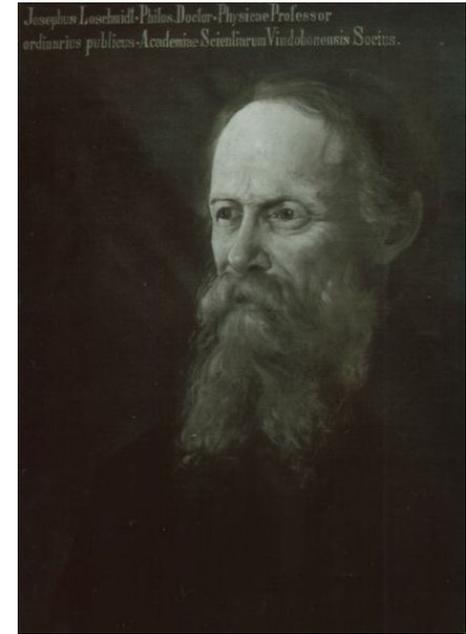
$$n_{\text{MOLI}} = \frac{\text{massa in grammi}}{\text{peso atomico}}$$

Il primo scienziato a determinare sperimentalmente il numero di Avogadro è stato **Johann Josef Loschmidt** nel 1865. Fu coniato "numero o costante di Avogadro" nel 1909 da Jean Baptiste Perrin.

Loschmidt giunse entro un fattore di 2 al valore corretto di N_A calcolando la dimensione delle molecole di gas nell'aria!

Moltissimi esperimenti hanno confermato il valore del N_A :

- XIX secolo dalla teoria cinetica dei gas
- tardo XIX secolo: esperimenti di sedimentazione di particelle colloidali
- inizio XX secolo: esperimento di Millikan
- oggi: dalla densità di un cristallo con metodi diffrattometrici



1821-1895

Esempio 1

Un recipiente contiene 433 g di mercurio (Hg).

- a) qual' è l' ammontare in moli di Hg?
- b) quanti atomi di Hg sono presenti nel recipiente?

Soluzione

a) peso atomico del Hg = 200.59 g

$$n_{\text{MOLI}} = \frac{\text{massa in grammi}}{\text{peso atomico}} = \frac{433}{200.59} = 2.16 \text{ moli di Hg}$$

$$\text{b) } n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = n \cdot N_A = 2.16 \cdot 6.0221 \cdot 10^{23} = 1.30 \cdot 10^{24} \text{ atomi}$$

Riassumendo

$$\frac{V}{N} = k$$

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_3}{N_3} = \dots$$

$$n_{\text{MOLI}} = \frac{\text{massa in grammi}}{\text{peso atomico}}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = n \cdot N_A$$

La densità

La densità δ di un corpo è pari alla sua **massa diviso il volume** che occupa. Nel SI densità si misura in **kg/m³** (g/cm³ o equivalentemente il g/ml). Nei fluidi, i corpi con densità minore galleggiano su quelli a densità maggiore, se sottoposti ad un campo gravitazionale.

$$\delta = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

La densità di un **solido** si misura dall'aumento di volume di un liquido in cui è stato immerso il corpo di massa nota. **Il rapporto tra la massa del corpo in esame ed il suo volume è la densità.**

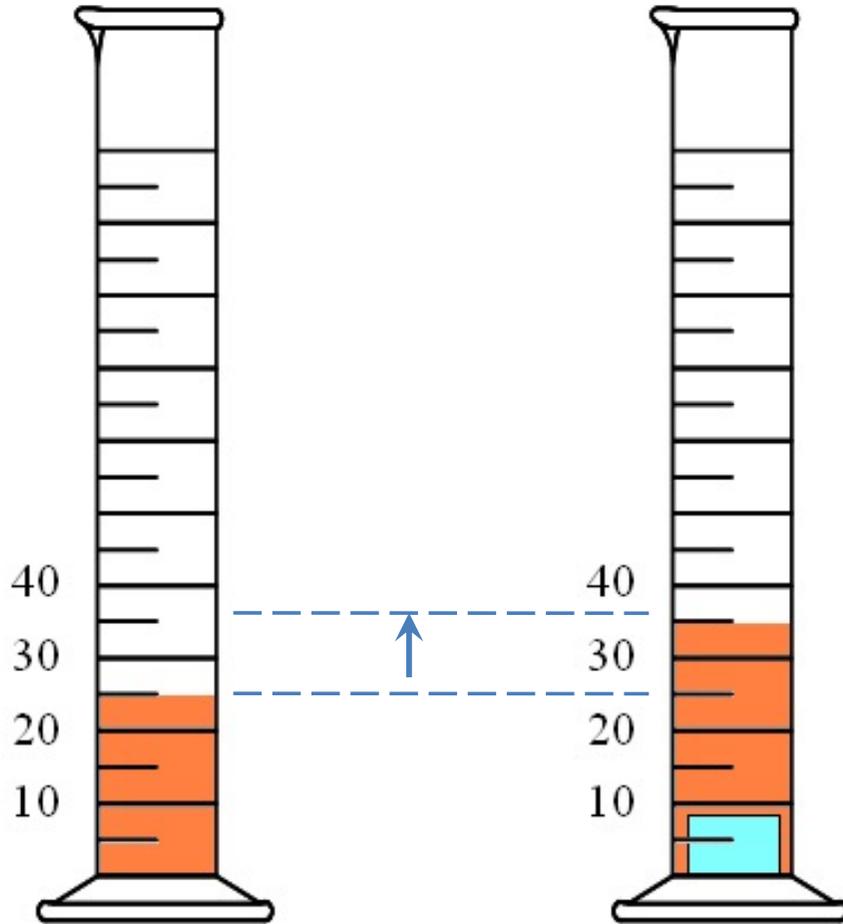
Per i **liquidi**, che assumono la forma del recipiente che li contiene, la misura della densità si effettua con il **picnometro**, un recipiente di cui si conosce il volume con precisione, oppure con un **matraccio tarato**.

Anche per i **gas** la misura della densità va fatta con speciali picnometri che vengono riempiti con il gas in esame alla pressione di 1 atm.

Dato che il volume in genere varia con la temperatura, questa va specificata.

Esempio 2

Un pezzo di ferro (Fe) che pesa 79 g viene introdotto in un cilindro tarato contenente acqua a 20 ° C. Quanto vale la densità del metallo?



V_{iniziale}
 $= 25 \text{ cm}^3$

volume finale
 $= 35 \text{ cm}^3$

$$V_{\text{Fe}} = V_{\text{finale}} - V_{\text{iniziale}} = 10 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Fe}}^{20^\circ\text{C}} = \frac{m}{V} = \frac{79}{10} = 7.9 \text{ g/cm}^3$$

La pressione

La pressione è una grandezza fisica, definita come **il rapporto tra la forza agente ortogonalmente su una superficie e la superficie stessa**. La pressione esercitata da un oggetto dipende dal suo peso e dall'area su cui viene distribuito.

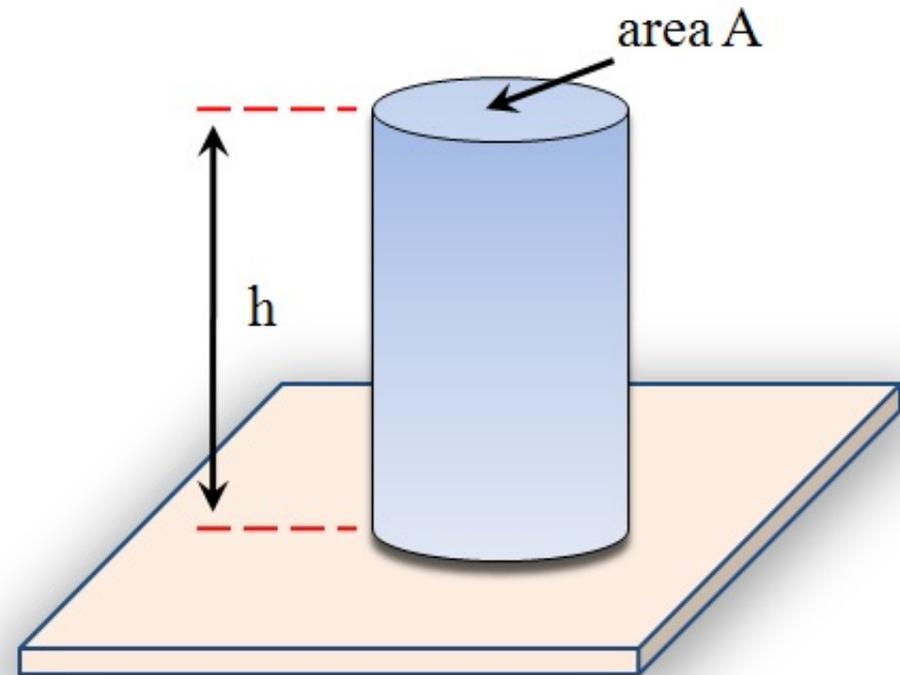
$$\text{pressione} = \frac{\text{forza}}{\text{superficie}}$$

Si abbia un cilindro di altezza h ed area A e con volume $V = A \times h$

Il peso del cilindro è dato dal prodotto della sua massa m per l'accelerazione di gravità g (9.8 m/s^2) Questa è la forza esercitata dal cilindro sul piano su cui appoggia: $F = m g$

La pressione P è questa forza divisa per l'area A della faccia del cilindro: $p = F/A$

La massa del cilindro è data dal prodotto della densità del materiale per il volume V .
 $m = d V$.



$$P = \frac{m g}{A} = \frac{\delta V g}{A} = \frac{\delta A h g}{A} = \delta h g$$

La massa è una proprietà intrinseca di un corpo mentre il suo peso dipende dalla gravità.

Le unità di pressione

	pascal (Pa)	bar (bar)	atmosfera (atm)	torr (torr o mmHg)	libbra-forza per pollice quadrato (psi)
1 Pa	$\equiv 1 \text{ N/m}^2$	10^{-5}	9.8692×10^{-6}	7.5006×10^{-3}	145.04×10^{-6}
1 bar	100000	$\equiv 10^6 \text{ dyne/cm}^2$	0.98692	750.06	14.5037744
1 atm	101325	1.01325	$\equiv 1 \text{ atm}$	760	14.696
1 torr	133.322	1.3332×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	$\equiv 1 \text{ torr}$;	19.337×10^{-3}
1 psi	6,894.76	68.948×10^{-3}	68.046×10^{-3}	51.715	$\equiv 1 \text{ lbf/in}^2$

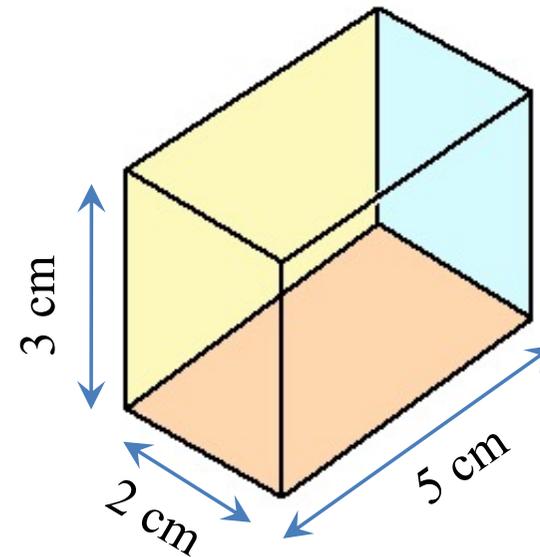
Esempio

Un pezzo di alluminio ($\delta = 0.22 \text{ g/cm}^3$ a 20° C) ha le dimensioni indicate. Quale pressione esercita se è appoggiato su ciascuna delle 3 facce?

$$V = 2 \times 3 \times 5 = 30 \text{ cm}^3 = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$m = \delta \times V = 0.22 \times 30 = 6.6 \text{ g} = 0.0066 \text{ kg}$$

$$P = m \times g / S \quad \text{dove } g = 9.8 \text{ m/s}^2$$



faccia gialla : il suo peso è distribuito su $3 \times 5 = 15 \text{ cm}^2 = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ quindi la pressione da esso esercitata è di $0.0066 \times 9.8 / 1.5 \times 10^{-2} = 43.12 \text{ Pa}$

faccia rosa : il suo peso è distribuito su $2 \times 5 = 10 \text{ cm}^2 = 10^{-3} \text{ m}^2$ quindi la pressione da esso esercitata è di $0.0066 \times 9.8 / 10^{-3} = 64.68 \text{ Pa}$

faccia celeste : il suo peso è distribuito su $2 \times 3 = 6 \text{ cm}^2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ quindi la pressione da esso esercitata è di $0.0066 \times 9.8 / 6 \times 10^{-4} = 107.8 \text{ Pa}$

A parità di forza la pressione aumenta al diminuire della superficie

La pressione sanguigna

La pressione del sangue è la forza esercitata dal sangue circolante sulle pareti dei vasi sanguigni e costituisce uno dei principali segnali vitali.

La pressione del sangue diminuisce mano a mano che il sangue attraversa le arterie, le arteriole, i capillari e le vene. Il termine “pressione del sangue” si riferisce alla **pressione arteriosa** ed è misurata con lo sfigmomanometro.



sfigmomanometro aneoride



sfigmomanometro al mercurio

Valori normali per un individuo adulto, sano e a riposo:

sistolica: 115 mmHg

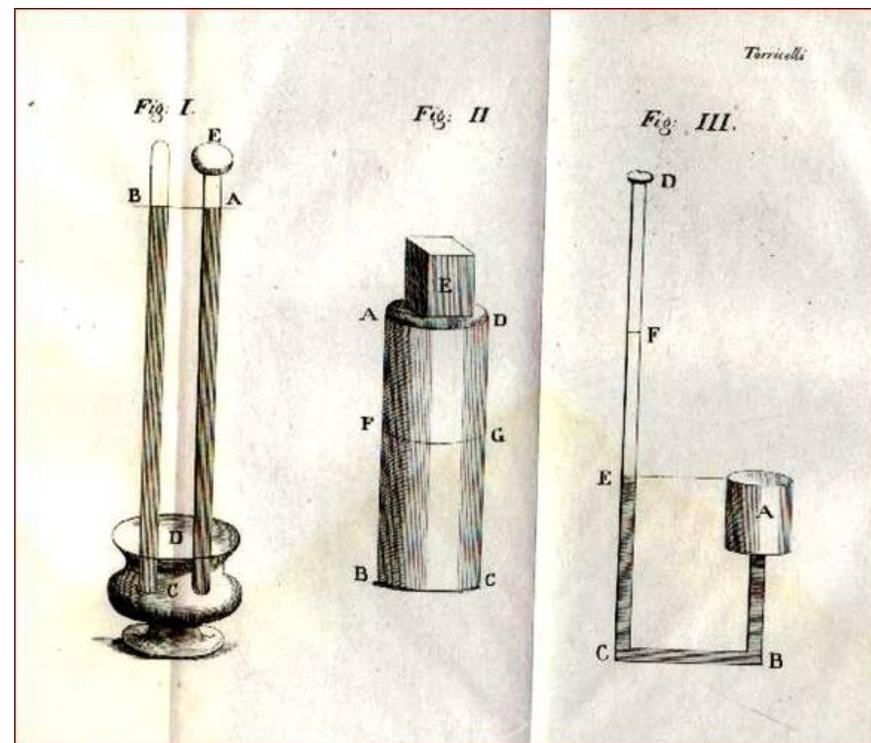
diastolica: 75 mmHg

Evangelista Torricelli (1608-1647)

Il barometro

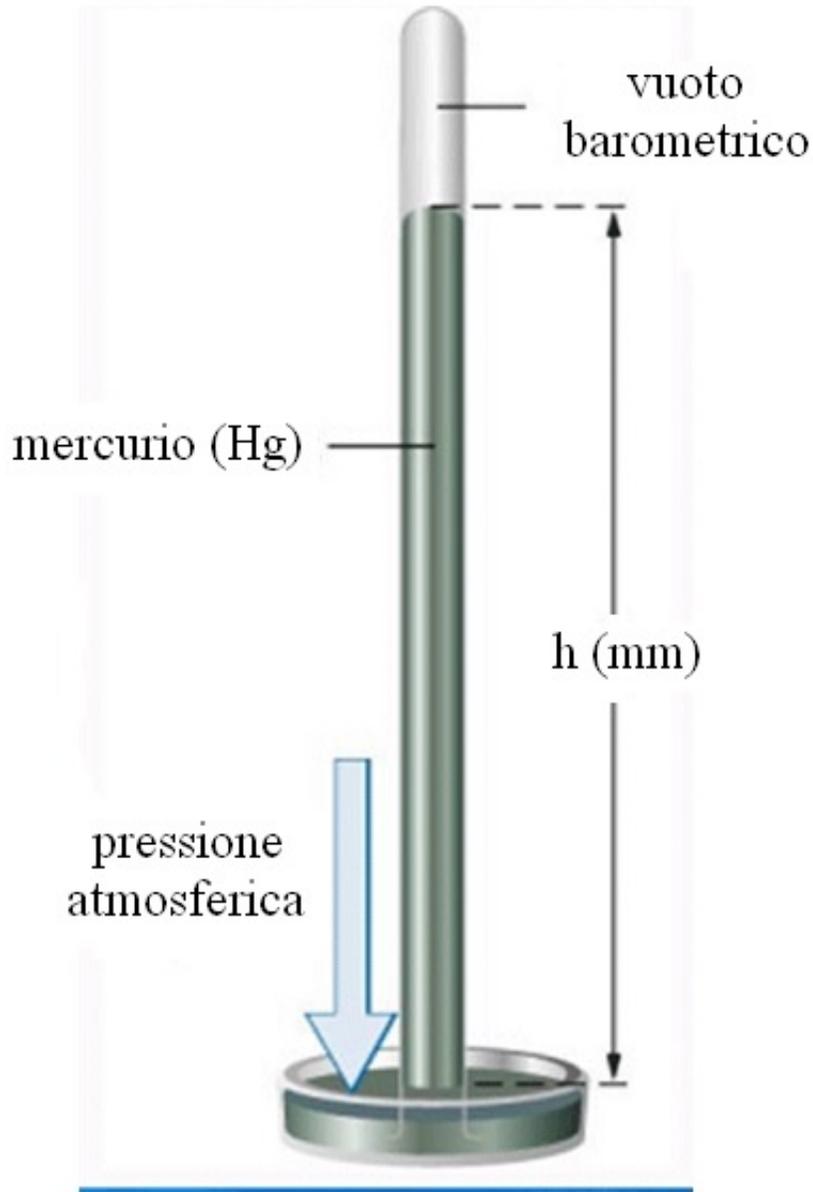
Inizialmente il barometro era costituito da una colonna di H_2O lunga oltre 10 m!

Torricelli sostituì l' H_2O con Hg (13.6 volte più denso) richiedendo un tubo di circa 0.9 m.

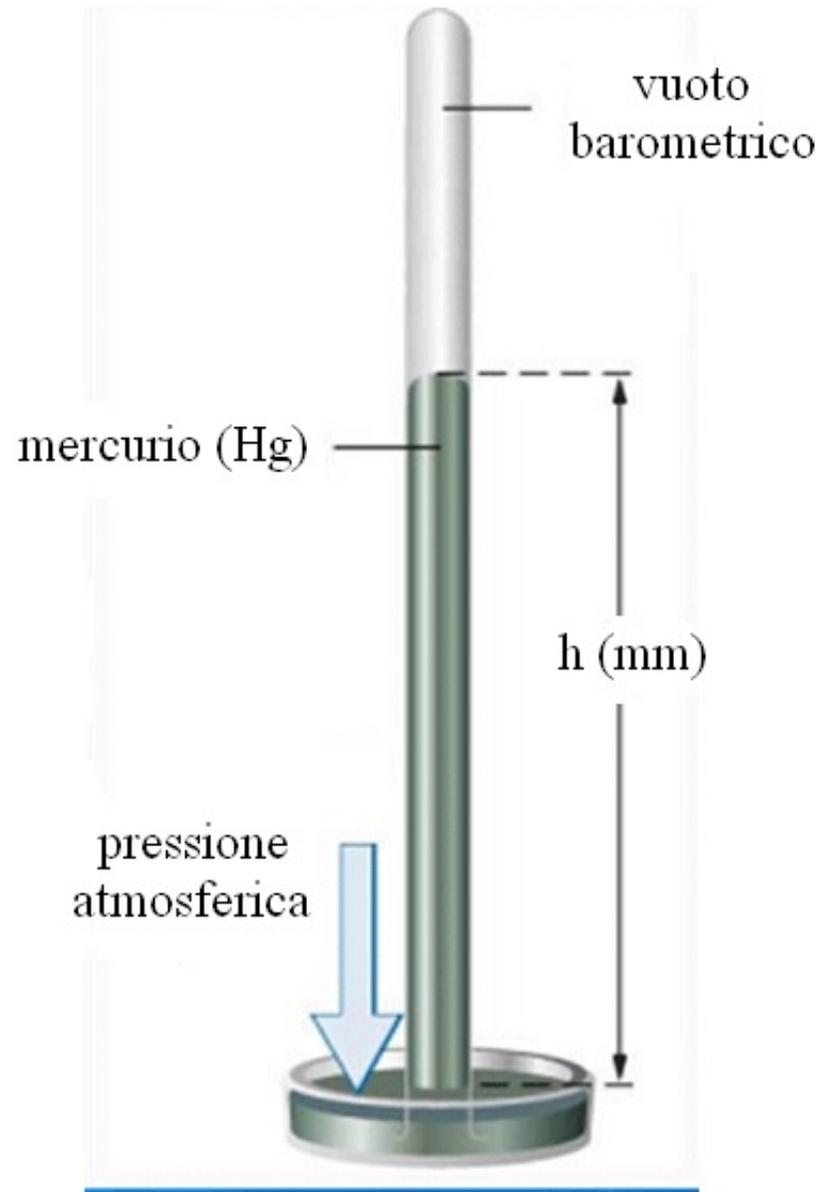


disegno di Torricelli

Il barometro di Torricelli

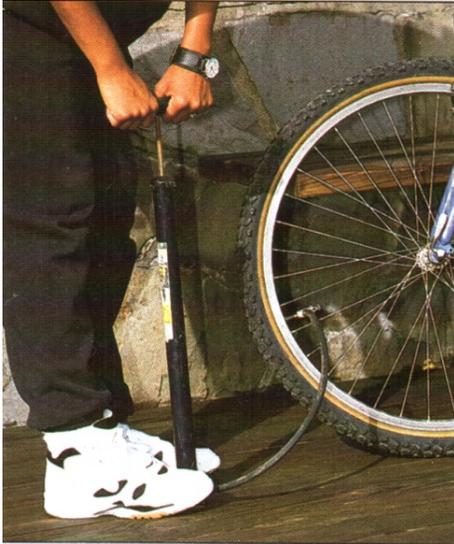


livello del mare $P = 760 \text{ mm Hg}$



1600 m sul livello del mare $P = 620 \text{ mm Hg}$

La comprimibilità dei gas: la legge di Boyle (legge delle isoterme)



Quando si gonfia la ruota di una bicicletta, la pompa comprime l'aria in un volume più piccolo. Questa proprietà viene chiamata **comprimibilità**

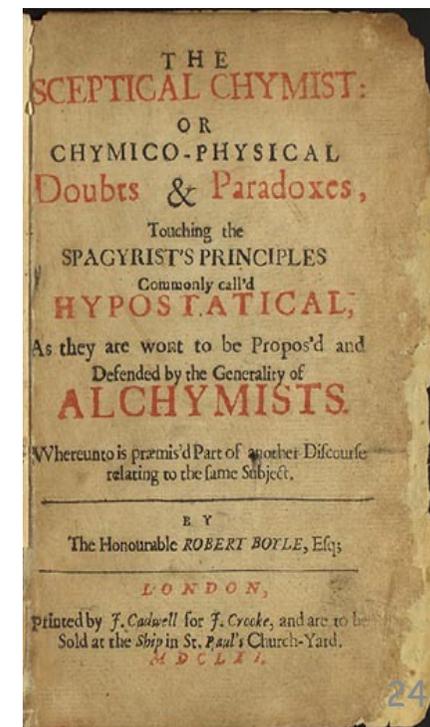
“Il volume di una quantità fissa di gas ad una data temperatura è inversamente proporzionale alla pressione esercitata dal gas”

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

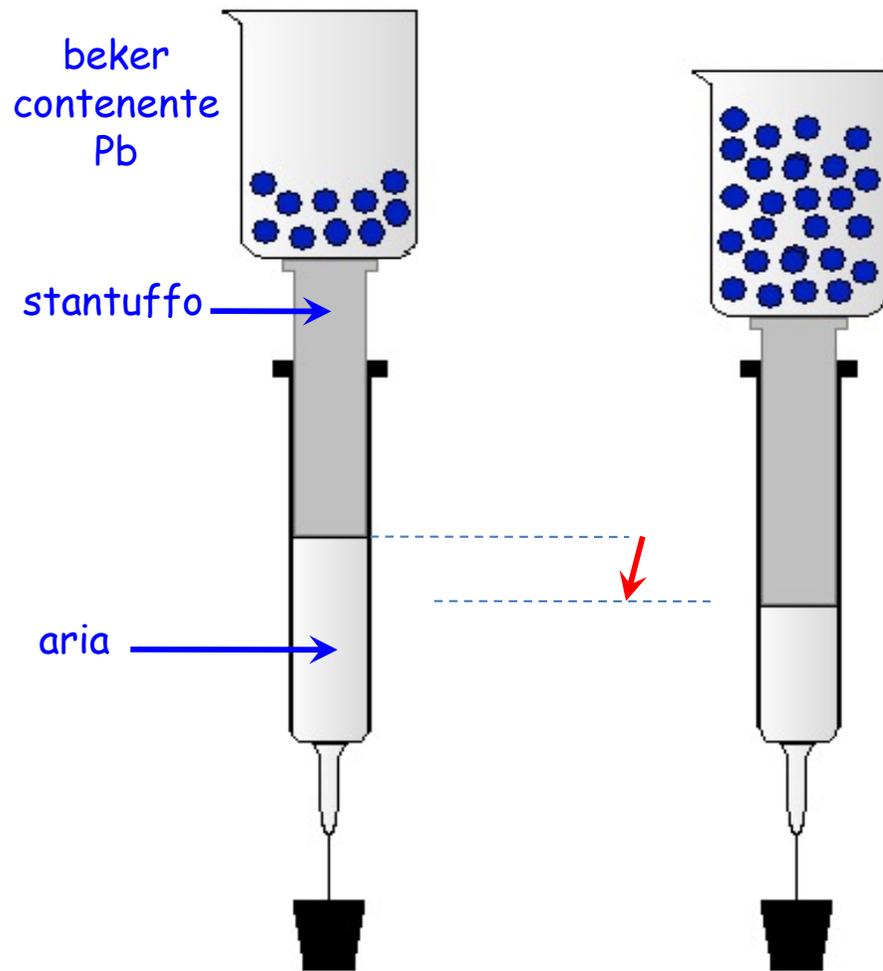
$$PV = k \text{ per } N \text{ e } T \text{ costanti}$$



Robert Boyle (1627-1691)

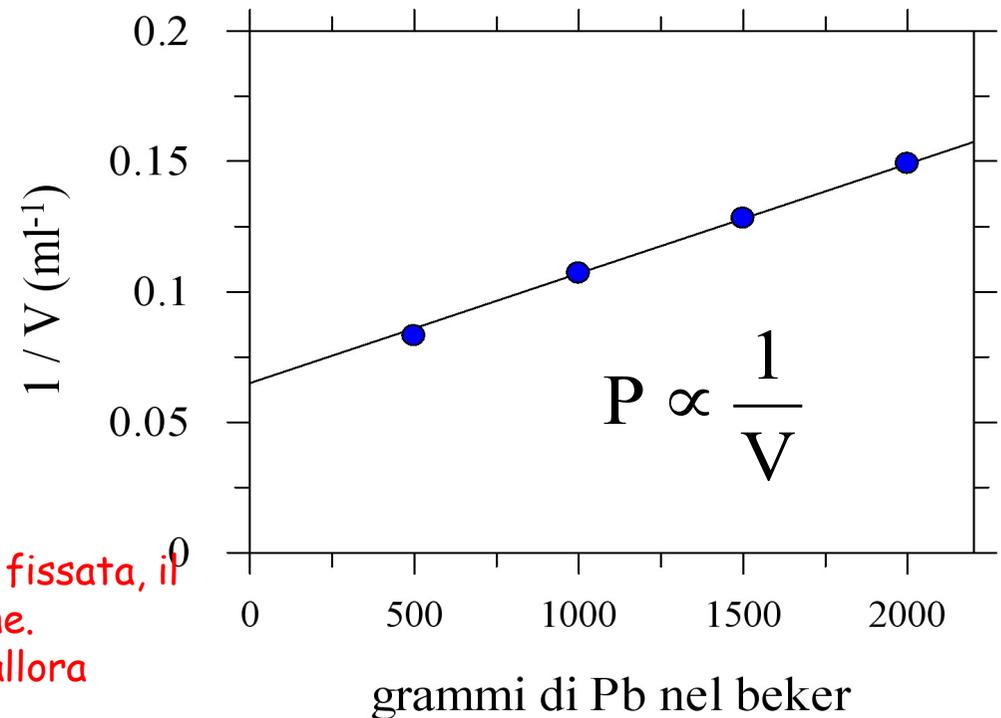


La legge di Boyle può essere dimostrata con il seguente esperimento:



Aggiungendo quantità crescenti di Pb, la pressione dell'aria nella siringa aumenta (e il volume diminuisce) e il gas viene compresso.

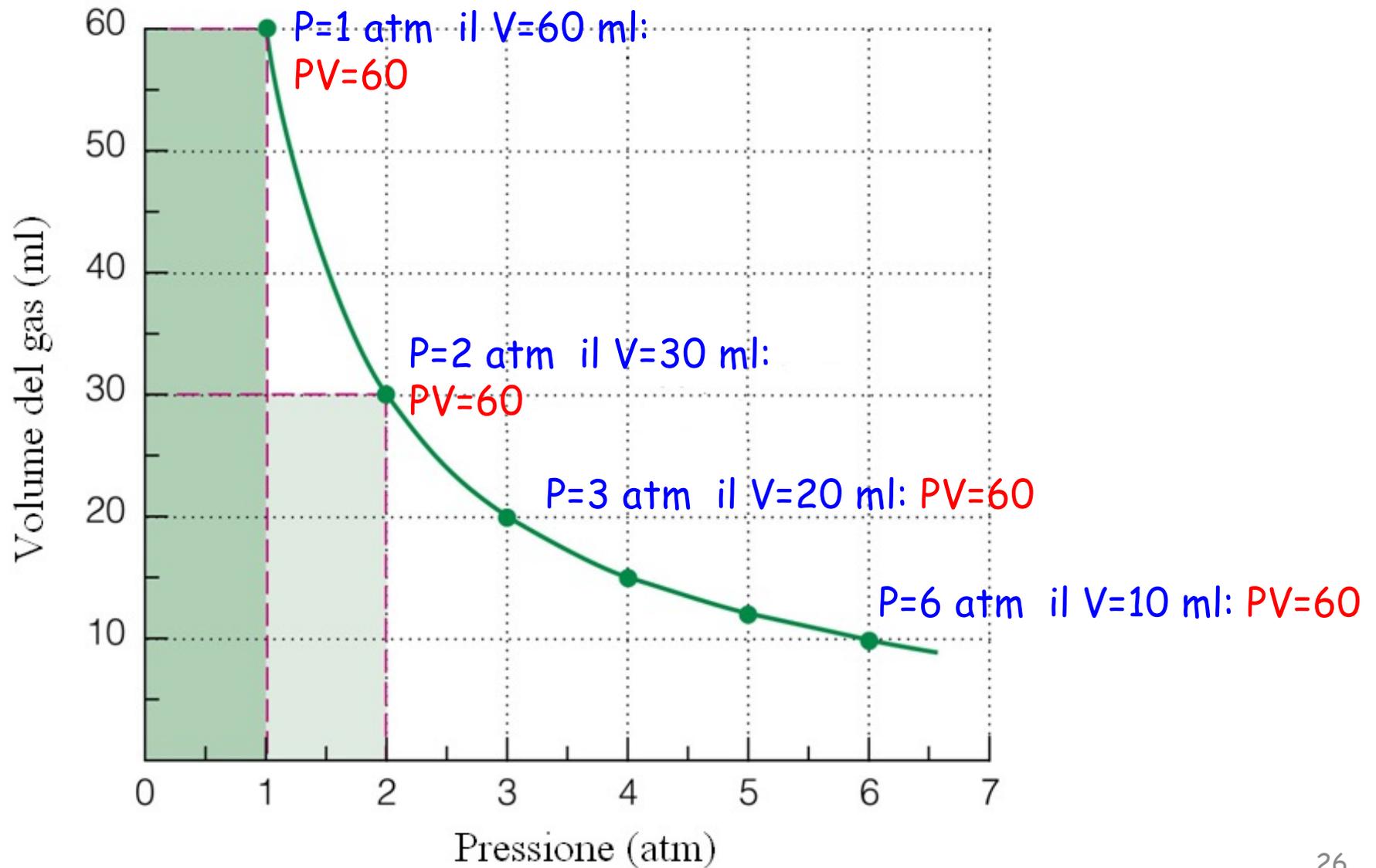
Un grafico di $1/V$ di aria nella siringa in funzione della pressione corrispondente alla massa di Pb produce un andamento lineare.



Per una data quantità di gas ad una temperatura fissata, il volume del gas diminuisce se aumenta la pressione. Alternativamente, se si diminuisce la pressione allora aumenta il volume del gas.

La legge di Boyle esprime il fatto che per una data massa n di gas, ad una data temperatura, il prodotto della pressione per il volume è una costante.

$$PV = k$$



Questo significa che se il prodotto pressione-volume è noto a certe condizioni (P_1 e V_1), è noto anche a tutte le altre condizioni (P_2 e V_2). Ovvero per ogni insieme di condizioni il prodotto PV è costante:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{per } N \text{ e } T \text{ costanti}$$

Questa forma della legge di Boyle è utile quando vogliamo conoscere, ad esempio, cosa accade al V di una data quantità di gas quando cambia la sua pressione (a T costante).

Esempio 3

Un campione di N_2 gassoso in un recipiente dal volume di 65 L ha una pressione di 745 mm Hg. Se il campione viene trasferito in un recipiente dal volume di 25 L alla stessa temperatura, qual'è la pressione del gas nel nuovo recipiente?

Soluzione

E' molto utile allestire una tabella delle informazioni di cui si dispone:

Condizioni iniziali	Condizioni finali
$P_1 = 745 \text{ mm Hg}$	$P_2 = ?$
$V_1 = 65 \text{ L}$	$V_2 = 25 \text{ L}$

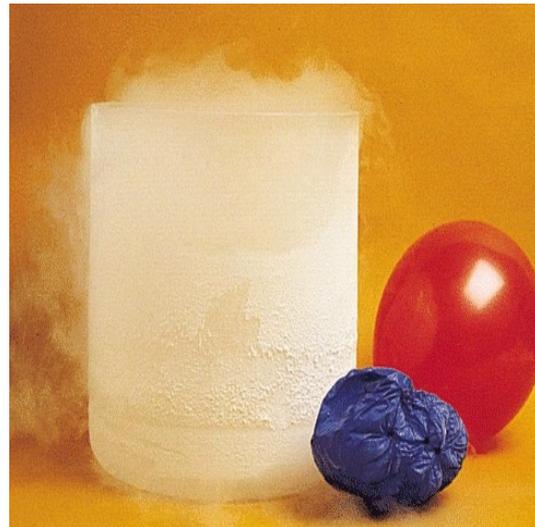
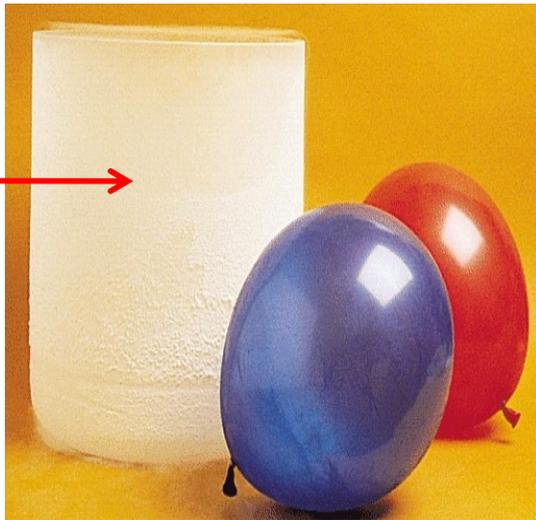
Sappiamo che $P_1 V_1 = P_2 V_2$, quindi:

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{745 \cdot 65}{25} = 1937 \text{ mm Hg}$$

L'effetto della temperatura sul volume dei gas: la legge di Charles (legge delle isobare)

"Il volume di una quantità fissa di gas, mantenuta a pressione costante, decresce al diminuire della temperatura"

N₂ liquido
(-196 °C)

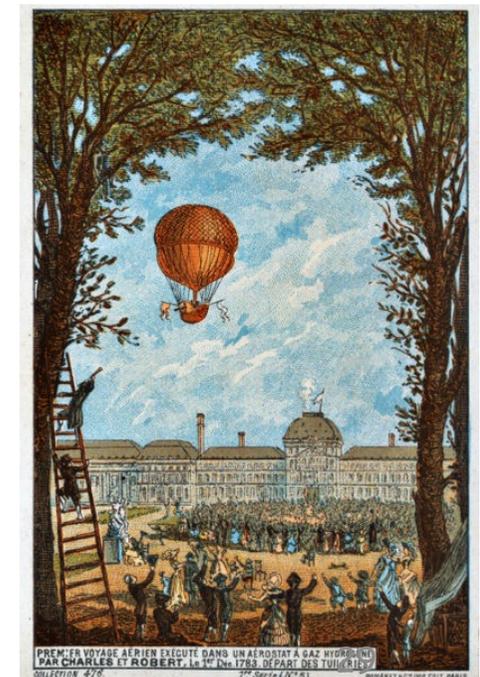


$$V \propto T$$

$$\frac{V}{T} = k \quad \text{per } N \text{ e } P \text{ costanti}$$



Jacques Charles (1746-1823)



La legge di Charles (legge delle isobare)

bottiglia di plastica
riempita di aria a $25^{\circ} C$

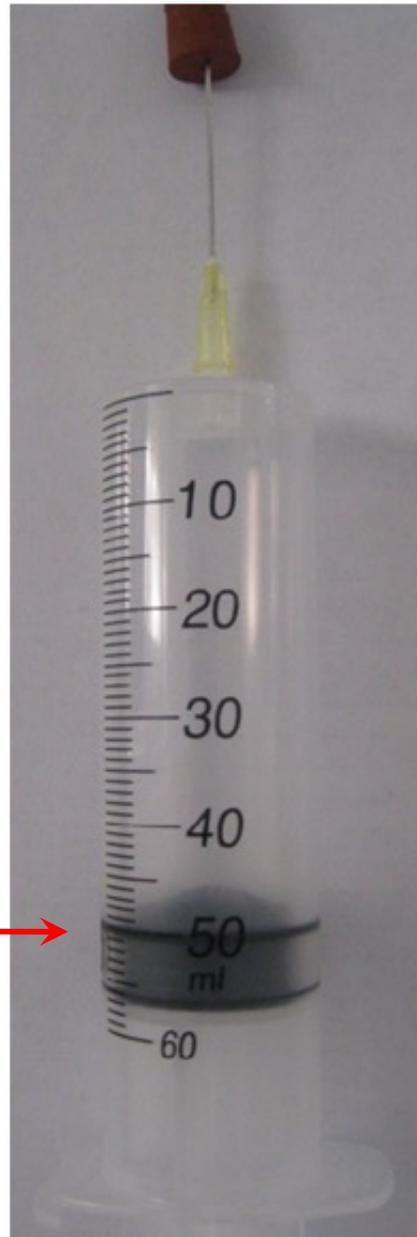


la bottiglia è posta in un
congelatore a $-20^{\circ} C$ per
20 minuti e riportato a $25^{\circ} C$



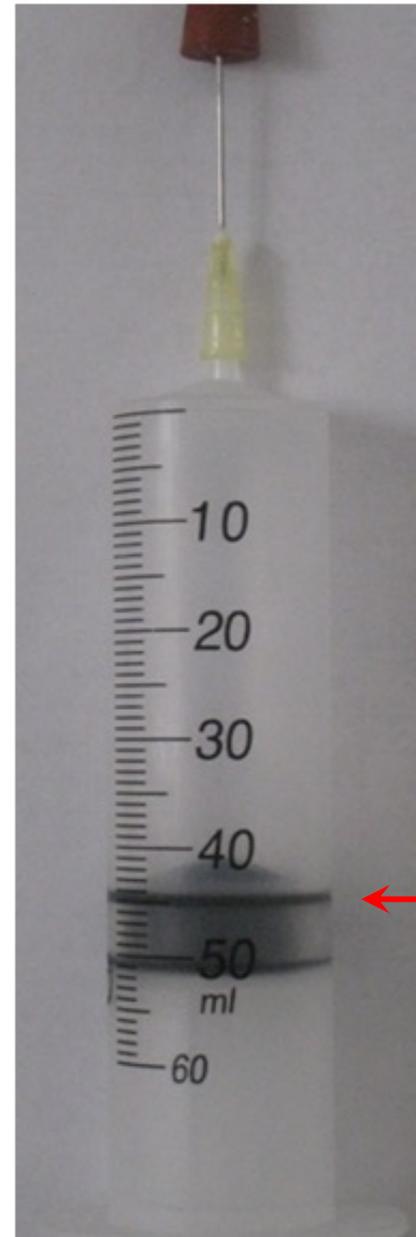
La legge di Charles (legge delle isobare)

siringa riempita di aria a 25°C



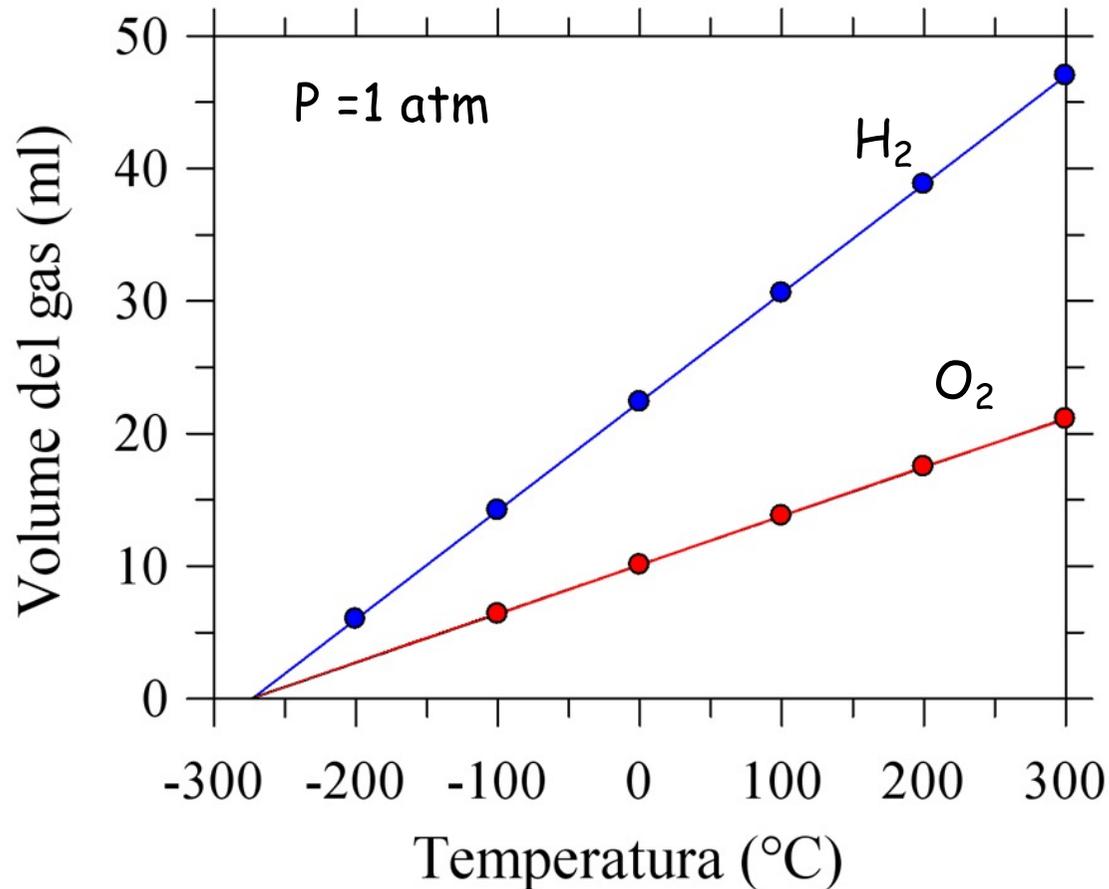
$V = 50\text{ ml}$ →

la siringa è posta in un congelatore a -20°C per 20 minuti e riportato a 25°C



← $V = 44.5\text{ ml}$

La legge di Charles afferma che se una data quantità di gas viene mantenuta a pressione costante, il suo volume è direttamente proporzionale alla temperatura (Kelvin o assoluta)

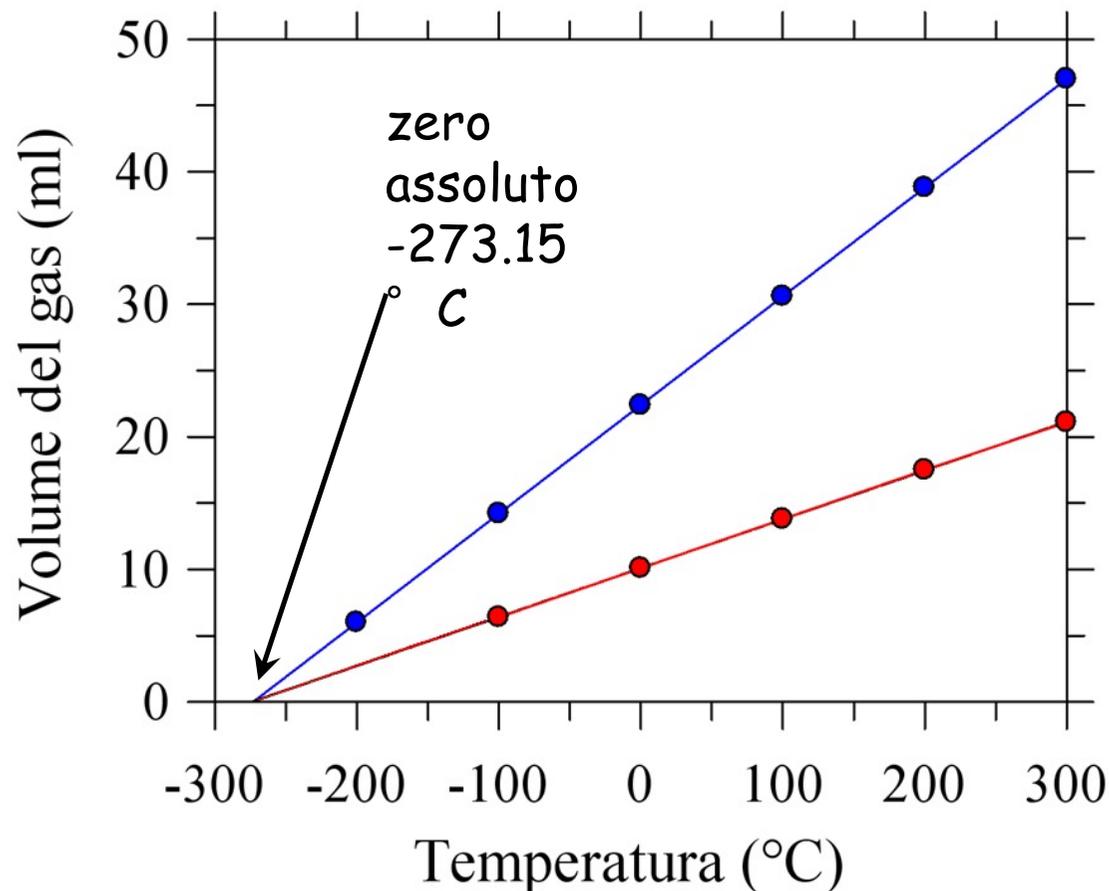


Questo ci porta a concludere, per esempio, che il V di un gas raddoppia quando la T raddoppia. Se, cioè, conosciamo il volume e la temperatura di un campione gassoso (V_1 e T_1), possiamo trovare il nuovo volume V_2 alla nuova temperatura T_2 dall'equazione:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{per N e P costanti}$$

La scala Kelvin di temperatura

- Dato che tutti i grafici della legge di Charles intersecano l'asse delle temperature a -273.15°C , Lord Kelvin propose di usare questo valore come **zero di una scala assoluta di temperature**: la scala Kelvin.
- 0 Kelvin (K) è la temperatura a cui il volume di un gas ideale è nullo, e cessa ogni movimento molecolare.



$$1\text{ K} = 1^{\circ}\text{C}$$

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$$

Esempio 4

Si supponga di avere un campione di CO₂ in una siringa a tenuta stagna. Il volume del gas è di 25 mL a temperatura ambiente (20 ° C). Qual'è il volume finale del gas se si stringe la siringa in mano fino a portarne la temperatura a 37 ° C?

Soluzione

Condizioni iniziali	Condizioni finali
$T_1 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ } ^\circ \text{ K}$	$T_2 = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ } ^\circ \text{ K}$
$V_1 = 25 \text{ mL}$	$V_2 = ?$

Sappiamo che $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ quindi:

$$V_2 = \frac{T_2 V_1}{T_1} = \frac{310.15 \cdot 25}{293.15} = 26.5 \text{ mL}$$

L'effetto della temperatura sulla pressione dei gas: la legge di Gay-Lussac (legge delle isocore)

“ La pressione di una quantità fissa di gas, mantenuta a volume costante, decresce al diminuire della temperatura”

$$P \propto T$$

$$\frac{P}{T} = k \quad \text{per } N \text{ e } V \text{ costanti}$$



Joseph Louis Gay-Lussac
(1778 - 1850)

Per esempio, se la T di un gas raddoppia anche la pressione esercitata dal gas raddoppia.

Se, cioè, conosciamo la pressione e la temperatura di un campione gassoso (P_1 e T_1), possiamo trovare la nuova pressione P_2 alla nuova temperatura T_2 dall'equazione:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{per } N \text{ e } V \text{ costanti}$$

Prima legge di Gay-Lussac Isobara

La prima legge di Gay-Lussac, nota anche come **legge di Charles** e legge di Volta Gay-Lussac, afferma che in condizioni di pressione costante[1] il volume di un gas aumenta linearmente con la temperatura.

La legge prende il nome dal chimico-fisico francese Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), che la formulò nel 1802. Il nome di legge di Charles deriva invece dallo scienziato francese Jacques Charles che scoprì la legge una quindicina d'anni prima, senza tuttavia pubblicare i risultati delle sue ricerche. Nel 1791 il fisico italiano Alessandro Volta compì analoghe ricerche sulla dilatazione dei gas anticipando i risultati di Gay-Lussac. Per questo la legge sull'espansione dei gas è anche detta legge di Volta Gay-Lussac.

Seconda legge di Gay-Lussac Isocora

La seconda legge di Gay-Lussac afferma che in condizioni di volume costante la pressione di un gas aumenta linearmente con la temperatura.

Questa legge prende il nome dal chimico-fisico francese Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), che la formulò nel 1802.

Legge di Boyle o Legge isoterma

In termodinamica una trasformazione isoterma (o semplicemente isoterma) è una variazione dello stato di un sistema fisico durante la quale la temperatura rimane costante.

La trasformazione isoterma di un gas perfetto è descritta dalla legge di Boyle che, in un diagramma pressione-volume, è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera.

Equazione di stato dei gas ideali: $P V = n R T$

Legge di Avogadro

$$V/n=k$$

T e P cost.

Legge di Boyle

$$PV=k$$

T ed n cost.

Legge di Charles

$$V/T=k$$

P ed n cost.

Legge di Gay-Lussac

$$P/T=k$$

V ed n cost

Gli esperimenti di Avogadro, Boyle, Charles e Gay-Lussac suggeriscono che 4 variabili sono sufficienti a descrivere completamente il comportamento di un gas all'equilibrio:

- la pressione P
- il volume V
- il numero di atomi o molecole N
- la temperatura assoluta

Combinando queste 4 leggi si ottiene l'equazione di stato dei gas

$$P V = N k T$$

Quanto vale la costante k?

La costante k è una costante fondamentale della natura ed è chiamata **costante di Boltzmann** ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

$$P V = N k_B T$$

Questa equazione descrive esaurientemente il comportamento di **N particelle di gas** nelle condizioni vigenti di T , V e P .

dato che $n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = n \cdot N_A$

$$P V = n N_A k_B T = n R T$$

dove $R = N_A k_B$

Questa equazione è detta **equazione di stato dei gas** e la costante **R** è detta **costante universale dei gas**.

L'equazione di stato dei gas descrive completamente ogni possibile stato accessibile al gas

$$P V = n R T$$

- per P e T costanti $V = n k$ dove $k = R T / P$ (L. di Avogadro)
- per T costante $P V = k$ dove $k = n R T$ (L. di Boyle)
- per P costante $V = k T$ dove $k = n R / P$ (L. di Charles)
- per V costante $P = k T$ dove $k = n R / V$ (L. di Gay-Lussac)

L'equazione di stato dei gas

$$P V = n R T$$

Il valore numerico della costante universale dei gas R dipende criticamente dalle unità di pressione, volume e temperatura:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (P \text{ in Pa, } V \text{ in m}^3, T \text{ in K})$$

$$R = 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (P \text{ in atm, } V \text{ in L, } T \text{ in K})$$

$$R = 62.36 \text{ torr L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (P \text{ in torr, } V \text{ in L, } T \text{ in K})$$

R rappresenta il lavoro che 1 mole di gas compie quando si espande alla pressione P costante di 1 atmosfera in seguito all'aumento di temperatura pari a 1 Kelvin.

Questa bottiglia di plastica dal volume di 500 ml è stata chiusa a 2000 m di altitudine dove la pressione atmosferica è di 595 mmHg e la temperatura di 0 ° C. Essa è stata poi portata a livello del mare dove la pressione atmosferica è di 760 mmHg e la temperatura di 20 ° C. Cosa è successo alla bottiglia?



- il numero di moli di aria rimane costante ($n = k$) nel passaggio di quota (la bottiglia è sigillata)
- a 1600 m: $P_1 V_1 = n R T_1$
- al livello del mare: $P_2 V_2 = n R T_2$
- dato che $n = k$

$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{P_2 V_2}{R T_2} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1} V_1 = \frac{595}{760} \frac{(273.15 + 20)}{273.15} 500 = 420 \text{ mL}$$

La pressione dell'aria ha schiacciato la bottiglia!

Esempio 5

Un gas occupa 0.8 L a -23.00°C e 300.0 torr. Quale volume occuperà a 227.0°C e 600.0 torr di pressione?

Soluzione

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_2 V_2}{RT_2} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1} V_1 = \frac{300}{600} \frac{(273.15 + 227.0)}{(273.15 - 23.0)} 0.8 = 0.79 \text{ L}$$

Legge di Dalton

La **pressione totale** esercitata da una **miscela di gas ideali** è uguale alla **somma delle pressioni parziali** che sarebbero esercitate dai gas se fossero presenti da soli in un eguale volume.

La **pressione parziale** P_i di un componente di una miscela di gas è la pressione che questo avrebbe qualora occupasse, da solo, il volume a disposizione dell'intera miscela. La pressione P di una miscela di n gas può essere definita come la somma:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

le pressioni parziali devono essere espresse nelle stesse unità



1766-1844

Ogni gas nella miscela agisce come se l'altro gas non fosse presente e pertanto le pressioni di ciascun gas possono essere semplicemente sommate. Si presume che i gas non reagiscano od interagiscano mediante forze intermolecolari l'uno con l'altro.

Legge di Dalton

Per una miscela di gas, la pressione totale è data dalla somma delle pressioni parziali di ogni gas.

$$P_{\text{tot}} = \sum_1^N p_i$$

$$P_{\text{tot}} = P_a + P_b; \quad P_a = P_{\text{tot}} \times n_a/n = P_{\text{tot}} \times X_a$$

La pressione parziale di un gas è quella pressione che il gas eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume a disposizione.

X_a = frazione molare = Moli_a / Moli totali

I recipienti hanno un volume di 5 L e la temperatura è di 20 ° C

$$P_{H_2} = n_{H_2} R T / V$$

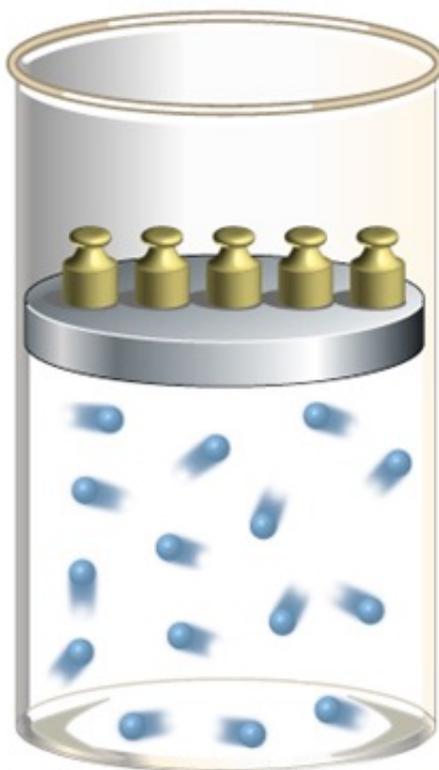
$$= 2.9 \text{ atm}$$



$$n_{H_2} = 0.6 \text{ moli}$$

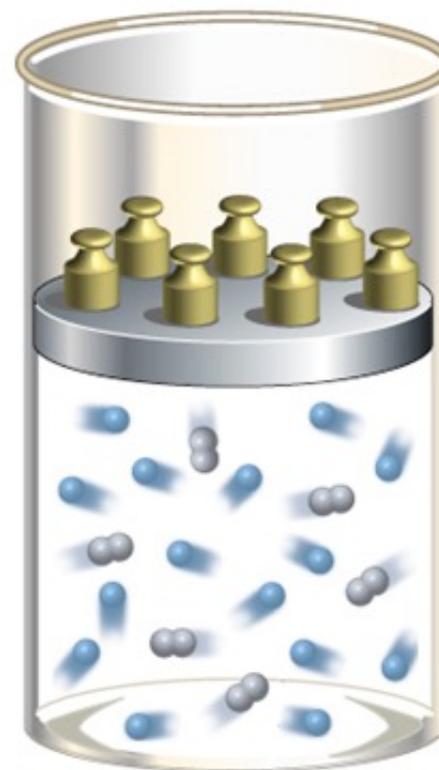
$$P_{He} = n_{He} R T / V$$

$$= 7.2 \text{ atm}$$



$$n_{He} = 1.5 \text{ moli}$$

$$P_{Totale} = 10.1 \text{ atm}$$



$$\begin{array}{r} 0.6 \text{ moli di } H_2 \\ 1.5 \text{ moli di } He \\ \hline 2.1 \text{ moli di gas} \end{array}$$

Composizione dell'aria secca a livello del mare

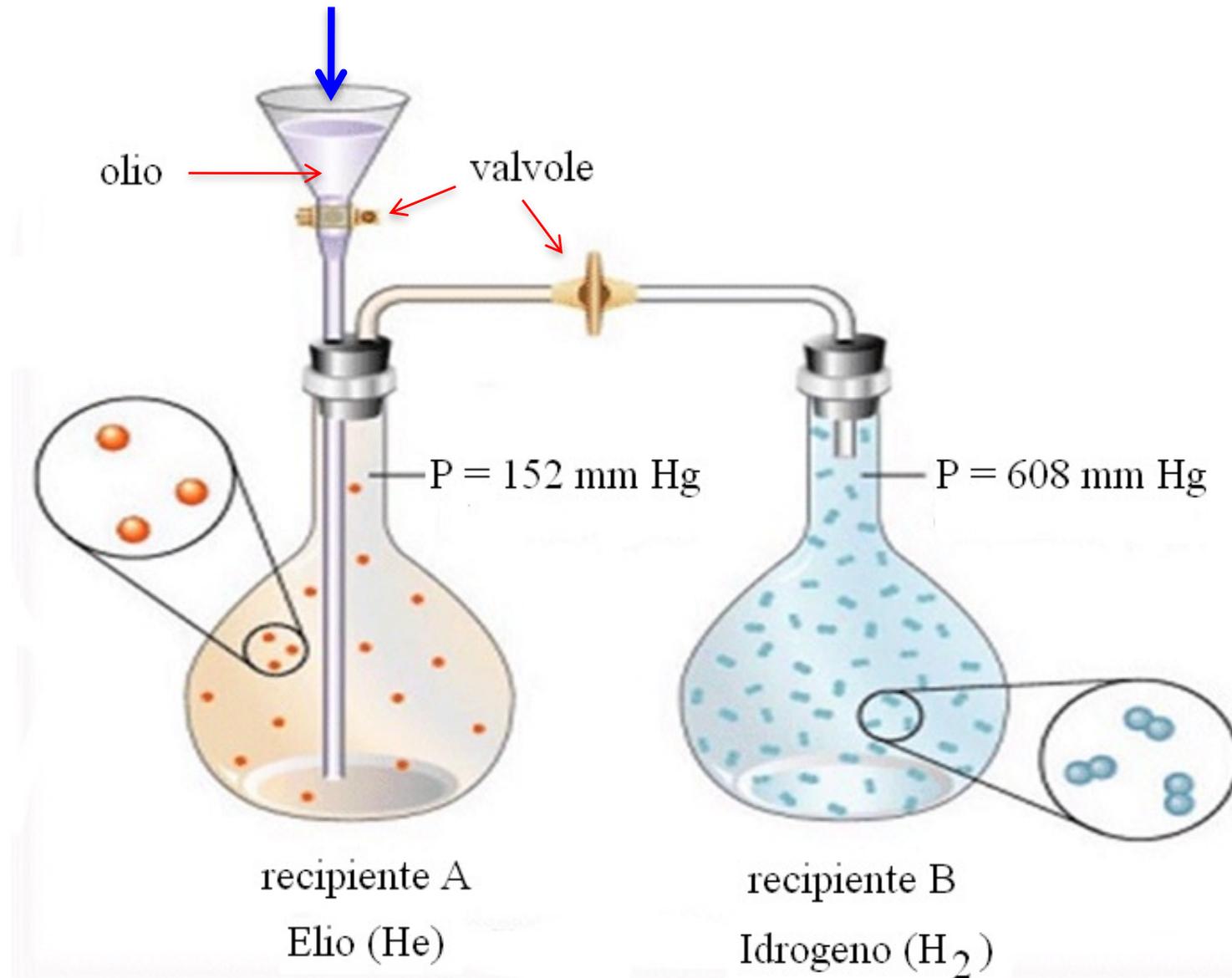
Gas	%V	Gas	%V
azoto (N ₂)	78.084	Cripton (Kr)	0.0001
ossigeno (O ₂)	20.948	monossido di carbonio (CO)	0.00001
argon (Ar)	0.934	xenon (Xe)	0.00008
anidride carbonica (CO ₂)	0.033	Ozono (O ₃)	0.00002
neon (Ne)	0.00182	ammoniaca (NH ₃)	0.00001
idrogeno (H ₂)	0.0010	diossido di azoto (NO ₂)	0.000001
elio (He)	0.00052	diossido di zolfo (SO ₂)	0.0000002
metano (CH ₄)	0.0002		

pressione parziale dell'N₂ = 760 x 0.78 = 593.4 mm Hg = 0.78 atm

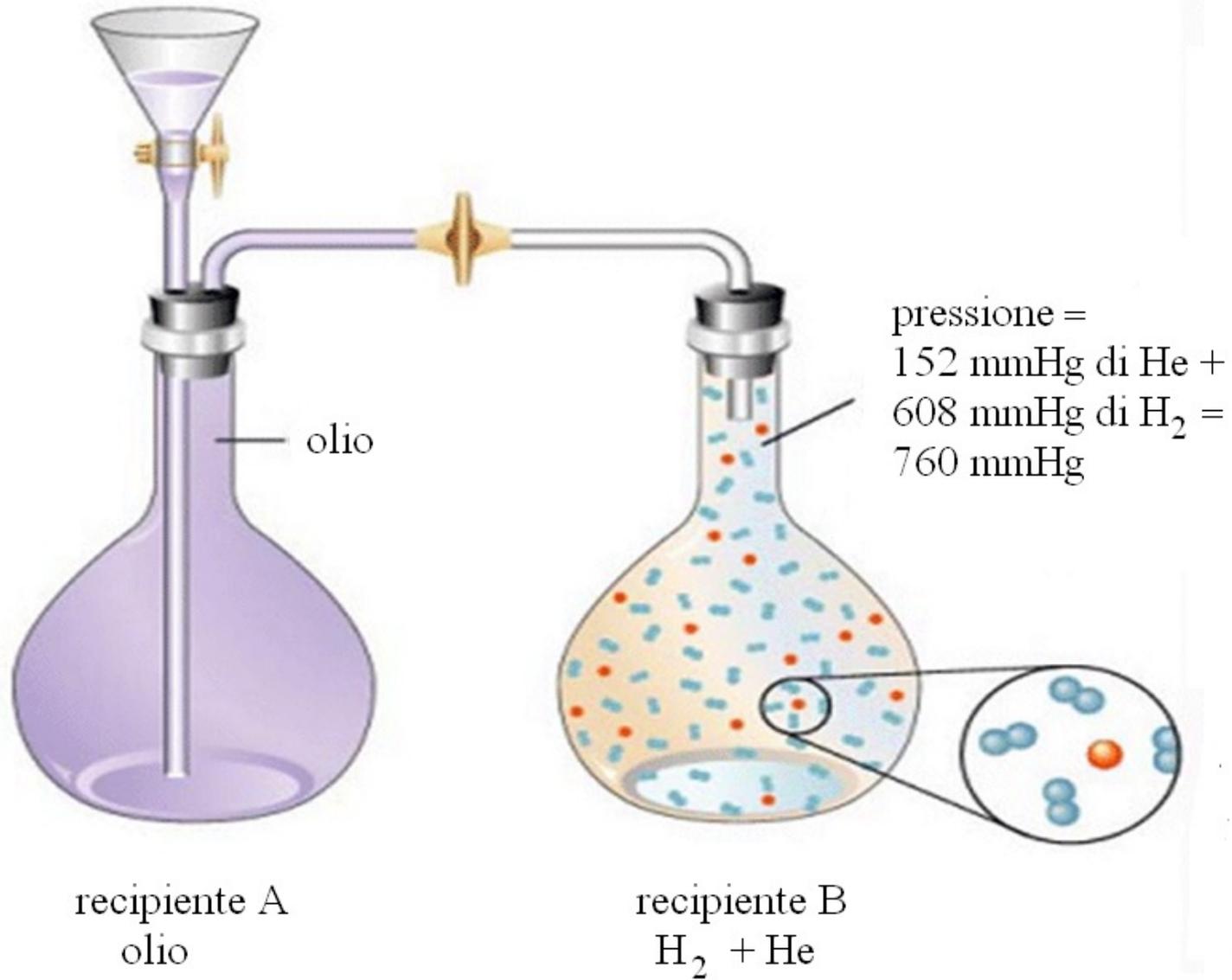
pressione parziale dell'O₂ = 760 x 0.21 = 159.6 mm Hg = 0.21 atm

Dimostrazione della legge di Dalton

si aggiunge olio fino a riempire il recipiente



dopo il mescolamento



Esempio 6

Se la pressione totale di una miscela di ossigeno e azoto è 820 mmHg, qual'è la pressione parziale dell'azoto se la pressione parziale dell'ossigeno è 580 mmHg?

Soluzione

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{azoto}} + P_{\text{ossigeno}} \rightarrow P_{\text{azoto}} = P_{\text{totale}} - P_{\text{ossigeno}}$$

$$P_{\text{azoto}} = 820 - 580 = 280 \text{ mmHg}$$

Esempio 7

Un recipiente dal volume di 20 litri contiene 3 moli di N_2 , 5 moli di O_2 e 2 moli di CO_2 . Quale pressione esercita la miscela gassosa se la temperatura è di 30°C ?

Soluzione

$$P_{\text{N}_2} = 3 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 30) / 20 = 3.73 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 30) / 20 = 6.21 \text{ atm}$$

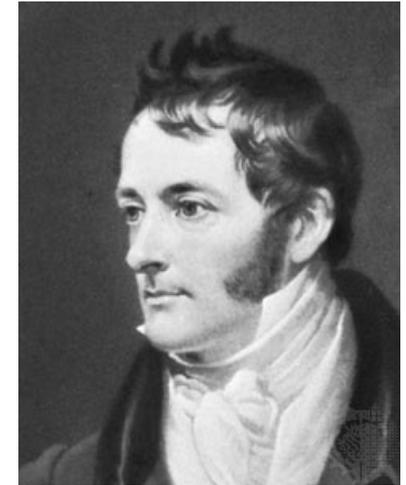
$$P_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 30) / 20 = 2.48 \text{ atm}$$

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} = 3.73 + 6.21 + 2.48 = 12.42 \text{ atm}$$

La legge di Henry e la solubilità dei gas nei liquidi

formulata da W. Henry nel 1803, regola la solubilità dei gas nei liquidi:

un gas che esercita una pressione sulla superficie di un liquido, passa in soluzione finché avrà raggiunto in quel liquido la stessa pressione che esercita su di esso.



1775-1836

$$c = k \times P \quad \text{a } T \text{ costante}$$

dove P è la pressione parziale del gas, c è la sua concentrazione nel liquido e k è una costante tipica di ciascun gas. Ad esempio in acqua a 298 K:

$$O_2 : k = 2.30 \times 10^{-5} \text{ mol/atm}$$

$$CO_2 : k = 6.09 \times 10^{-4} \text{ mol/atm}$$

$$H_2 : k = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol/atm}$$

si noti che il valore del coefficiente k varia al variare del solvente e della temperatura. Un aumento di temperatura, aumenta l'energia cinetica del gas e causa una diminuzione di solubilità allontanando delle molecole gassose dalla fase liquida.

La legge di Boyle e di Henry e la patologia

La malattia da decompressione è una patologia da decompressione derivante dalla formazione di bolle all'interno del circolo ematico o dei tessuti e provocata dalla mancata eliminazione di gas inerti (N_2) in seguito ad un'immersione subacquea oppure all'esposizione a pressioni elevate. La malattia da decompressione può verificarsi anche in seguito alla rapida perdita di pressione nella cabina di un velivolo.



Il fenomeno di decompressione, se avviene velocemente (a causa di una repentina diminuzione della pressione esterna del gas), si dice tumultuosa perché provoca la formazione di numerosissime bolle, così come succede quando stappiamo uno spumante.

Un aspetto fondamentale sta nel fatto che ogni gas entra in soluzione o si libera indipendentemente da ciò che fanno gli altri gas presenti.

Gas perfetti vs. gas reali

Le particelle di un gas perfetto non hanno volume proprio.

La materia, però, occupa uno spazio fisico. In realtà, data la natura atomica o molecolare delle particelle gassose, il loro volume può essere considerato trascurabile rispetto al volume complessivo. Tale approssimazione diventa meno efficace al diminuire del volume del gas.

Le particelle si muovono con un moto uniforme e casuale

Si tratta di un'assunzione realistica: la tendenza dei gas ad occupare tutto il volume a disposizione in maniera omogenea ne è una prova.

Le interazioni tra le particelle e tra queste e le pareti del recipiente sono nulle.

Le interazioni tra le particelle sono piccole ma non nulle come dimostra, ad esempio, la transizione alla fase liquida di **tutti** i gas. Gli urti delle particelle con le pareti del recipiente sono avvertiti macroscopicamente come la **pressione** che il gas esercita sul contenitore

I gas reali si comportano idealmente soltanto a basse pressioni ed alte temperature

1 atomo di He: $r = 31 \text{ pm} = 3.1 \times 10^{-11} \text{ m}$

1 atomo di He: $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 1.25 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3 = 1.25 \times 10^{-28} \text{ L}$

1 mole di He $V_{\text{He}} = \frac{4}{3} \pi r^3 N_A = 7.5 \times 10^{-5} \text{ L}$

A 0° C e 1 atm 1 mole di He occupa $V = nRT / P = 1 \times 0.08206 \times 273.15 / 1 = 22.41 \text{ L}$

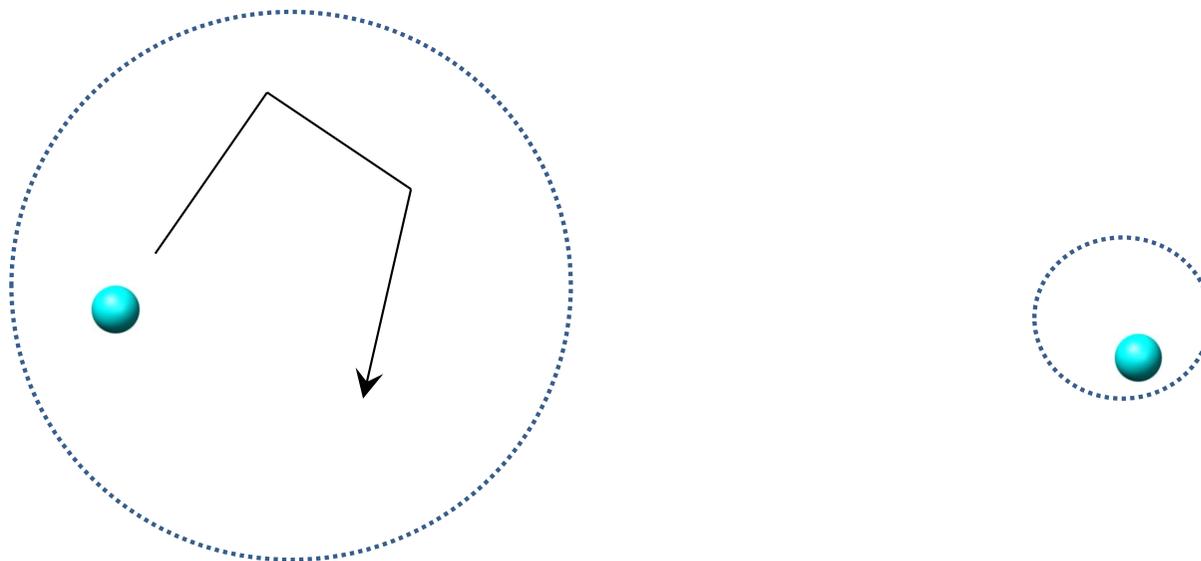
% del V occupato dal gas: $7.5 \times 10^{-5} \times 100 / 22.41 = 3.3 \times 10^{-4} \%$

Ogni atomo di He ha a disposizione un volume pari ad una sfera di raggio pari a 2000 pm (una lenticchia in un pallone da pallacanestro)

Se il gas è compresso a 1000 atm il $V = 0.02241 \text{ L}$

% del V occupato dal gas: $7.5 \times 10^{-5} \times 100 / 0.02241 = 0.33 \%$

Ogni atomo di He ha a disposizione un volume pari ad una sfera di raggio pari a 200 pm (una lenticchia in una pallina da golf)



Il volume delle particelle gassose

- Se $P V = n R T$, per $T = 0$, l'unica soluzione ad una qualsiasi pressione è data da $V = 0$.
Un gas dovrebbe "sparire" allo zero assoluto.
- L'influenza della **dimensione finita** delle molecole **riduce il volume effettivo** a disposizione del gas di un termine b (covolume) che è in relazione con il **volume effettivamente occupato** dalle molecole

$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - n b$$

Interazioni tra le particelle

- Poiché le interazioni esistono, la pressione di un gas reale a parità di condizioni è più bassa di quella di un gas ideale: nell'unità di tempo si ha un minor numero di urti contro le pareti per unità di superficie
- La forza esercitata sulle molecole, che urtano le pareti del recipiente, da parte delle altre molecole del gas, è tanto maggiore quanto più le molecole sono vicine e perciò quanto minore è il volume occupato dal gas; inoltre il numero di molecole che urtano contro le pareti del recipiente è inversamente proporzionale al volume del gas

$$P_{\text{ideale}} = P_{\text{reale}} + \frac{a}{V^2} n^2$$

volume occupato da un gas reale > volume occupato da un gas ideale

$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - n b$$

pressione di un gas reale < pressione di un gas ideale

$$P_{\text{ideale}} = P_{\text{reale}} + \frac{a}{V^2} n^2$$

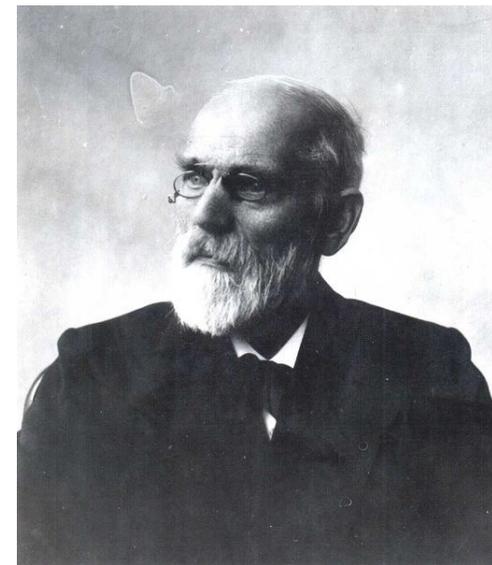
Equazione di stato di van der Waals dei gas reali

$$P_{\text{ideale}} V_{\text{ideale}} = nRT$$

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

L'equazione di stato dei gas reali: l'equazione di van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V^2} n^2 \right) \cdot (V - bn) = nRT$$



Johannes Diderik
van der Waals
1837-1923

gas	a (atm L ² ·mol ⁻²)	b (L·mol ⁻¹)
He	0.034	0.0237
Ar	1.34	0.0322
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
CO ₂	3.59	0.0427
Cl ₂	6.49	0.0562
H ₂ O	5.46	0.0305

$$PV = nRT$$

Per V grande rispetto al
volume della molecola e
per n piccolo, i.e. gas
rarefatto

La teoria cinetica dei gas

Le leggi dei gas forniscono una descrizione macroscopica delle proprietà dei gas (pressione, volume, densità, etc.). La teoria cinetica molecolare fornisce una descrizione a livello atomico o molecolare dei gas.

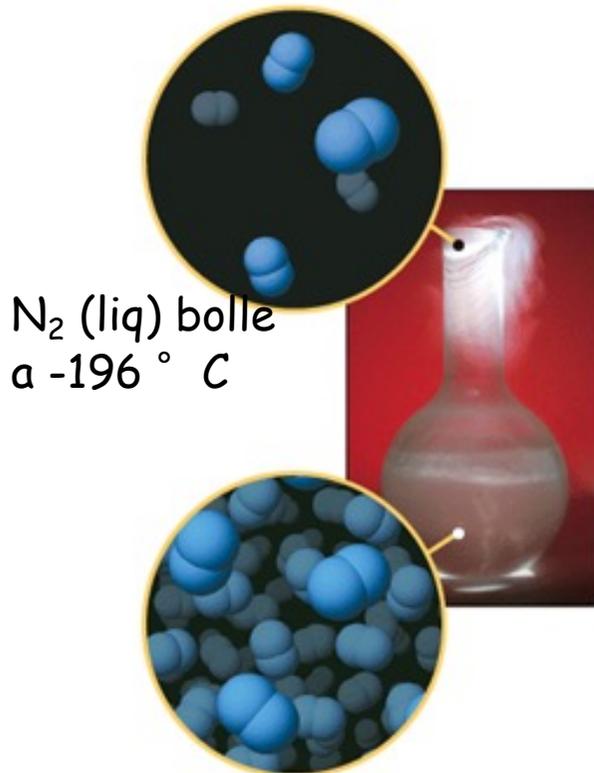


J.C. Maxwell
(1831-1879)



L.E. Boltzmann
(1844-1906)

A) I gas sono costituiti da particelle (atomi o molecole) la cui **distanza reciproca** è molto più grande delle **dimensioni delle particelle** stesse.



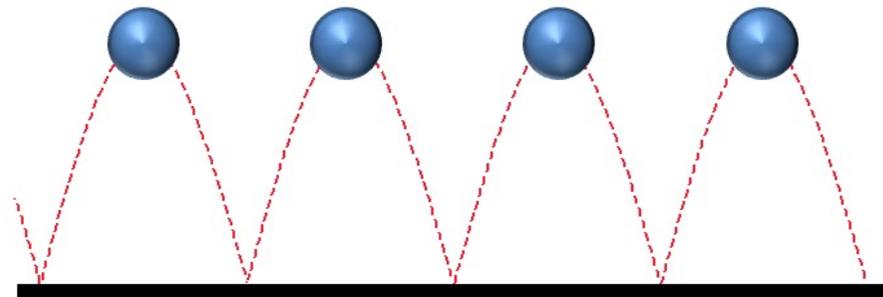
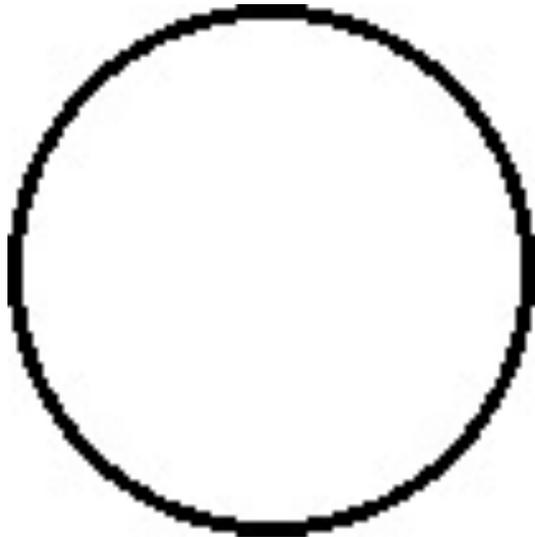
1 g di H_2O a $100^\circ C$ e pressione atmosferica

$$V_{\text{liquido}} = m / \delta = 1.0 \text{ cm}^3$$

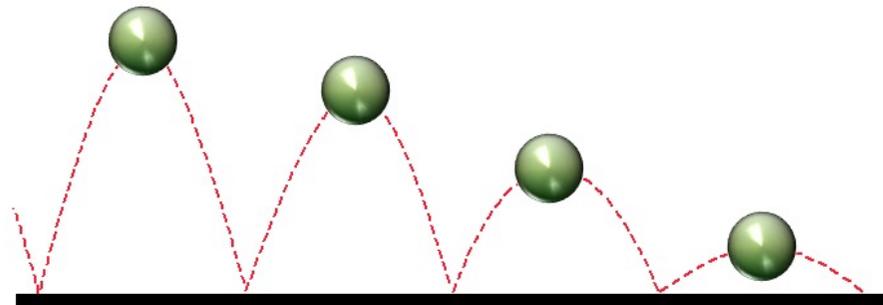
$$V_{\text{vapore}} = nRT/P = 1700 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{vapore}} / V_{\text{liquido}} \sim 1700$$

B) Le particelle di un gas sono in **moto rapido, continuo e casuale**. Muovendosi, esse collidono tra di loro e con le pareti del loro contenitore, ma **senza perdita di energia cinetica**.



urti
elastici

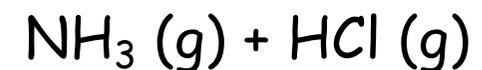
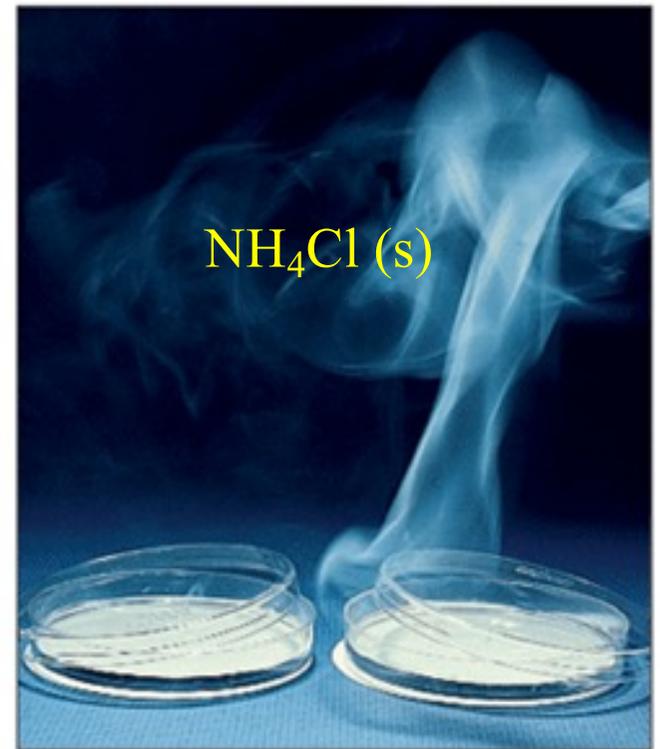
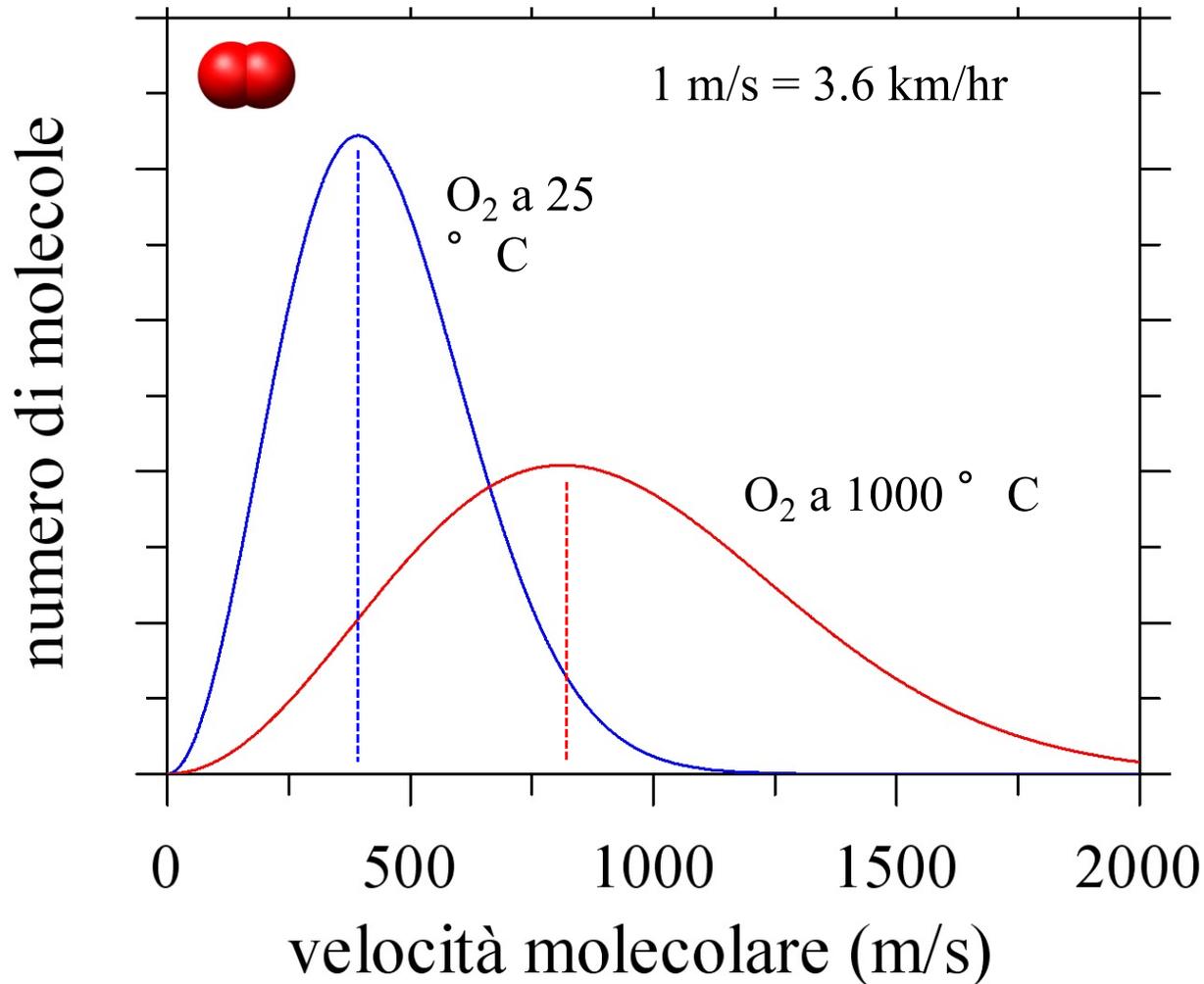


urti
anelastici

C) L'energia cinetica media delle particelle è proporzionale alla temperatura del gas. Tutti i gas, indipendentemente dalla loro massa molecolare, alla stessa temperatura possiedono la stessa energia cinetica media.

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} RT$$

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari



Poiché: $E_k = 1/2 \times m \times v^2$

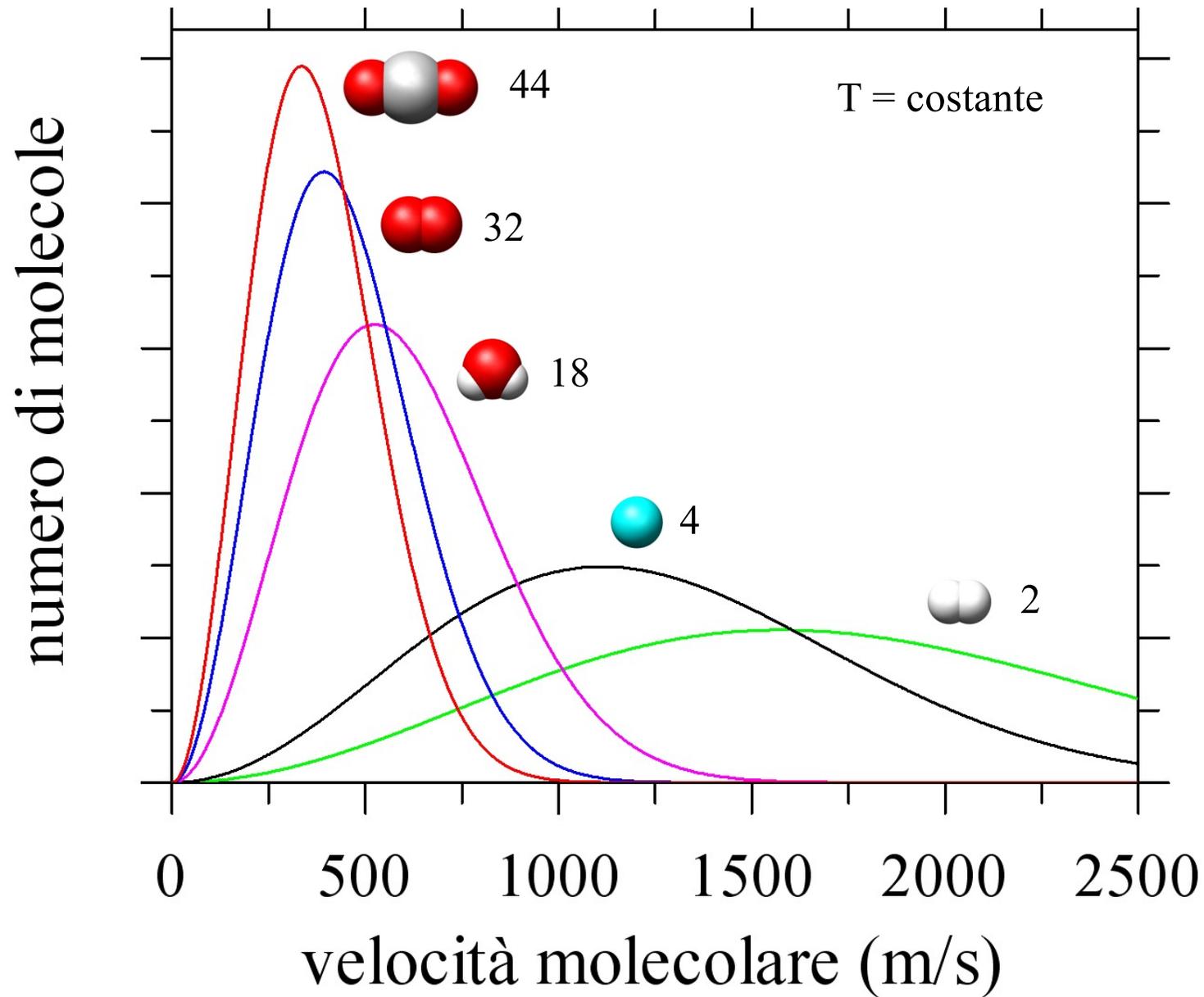
L'energia media di una molecola sarà

$$\bar{E}_k = 1/2 \times m \times \bar{v}^2$$

Se per tutti i gas a parità di temperatura E è identica, massa e velocità avranno un rapporto di proporzionalità inversa.

$\bar{v}^2 =$ energia quadratica media

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari



La teoria cinetica dei gas

L'energia cinetica media di un gas ideale

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} RT$$

e

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} M \bar{v}^2$$

P = pressione (Pa)

V = volume (m³)

T = temperatura assoluta (K)

N = numero di atomi o molecole

M = massa di una molecola (kg)

$\sqrt{\bar{v}^2} = c$ = velocità quadratica media
delle molecole (m/s)

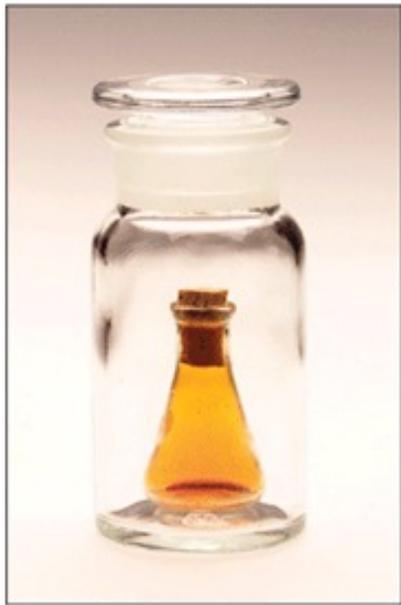
Allora la velocità quadratica media delle molecole

$$c = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

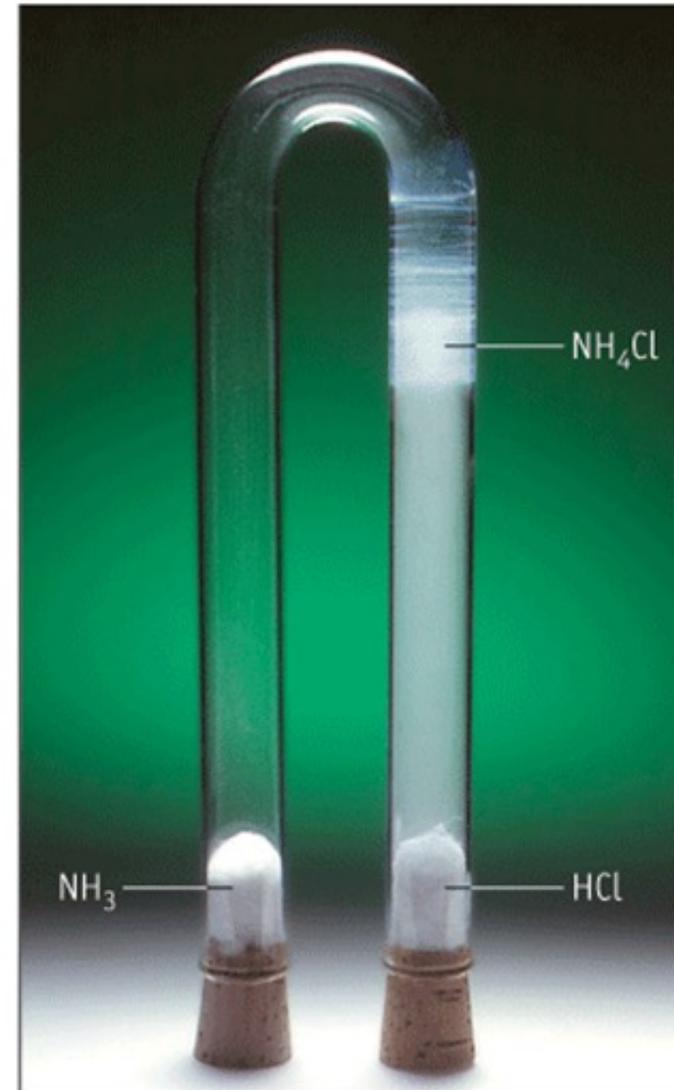
Equazione di Maxwell

Diffusione gassosa

Il mescolamento di molecole di due o più gas dovuto ai movimenti casuali delle molecole viene detto **diffusione gassosa**.

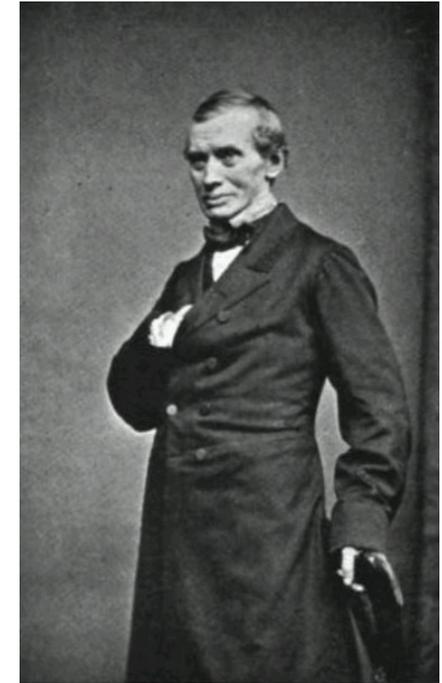
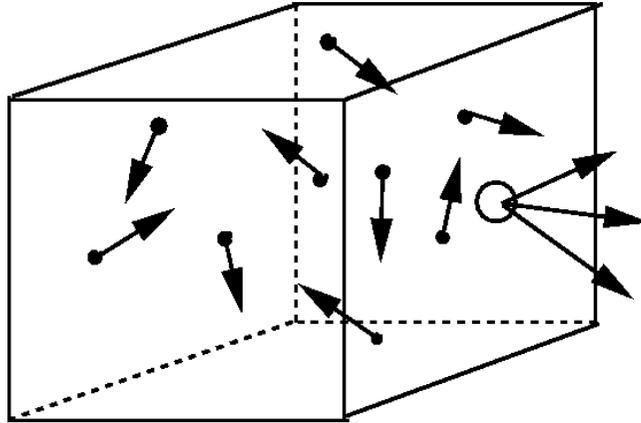


$\text{Br}_2 (g)$



Effusione gassosa: la legge di Graham

Movimento diffusivo di un gas **attraverso una sottile apertura**, da un recipiente all'altro in cui la pressione è molto bassa.

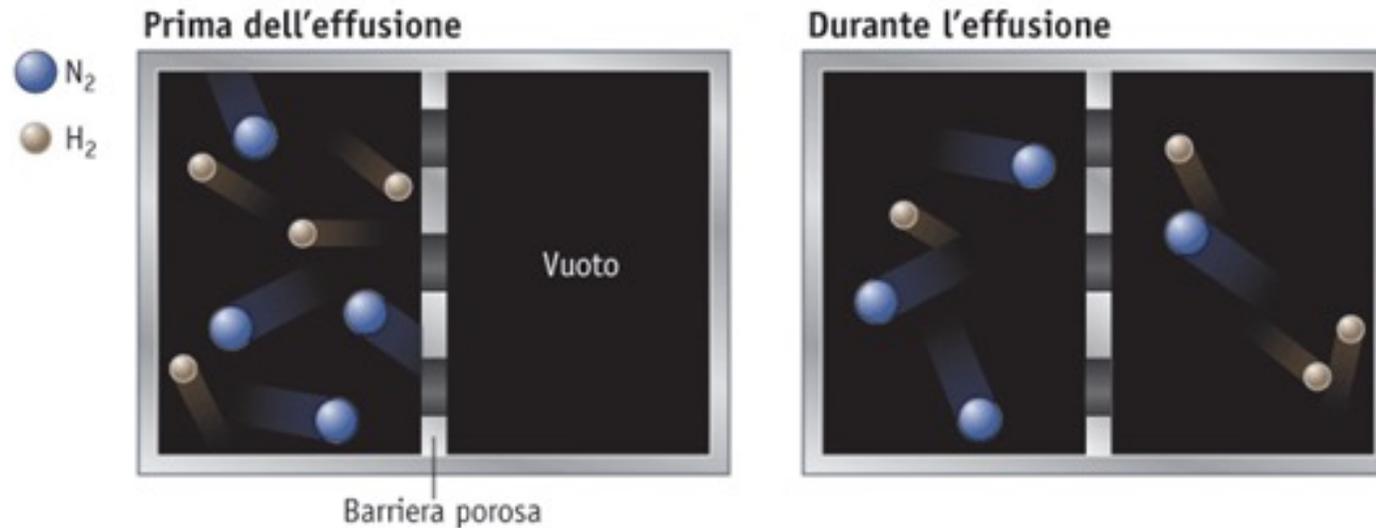


1805-1869

Thomas Graham (scopritore della **dialisi**) studiò l'effusione dei gas e trovò sperimentalmente che le **velocità di effusione di due gas** (la quantità di gas che si muove da un posto all'altro in un dato tempo) **erano inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro masse molari** (nelle stesse condizioni di temperatura e pressione):

$$\frac{\text{velocità di effusione del gas 1}}{\text{velocità di effusione del gas 2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Le molecole di gas H_2 e N_2 effondono attraverso i pori di una barriera porosa. Le molecole di H_2 più leggere con velocità medie maggiori colpiscono la barriera più spesso e la attraversano quindi più rapidamente di quelle di N_2 più pesanti e lente alla stessa temperatura.



$$\frac{v_{H_2}}{v_{N_2}} = \frac{\sqrt{M_{N_2}}}{\sqrt{M_{H_2}}} = \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{2}} = 3.74$$

In accordo con la legge di Graham le molecole di H_2 effondono 3.74 volte più velocemente di quelle di N_2 .

$$v_{H_2} = 3.74 \cdot v_{N_2}$$

Esempio

Se la velocità molecolare del Ne è di 400. m/s, stimate la velocità media del butano (C₄H₁₀) alla stessa temperatura.

Soluzione

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = V_{\text{Ne}} \frac{\sqrt{M_{\text{Ne}}}}{\sqrt{M_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}} = 400 \frac{\sqrt{20.18}}{\sqrt{58.12}} = 235.7 \text{ m/s}$$

Interpretazione molecolare delle leggi dei gas:

A molecular description of Boyle's Law

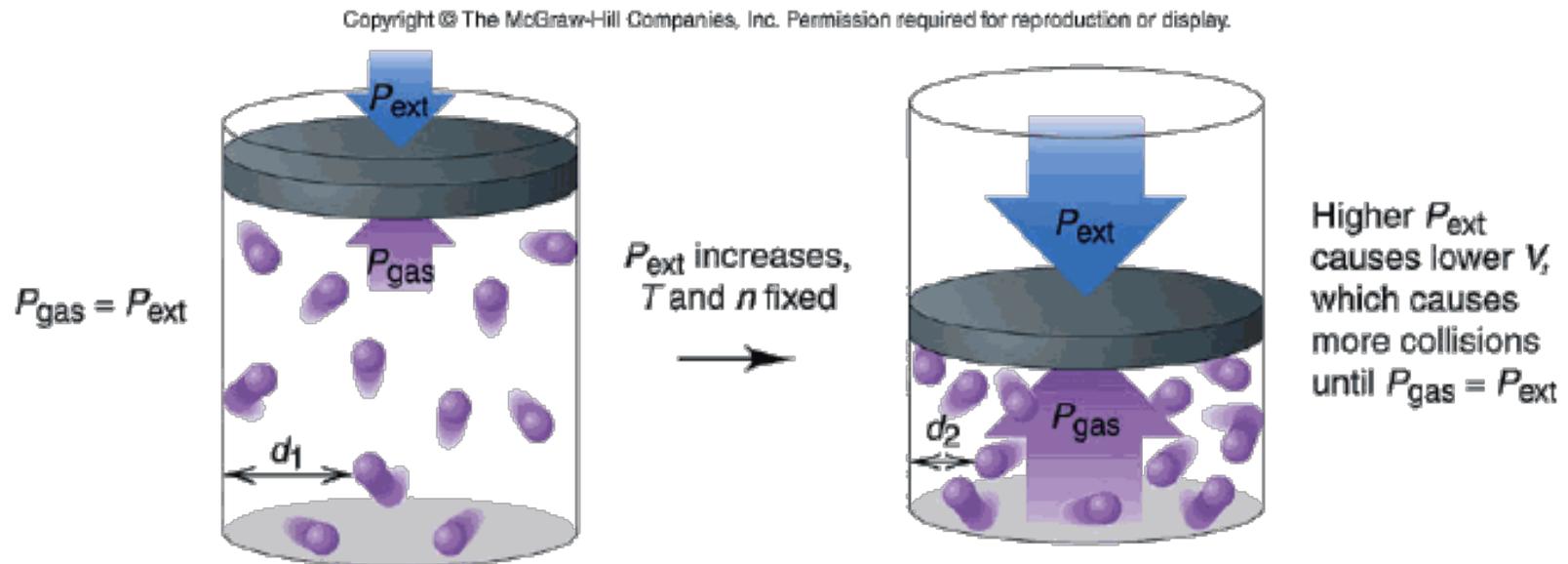


Figure 5.15

A molecular description of Avogadro's Law

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

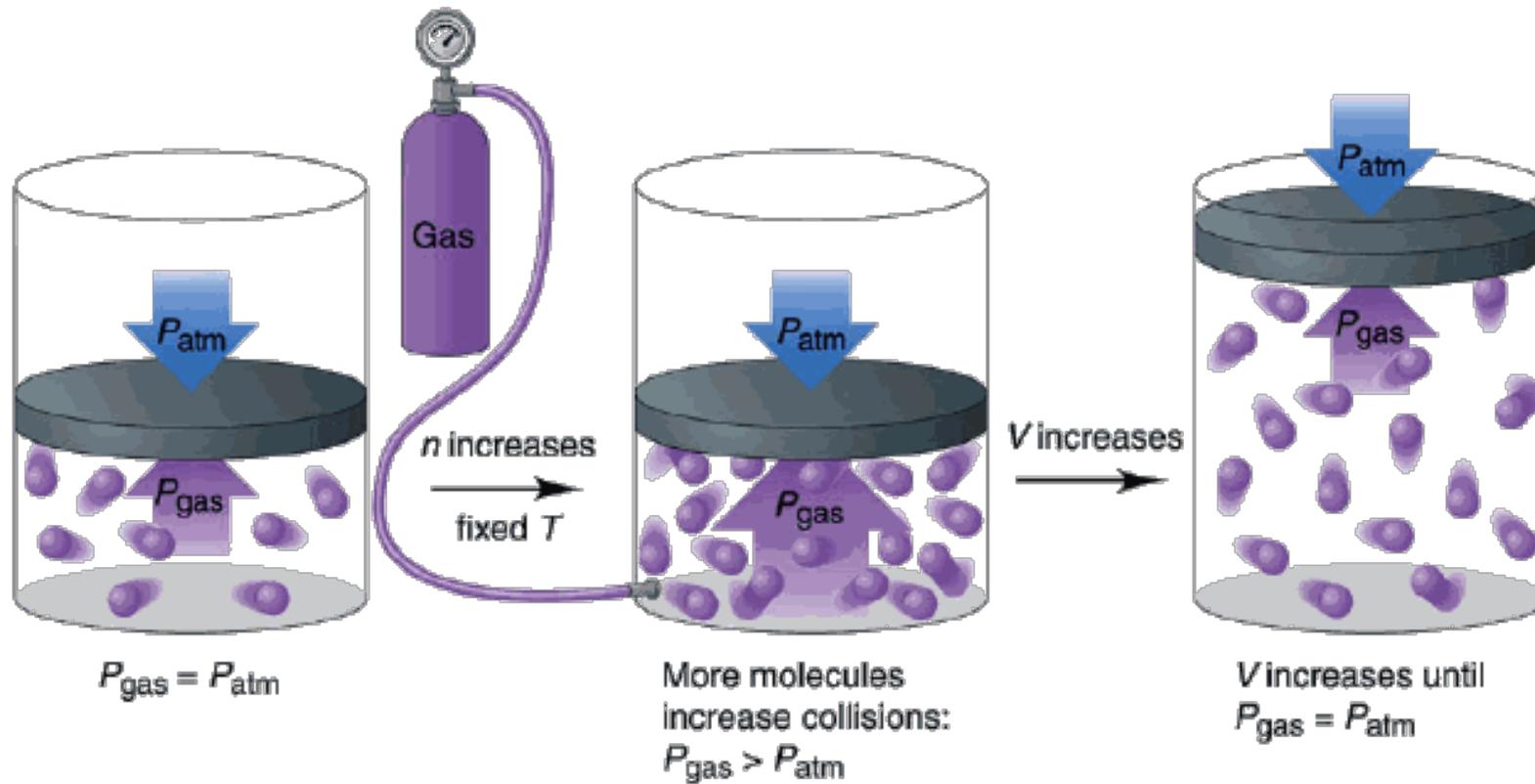


Figure 5.18

A molecular description of Charles's Law

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

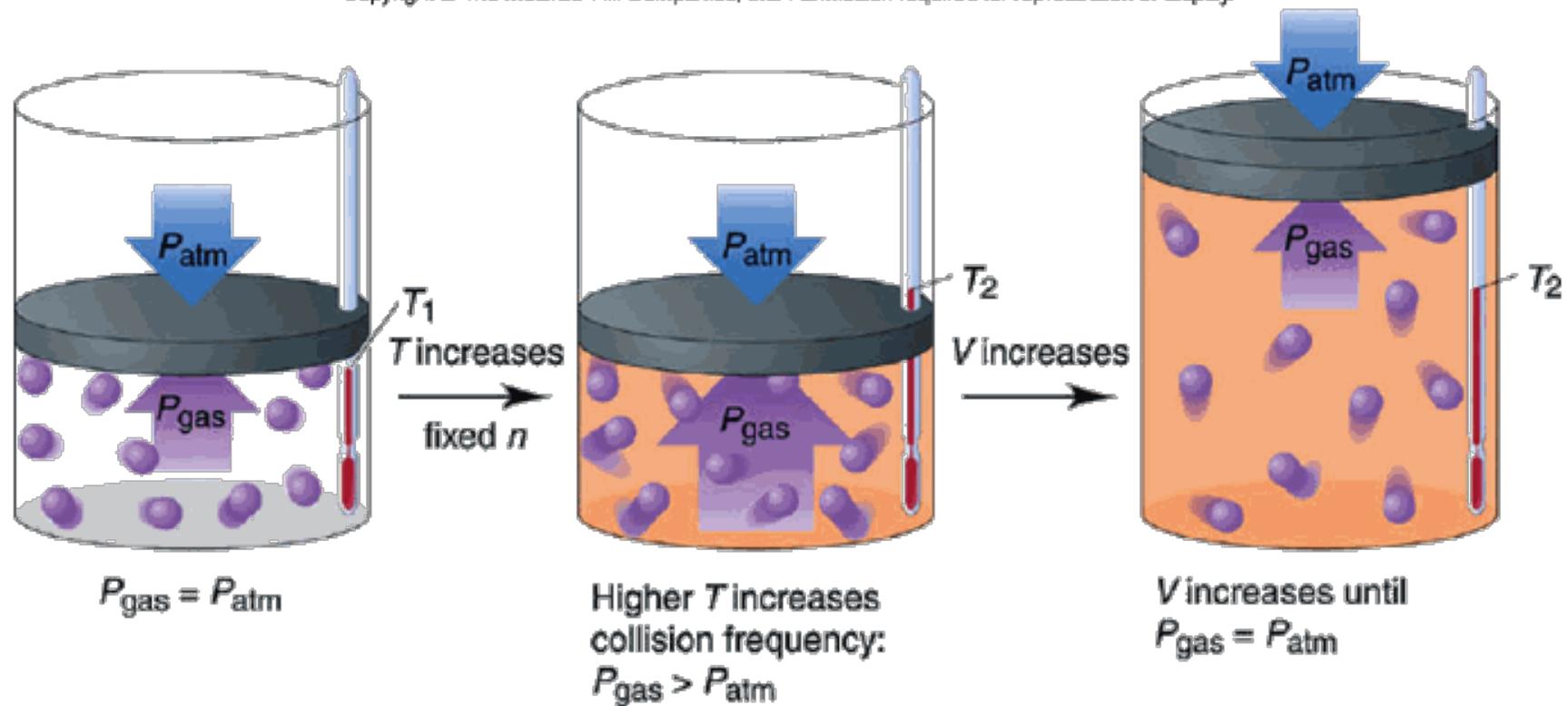


Figure 5.17

A molecular description of Dalton's law of partial pressures

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

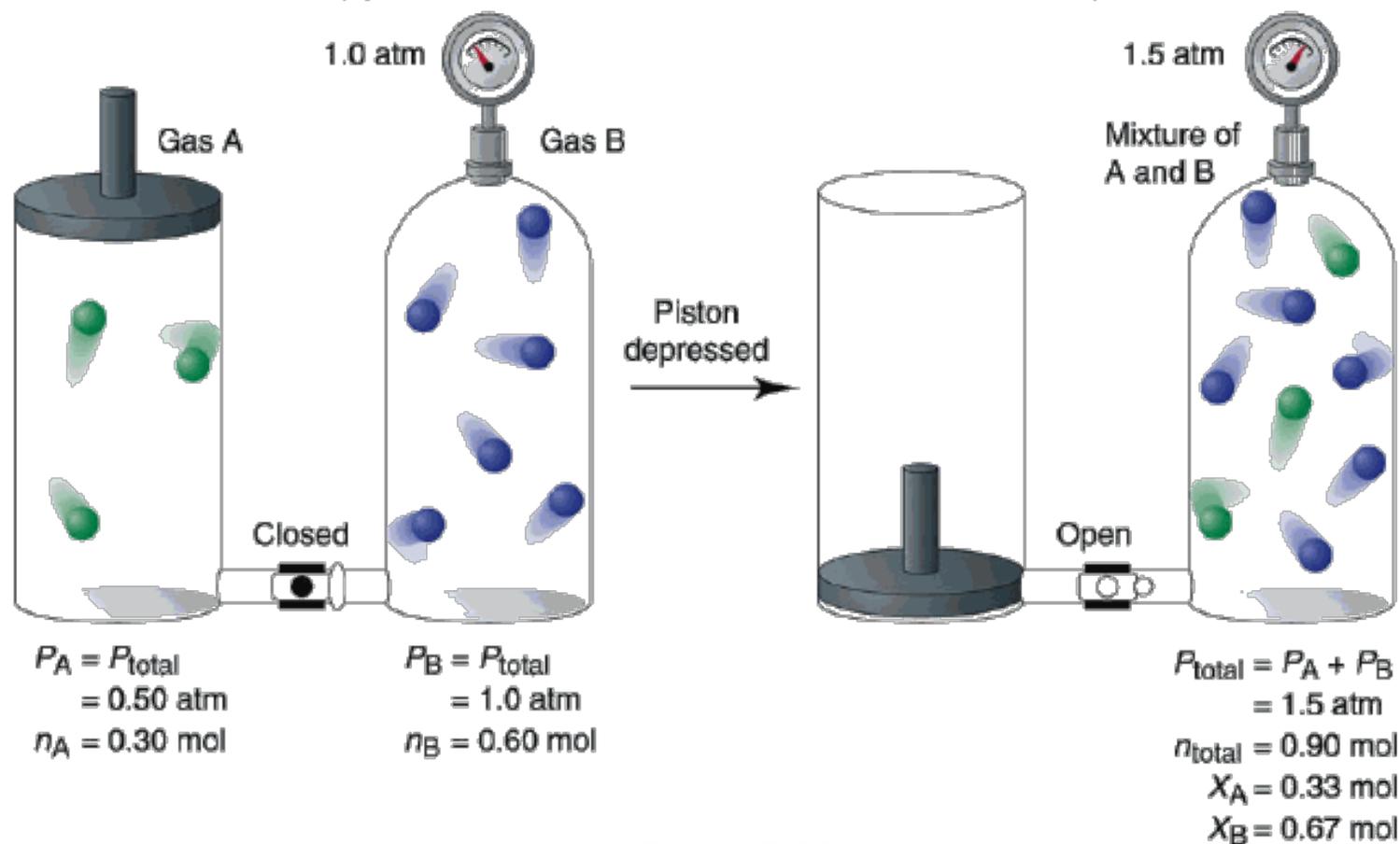


Figure 5.16

La teoria cinetica dei gas

L'energia cinetica media di un gas ideale

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} RT$$

e

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} M \bar{v}^2$$

P = pressione (Pa)

V = volume (m³)

T = temperatura assoluta (K)

N = numero di atomi o molecole

M = massa di una molecola (kg)

$\sqrt{\bar{v}^2} = c$ = velocità quadratica media delle molecole (m/s)

Allora la velocità quadratica media delle molecole

$$c = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Equazione di Maxwell

Per due gas a PM diverso e stessa temperatura,