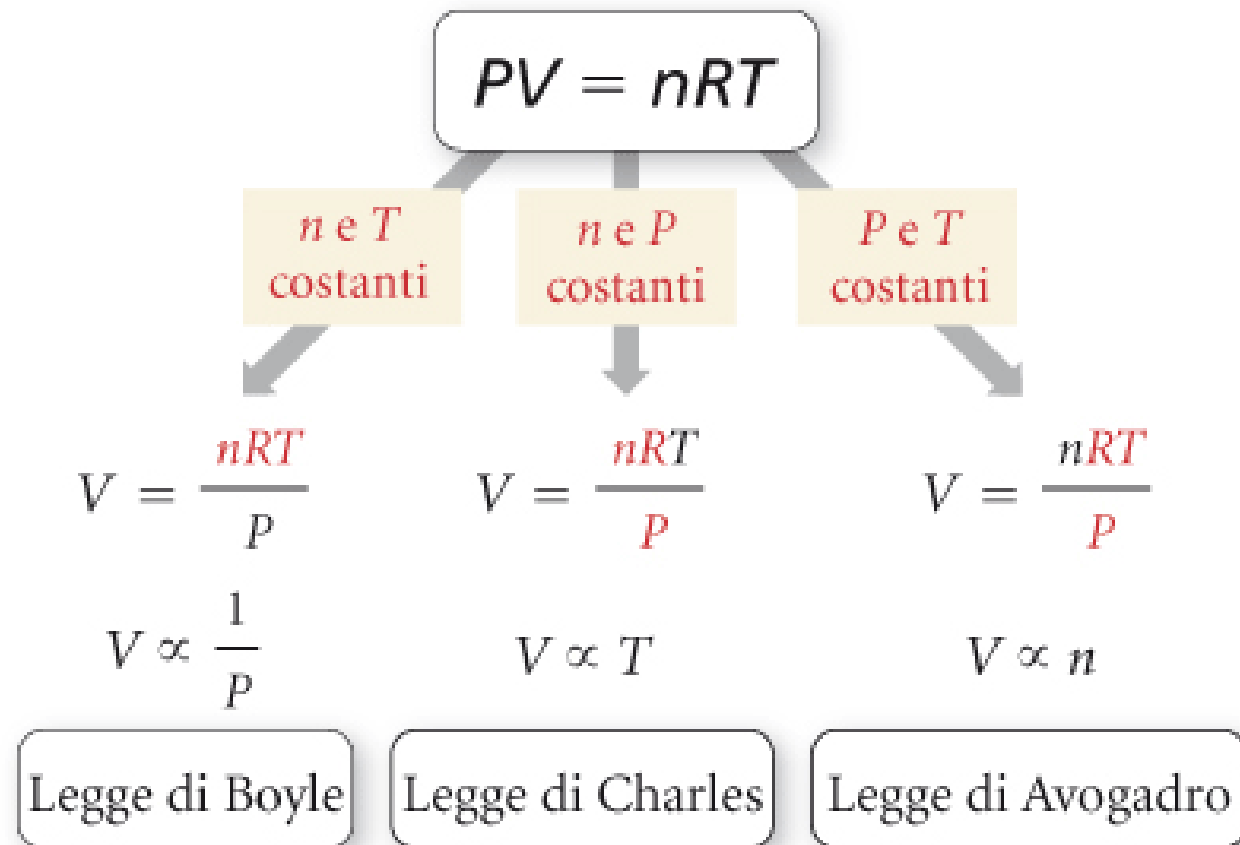


La legge dei gas ideali

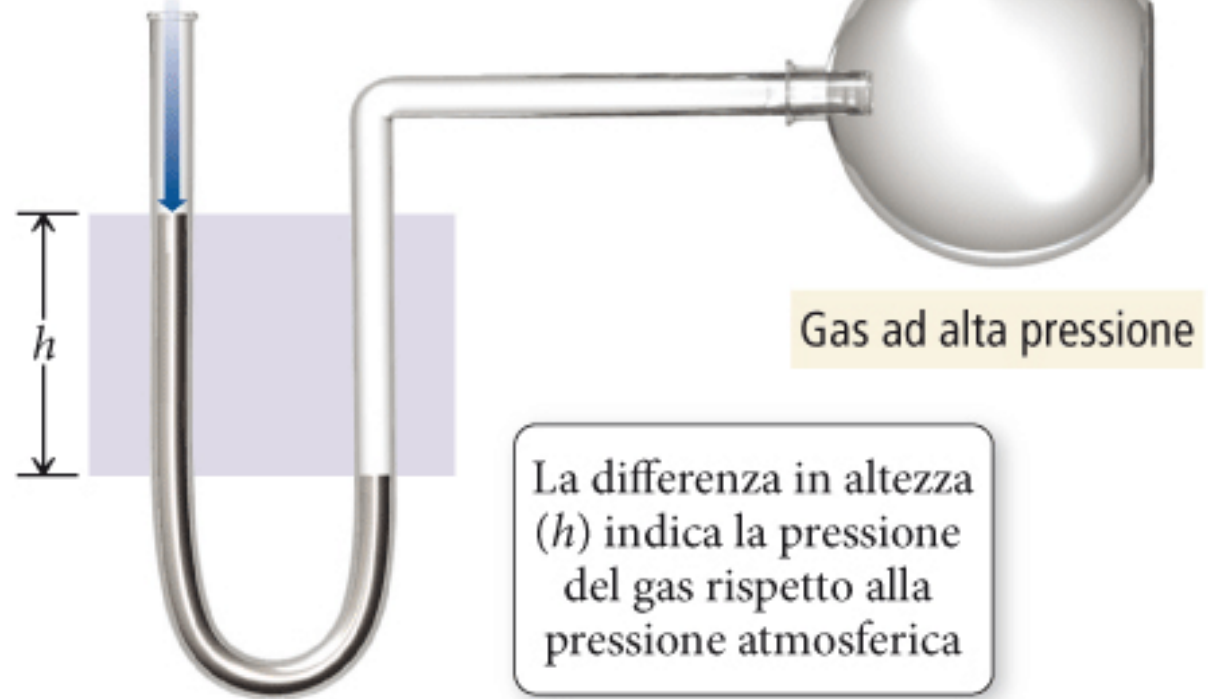


Il barometro a mercurio



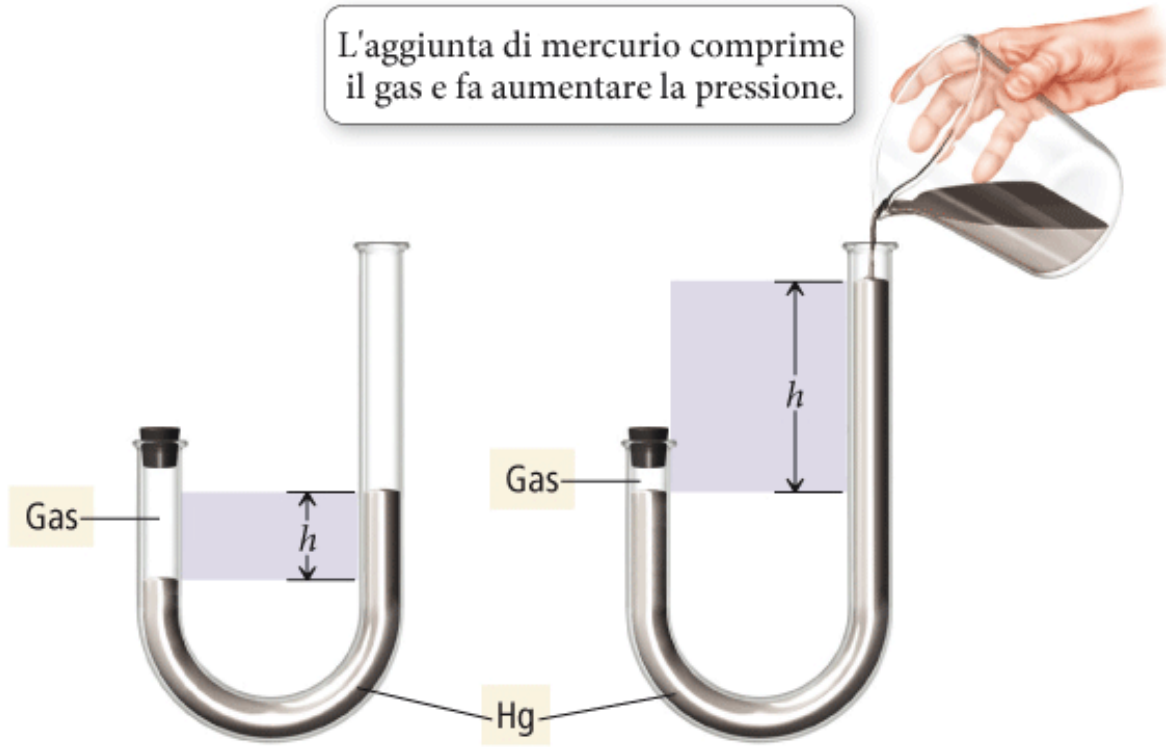
Il manometro

Pressione atmosferica



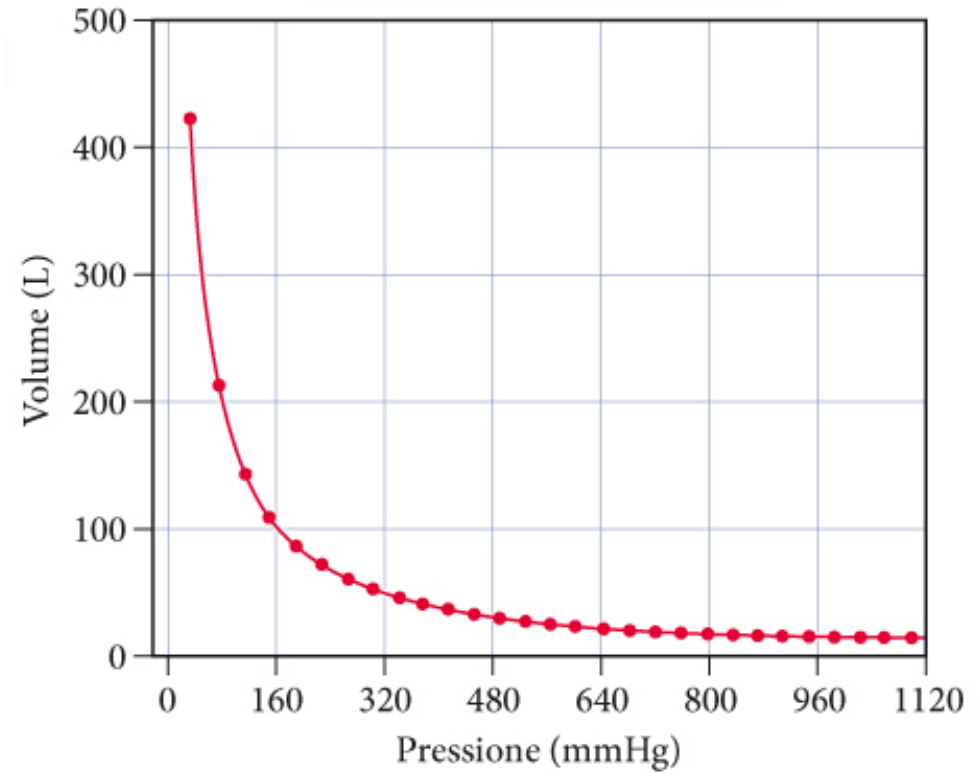
Tubo a J

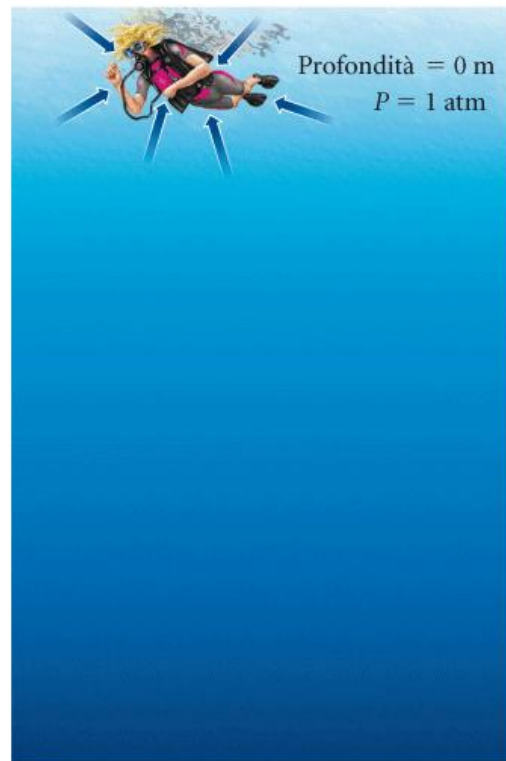
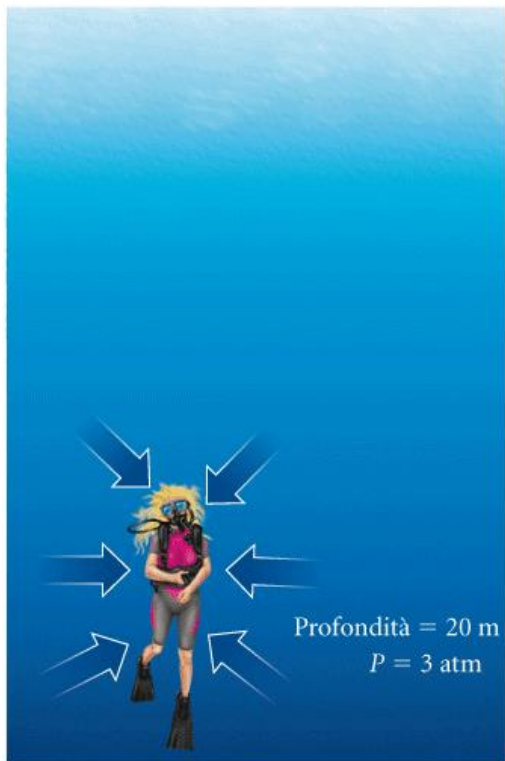
L'aggiunta di mercurio comprime il gas e fa aumentare la pressione.



Legge di Boyle

All'aumentare della pressione, il volume diminuisce.





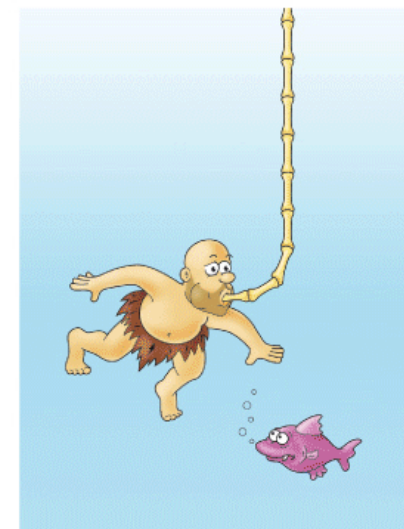
La chimica NELLA VITA DI TUTTI I GIORNI

Boccagli a tubo lungo

In molti episodi dei cartoni della serie *The Flintstones* si vedono Fred Flintstone e Barney Rubble fare immersioni. Non si immergono come i moderni sommozzatori ma utilizzano canne lunghe che dalla superficie dell'acqua arrivano a molti metri di profondità. Fred e Barney nuotano in profondità mentre respirano l'aria grazie a questi boccagli a tubo lungo. Sarebbe davvero possibile? Perché le persone si preoccupano di utilizzare equipaggiamenti per le immersioni subacquee se è sufficiente utilizzare boccagli di 10 m di lunghezza come fanno Fred e Barney? Quando respiriamo, il volume della cavità toracica si espande riducendo la pressione nei nostri polmoni a meno di 1 atm (legge di Boyle). A causa di questa differenza di pressione i polmoni si espandono, e l'aria dall'esterno entra nei polmoni. I boccagli a tubo lungo non possono funzionare perché la pressione esercitata dall'acqua in profondità è troppo elevata.

Un sommozzatore a 10 m percepisce una pressione esterna di 2 atm. Quest'ultima è più di quanto i muscoli della cassa toracica possano sopportare, quindi la cavità toracica e i polmoni sono compressi e la pressione dell'aria al loro interno diventa maggiore di 1 atm. Se un sommozzatore avesse un boccaglio che fuoriesce dalla superficie, dove la pressione dell'aria è 1 atm, l'aria potrebbe fluire fuori dai polmoni (*da una pressione maggiore a una pressione minore*), ma non entrare. Sarebbe quindi impossibile per il sommozzatore respirare.

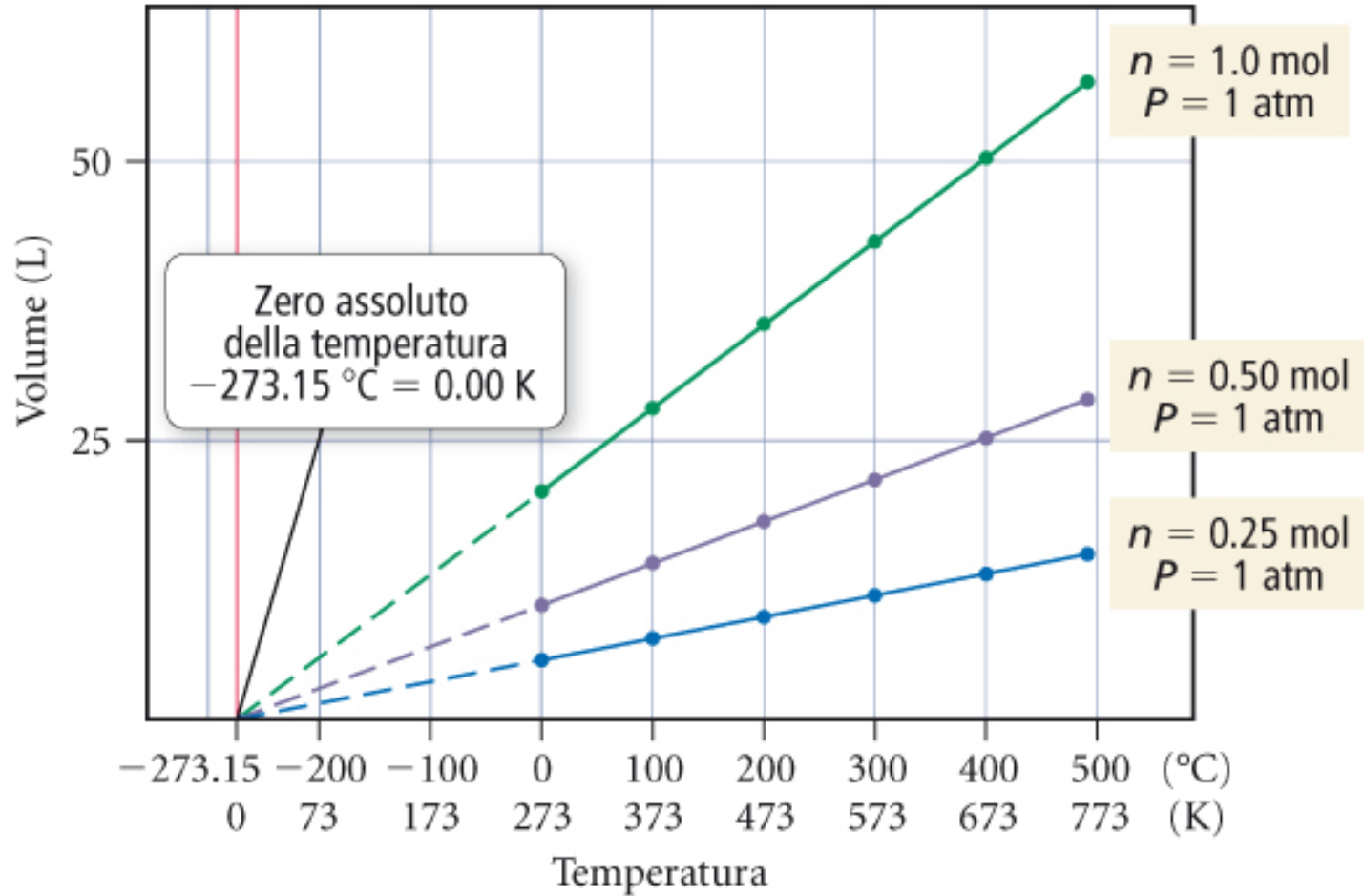
RIFLETTI E RISPONDI



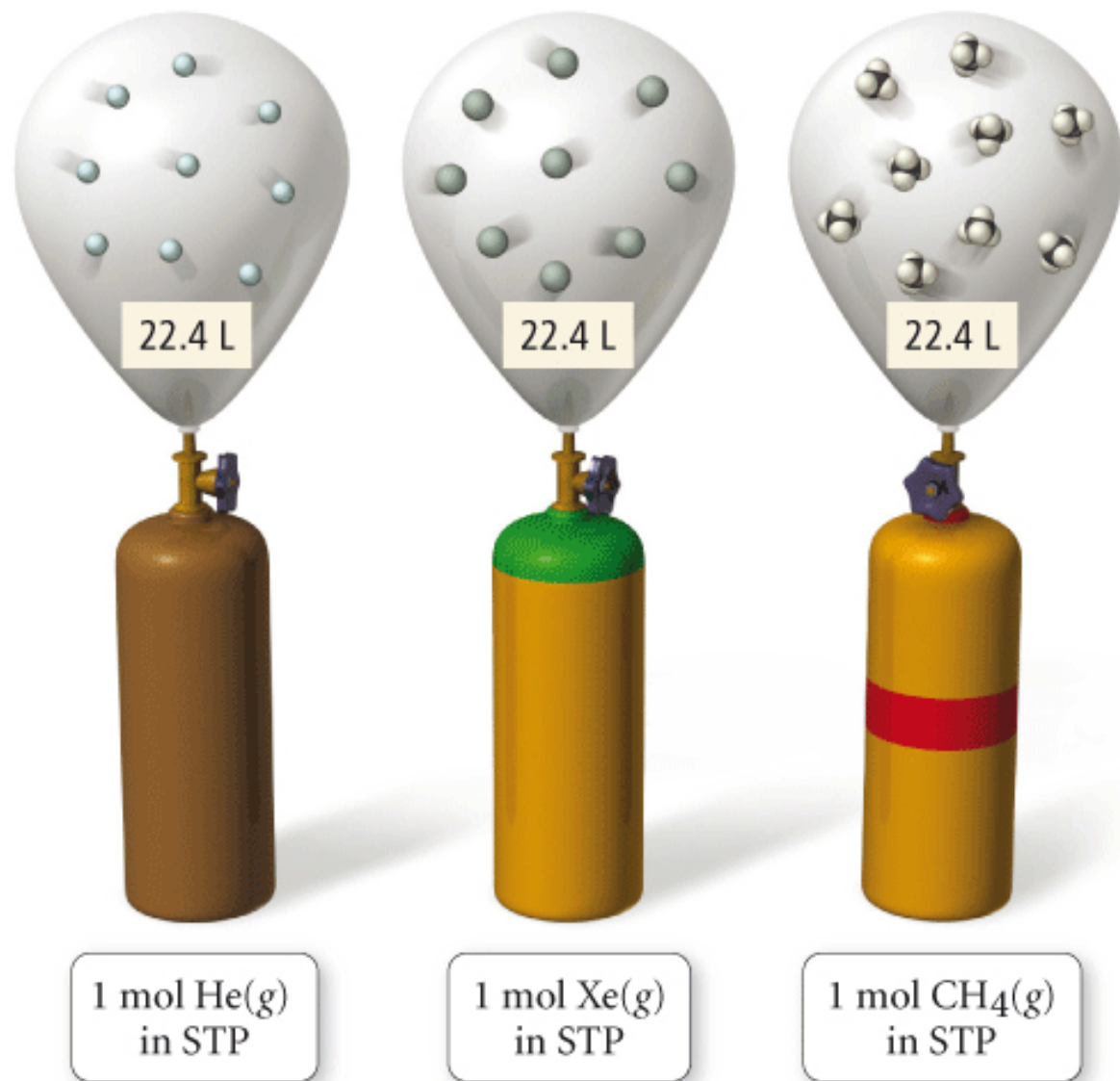
▲ Nei famosi cartoni animati della serie *The Flintstones*, i cavernicoli utilizzano lunghe canne per respirare l'aria dalla superficie mentre nuotano in profondità. Ciò non è possibile perché l'aumento di pressione in profondità costringerebbe l'aria ad uscire dai polmoni; la pressione non gli permetterebbe di inalare aria.

Legge di Charles

Quando la temperatura aumenta,
aumenta anche il volume.

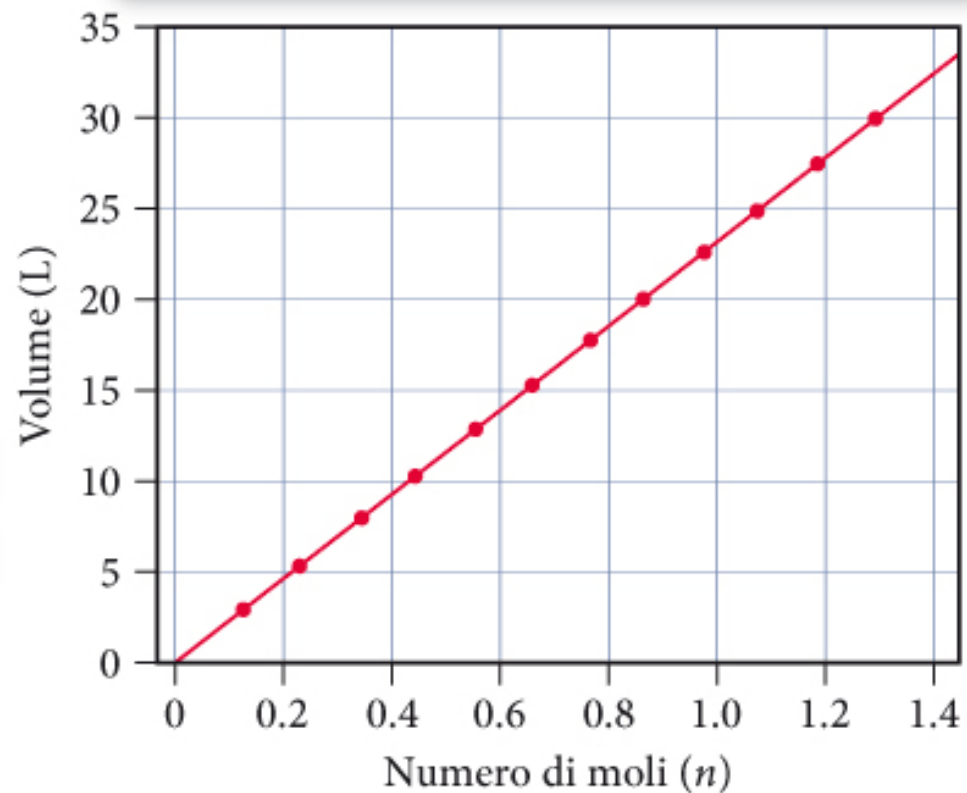






Legge di Avogadro

Se la quantità di gas aumenta,
anche il suo volume aumenta.



Densità

$$\frac{n}{V} \mathcal{M} = \frac{PM}{RT}$$

Densità molare

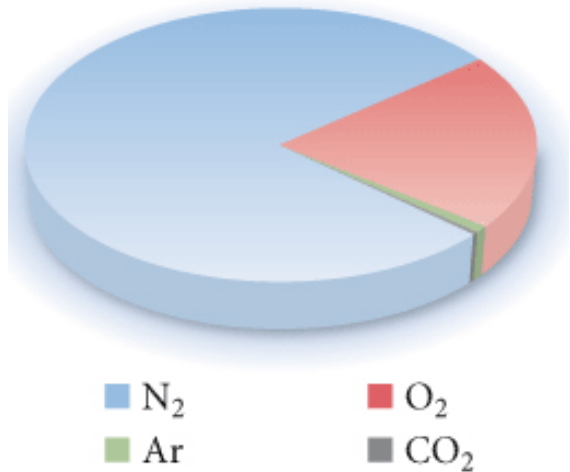
Massa molare

$$d = \frac{PM}{RT}$$

Miscela di gas

Una miscela di gas si presenta come una unica fase omogenea.
Per questo possiamo definirla come una **SOLUZIONE GASSOSA**

Composizione aria secca



Gas	Percentuale in volume (%)
Azoto (N ₂)	78
Ossigeno (O ₂)	21
Argon (Ar)	0.9
Diossido di carbonio (CO ₂)	0.04

Come si esprime la composizione di una miscela di gas

Frazione molare: moli di un componente rispetto alle moli totali. Può avere valori compresi tra zero (componente assente) a uno (unico componente)

$$\chi = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

Percentuale in volume: in pratica equivale alla frazione molare moltiplicata per 100 (legge di Avogadro).

$$V_{\%} = \frac{V_i}{V_{tot}} \cdot 100$$

Legge delle pressioni parziali (Dalton, 1807)

In una miscela di gas, ogni componente contribuisce alla pressione totale della miscela. Ciascun contributo è chiamato **PRESSIONE PARZIALE**

Legge di Dalton

La pressione totale di una miscela gassosa è eguale alla somma delle pressioni parziali esercitate dai singoli gas

Legge dei gas ideali per ciascun componente

$$p_A = n_A \frac{RT}{V} \quad p_B = n_B \frac{RT}{V} \quad p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

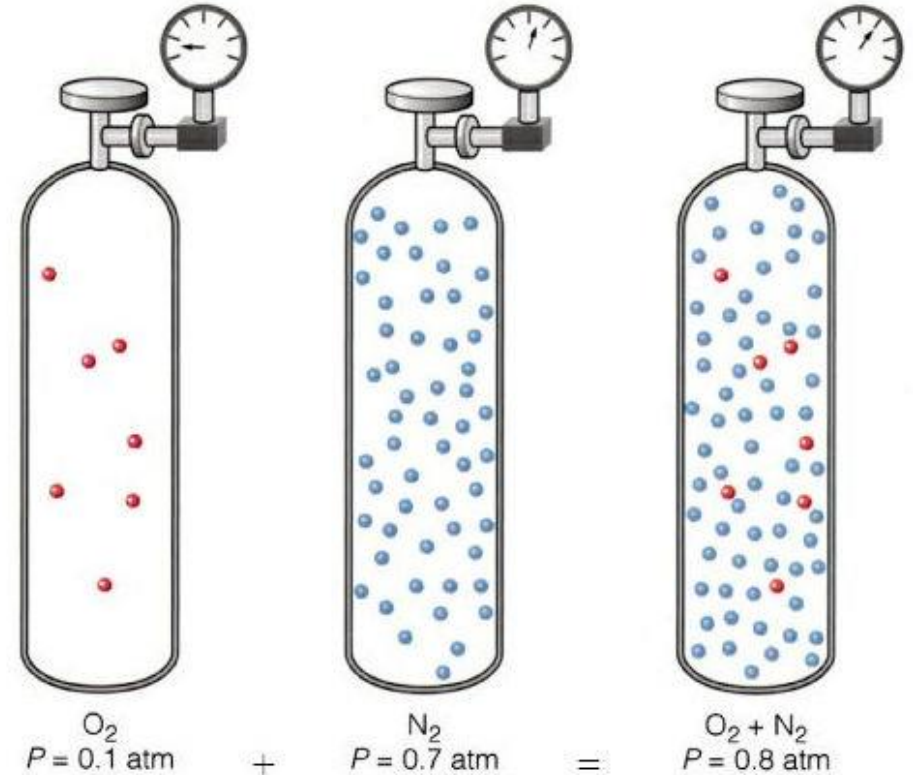
Legge delle pressioni parziali

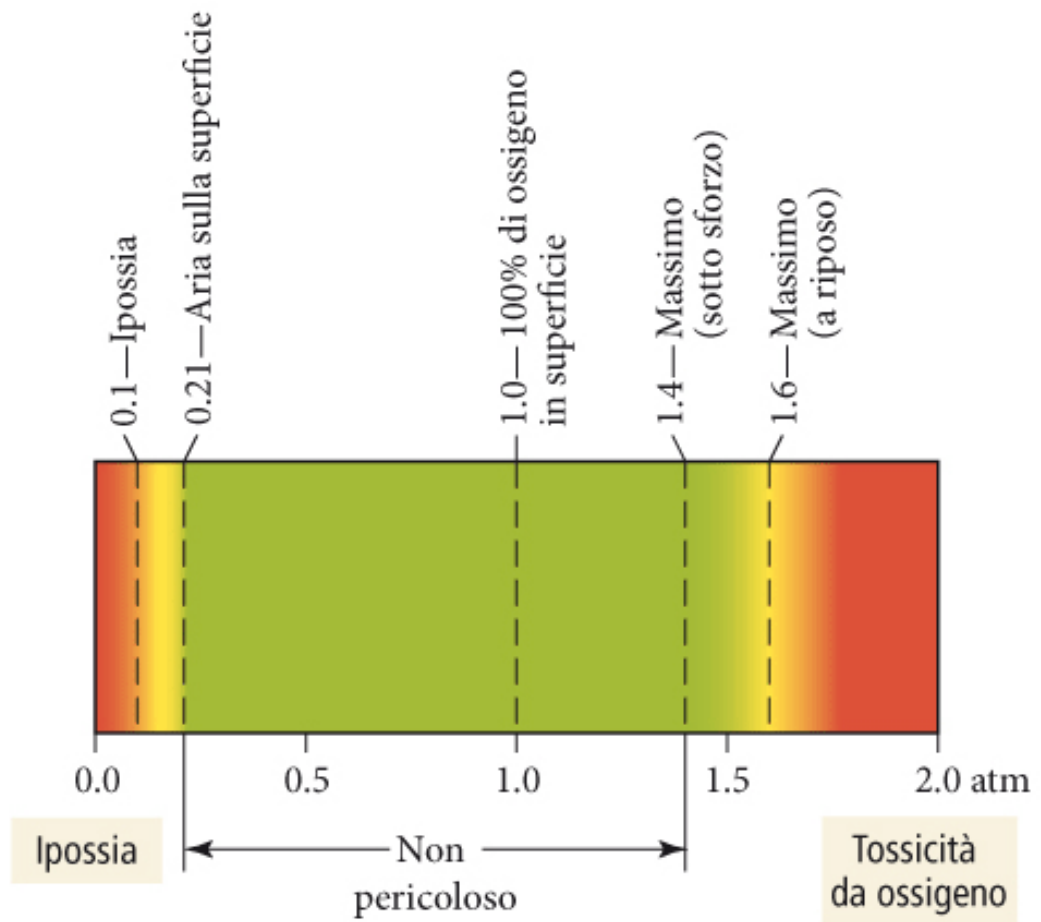
$$P_{\text{tot}} = \sum_i p_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} \quad \text{Legge di Dalton}$$

Relazione tra P_{tot} , P_i e χ_i

$$p_j = P_{\text{tot}} \chi_j \quad \text{e} \quad \chi_j = \frac{n_j}{\sum_i n_i}$$

$$\frac{p_j}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_j}{\sum_i n_i}$$



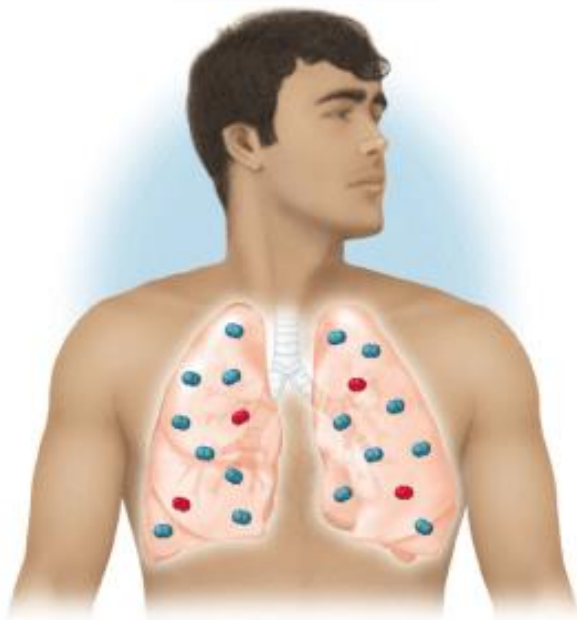


Superficie

$P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$

$P_{\text{N}_2} = 0.78 \text{ atm}$

$P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$



30 m

$P_{\text{tot}} = 4 \text{ atm}$

$P_{\text{N}_2} = 3.12 \text{ atm}$

$P_{\text{O}_2} = 0.84 \text{ atm}$

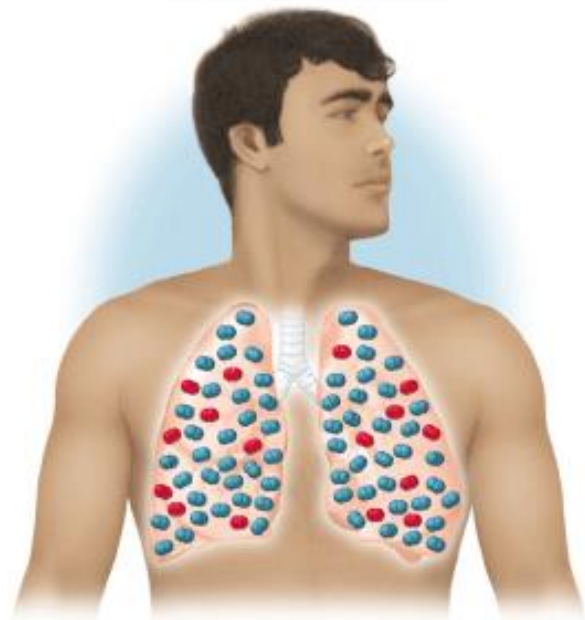
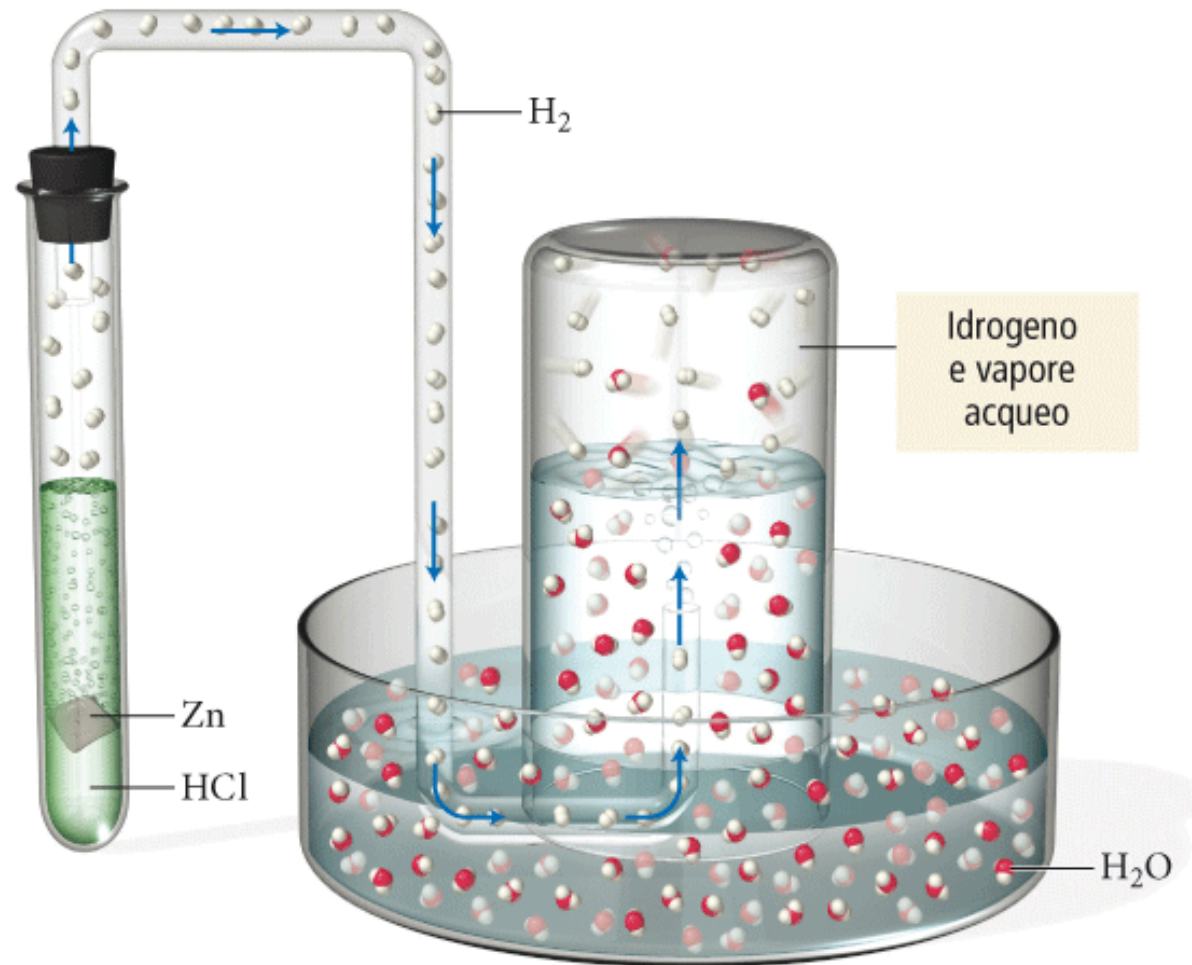


TABELLA 5.4 Pressione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura

Temperatura (°C)	Pressione (mmHg)	Temperatura (°C)	Pressione (mmHg)
0	4.58	55	118.2
5	6.54	60	149.6
10	9.21	65	187.5
15	12.79	70	233.7
20	17.55	75	289.1
25	23.78	80	355.1
30	31.86	85	433.6
35	42.23	90	525.8
40	55.40	95	633.9
45	71.97	100	760.0
50	92.6		

Raccolta di un gas su acqua

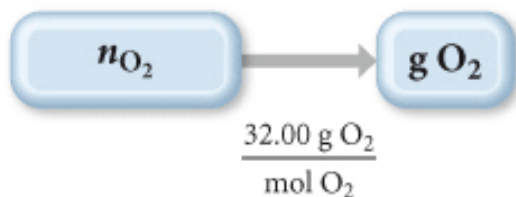
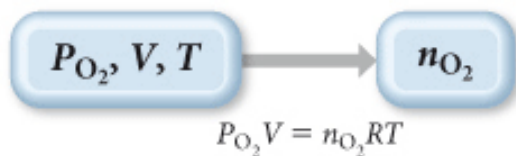


Esempio 5.11 Recupero di un gas su acqua

Al fine di determinare il tasso di fotosintesi (la conversione operata dalle piante del diossido di carbonio e acqua in glucosio e ossigeno), l'ossigeno gassoso emesso da una pianta acquatica viene raccolto su acqua a una temperatura di 293 K e a una pressione totale di 755.2 mmHg. Durante uno specifico periodo di tempo, vengono recuperati in totale 1.02 L di gas. Qual è la massa di ossigeno (in grammi) che si è formata?

IMPOSTAZIONE

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{totale}} - P_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ\text{C})$$



RISULTATO

$$\begin{aligned} P_{\text{O}_2} &= P_{\text{totale}} - P_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ\text{C}) \\ &= 755.2 \text{ mmHg} - 17.55 \text{ mmHg} \\ &= 737.65 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}V}{RT}$$

$$737.65 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.97059 \text{ atm}$$

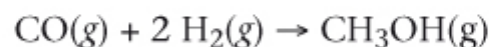
$$\begin{aligned} n_{\text{O}_2} &= \frac{P_{\text{O}_2}V}{RT} = \frac{0.97059 \text{ atm} (1.02 \text{ L})}{0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (293 \text{ K})} \\ &= 4.1175 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$4.1175 \times 10^{-2} \text{ mol O}_2 \times \frac{32.00 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 1.32 \text{ g O}_2$$

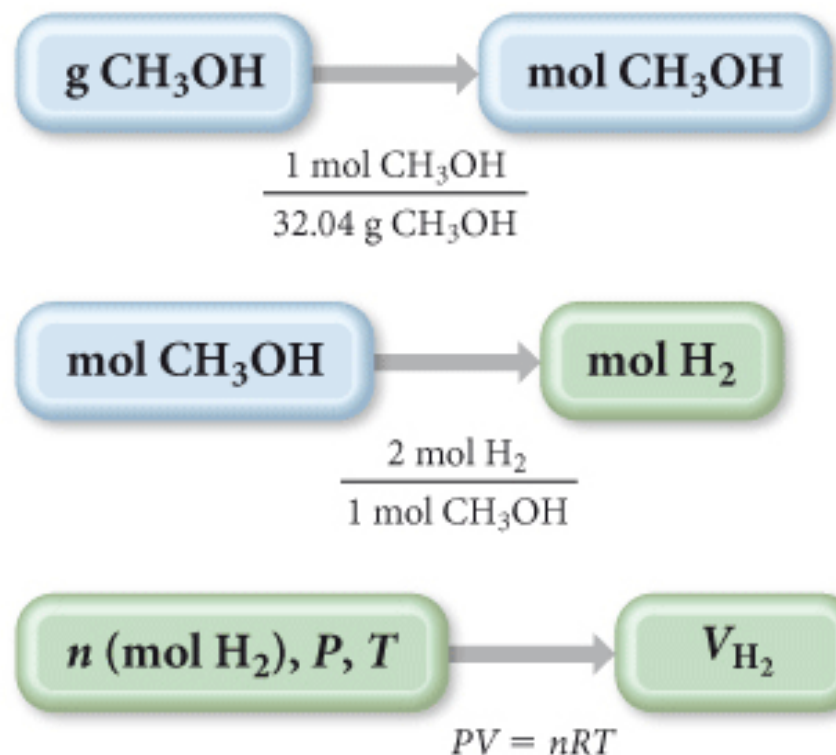


Esempio 5.12 Gas nelle reazioni chimiche

Il metanolo (CH_3OH) può essere sintetizzato attraverso la seguente reazione:



Quale volume (in litri) di idrogeno gassoso, a una temperatura di 355 K e a una pressione di 738 mmHg, è richiesto per sintetizzare 35.7 g di metanolo?



RISULTATO

$$35.7 \text{ g CH}_3\text{OH} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32.04 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 1.1142 \text{ mol CH}_3\text{OH}$$

$$1.1142 \text{ mol CH}_3\text{OH} \times \frac{2 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = 2.2284 \text{ mol H}_2$$

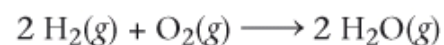
$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{P}$$

$$P = 738 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.97105 \text{ atm}$$

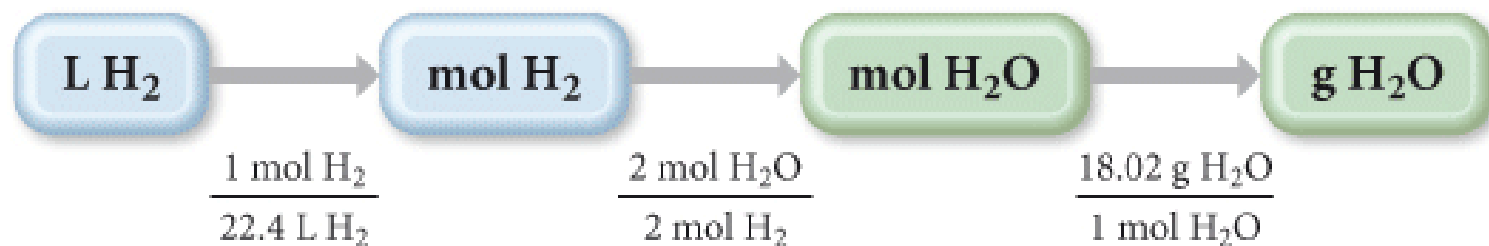
$$V_{\text{H}_2} = \frac{(2.2284 \text{ mol}) \left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (355 \text{ K})}{0.97105 \text{ atm}} = 66.9 \text{ L}$$

Esempio 5.13 Uso del volume molare nei calcoli stechiometrici sui gas

Quanti grammi di acqua si formano quando 1.24 L di H₂ gassoso in STP reagiscono completamente con O₂?



IMPOSTAZIONE



RISULTATO

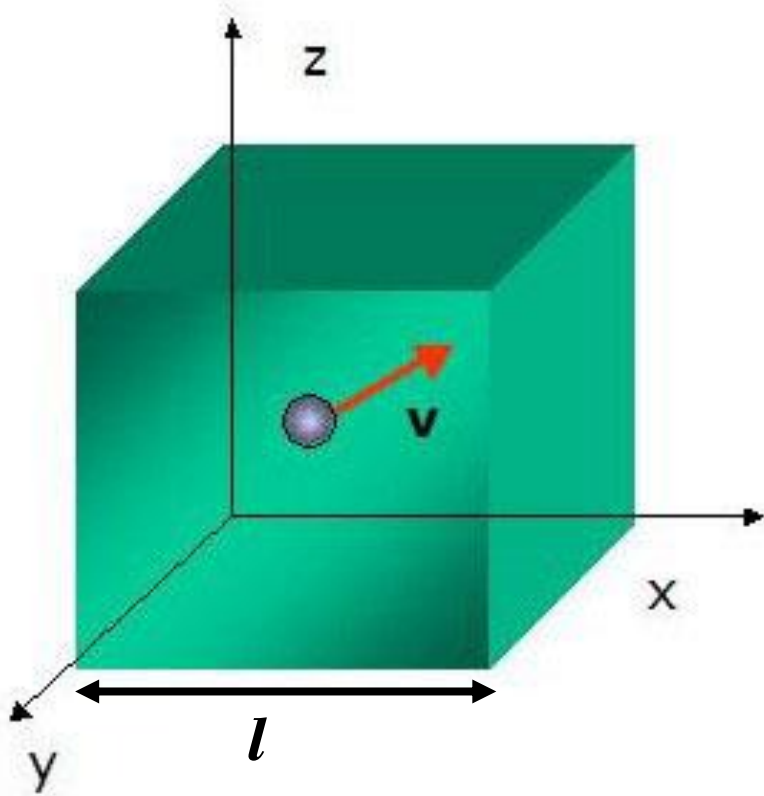
$$1.24 \text{ L H}_2 \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{22.4 \text{ L H}_2} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2} \times \frac{18.02 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0.998 \text{ g H}_2\text{O}$$

Teoria cinetico molecolare

- 1) Ogni gas è costituito da particelle in movimento
- 2) Le particelle posseggono un volume trascurabile rispetto al contenitore (masse puntiformi)
- 3) Le particelle si muovono in linea retta fino a quando non urtano tra loro o con le pareti del contenitore
- 4) Non vi sono interazioni tra le particelle, né attrattive né repulsive
- 5) Gli urti sono elastici



Teoria cinetica molecolare e la pressione



- 1) Le velocità delle particelle non sono tutte uguali, ma seguono una specifica distribuzione. Si può definire però una velocità media \bar{v}
- 2) La forza esercitata da una mole di particelle sulle pareti di un contenitore cubico dipende dall'impulso di ciascun urto ($2M_m\bar{v}$) e dalla frequenza degli urti ($\frac{\bar{v}}{l}$).
Quindi: $F = \frac{2M_m}{l} \bar{v}^2$
- 3) L'area su cui collidono le particelle coincide con l'area del cubo $6l^2$, allora $P = F/A = \frac{1}{3} \frac{M_m}{V} \bar{v}^2$

Teoria cinetico molecolare e concetto di Temperatura

Dalla derivazione della pressione $P = \frac{1}{3} \frac{M_m}{V} \overline{v^2}$ si ricava $PV = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} M_m \overline{v^2} \rightarrow PV = \frac{2}{3} \overline{E_K}$

Visto che $PV = nRT$, allora per una mole di gas $RT = \frac{2}{3} \overline{E_K}$ che diventa $T = \frac{2}{3R} \overline{E_K}$.



La temperatura è una misura della energia cinetica media delle particelle di un gas!

Inoltre, esplicitando in termini di energia cinetica possiamo scrivere $\overline{E_K} = \frac{3}{2} RT$ cioè $\frac{1}{2} M_m \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT$ da cui:



$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$

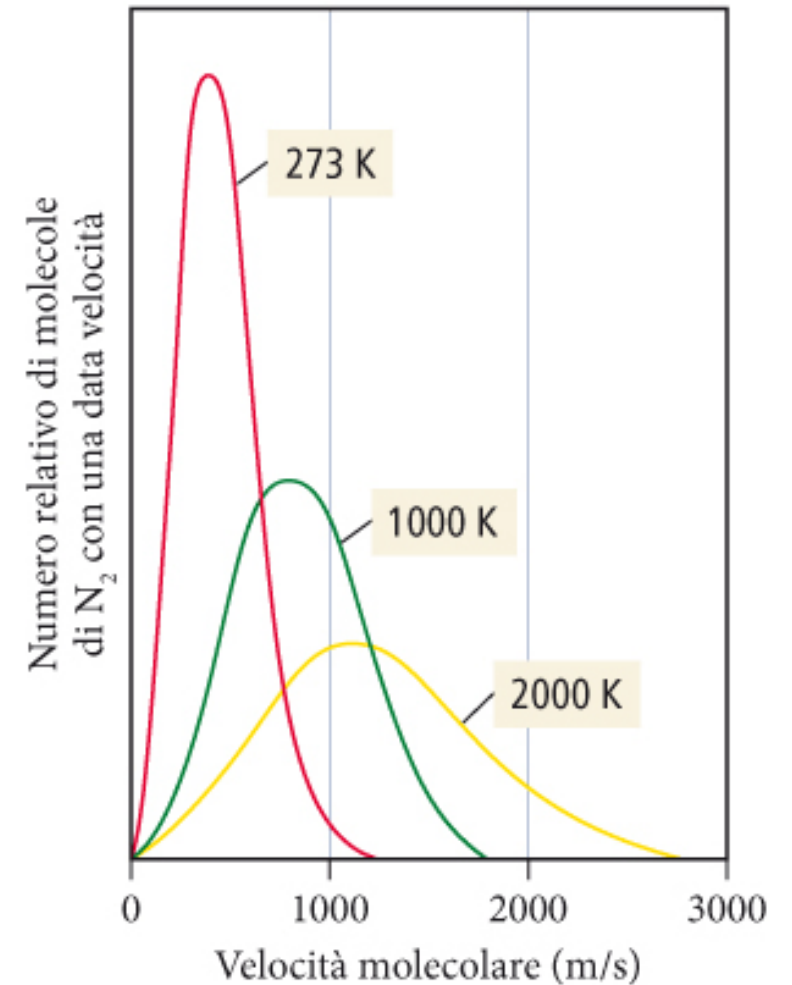
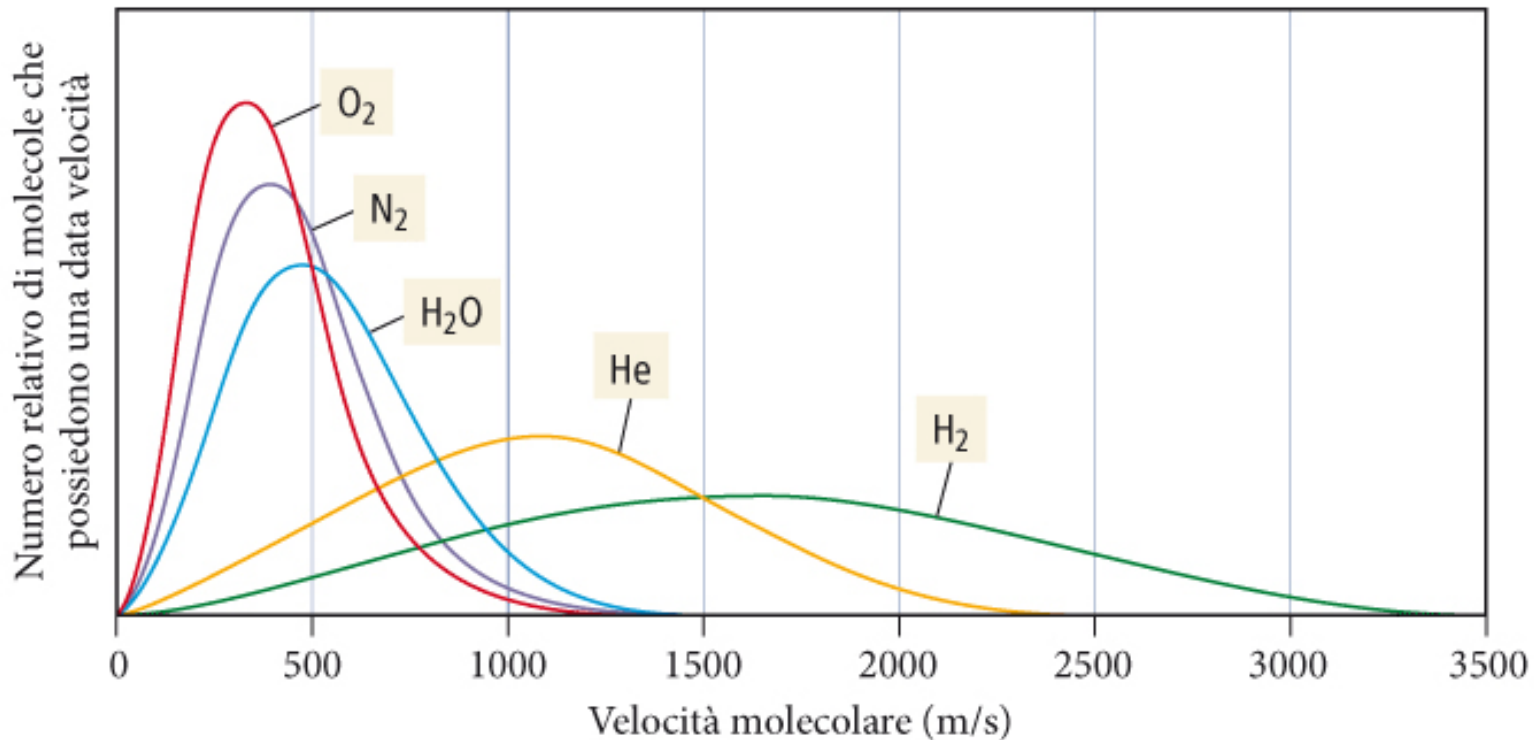
Velocità delle particelle di un gas

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$

La velocità media delle particelle aumenta con la temperatura e diminuisce con la massa

Distribuzione delle velocità al variare della temperatura

Distribuzione delle velocità al variare della massa molare

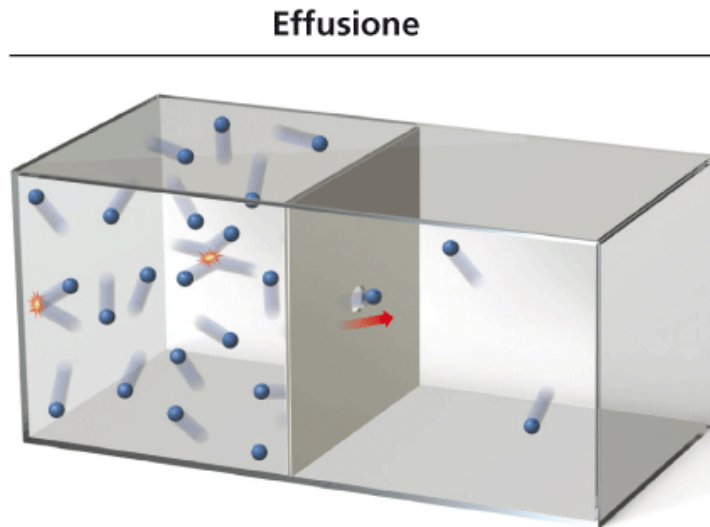


Esempio 5.15 Legge di effusione di Graham

Un gas sconosciuto effonde con una velocità che è pari a 0.462 volte quella dell'azoto (alla stessa temperatura). Calcolare la massa molare del gas sconosciuto in g/mol.

PREMESSA È stato fornito il rapporto tra le velocità di effusione di un gas sconosciuto e dell'azoto e si chiede di trovare la massa molare del gas sconosciuto.

STRATEGIA Si utilizza la legge di effusione di Graham. È stato fornito il rapporto tra le velocità e si conosce la massa molare dell'azoto. Si può utilizzare la legge di Graham per trovare la massa molare del gas sconosciuto.



Le molecole di gas si muovono da un contenitore pieno a uno vuoto attraverso un piccolo foro.

DATI: $\frac{\text{velocità}_{\text{sconosciuto}}}{\text{velocità}_{\text{N}_2}} = 0.462$

INCOGNITE: $\mathcal{M}_{\text{sconosciuto}}$

IMPOSTAZIONE

$\frac{\text{Velocità}_{\text{sconosciuta}}}{\text{Velocità}_{\text{N}_2}}, \mathcal{M}_{\text{N}_2} \rightarrow \mathcal{M}_{\text{sconosciuta}}$

$$\frac{\text{Velocità}_{\text{sconosciuta}}}{\text{Velocità}_{\text{N}_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{\text{N}_2}}{\mathcal{M}_{\text{sconosciuta}}}}$$

RELAZIONI UTILIZZATE

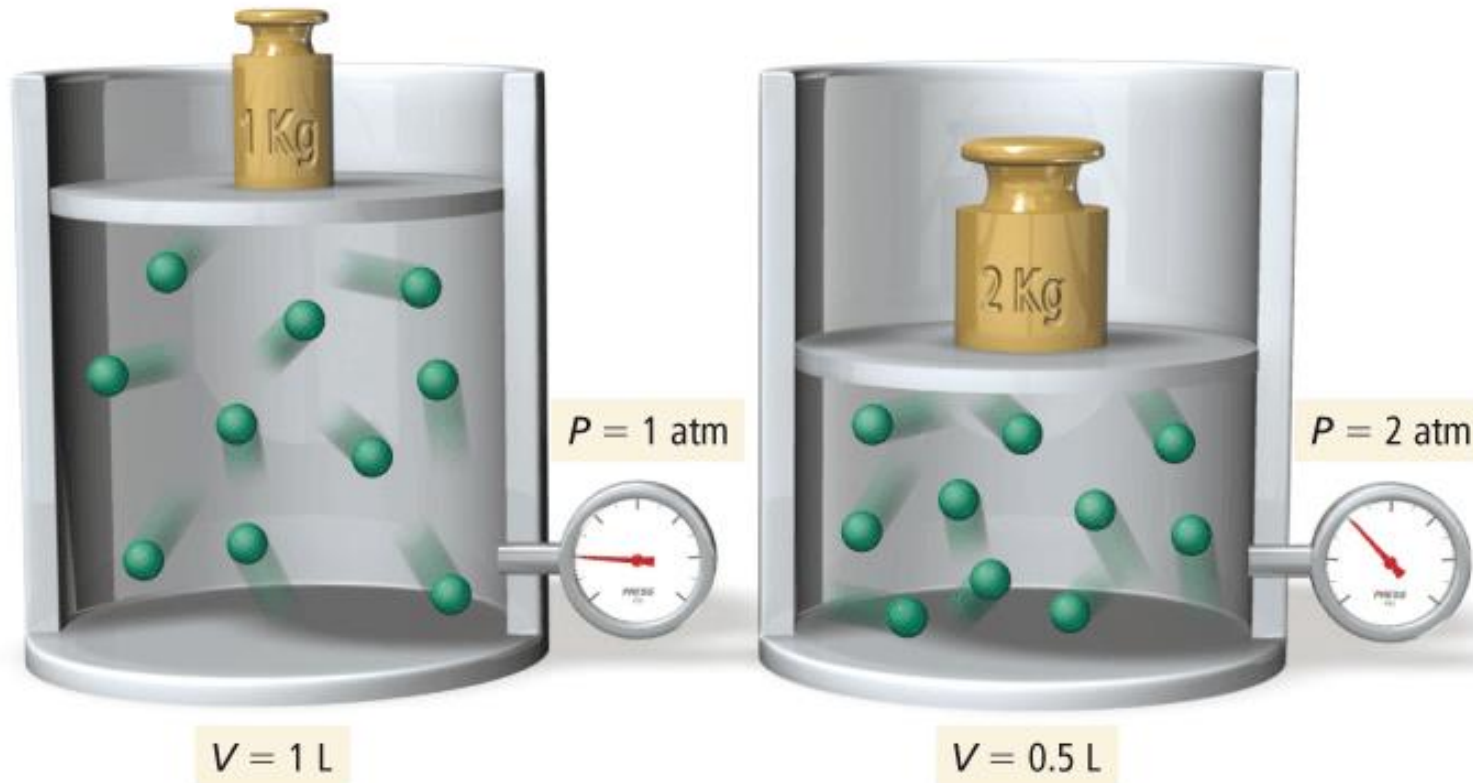
$$\frac{\text{velocità}_A}{\text{velocità}_B} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_B}{\mathcal{M}_A}} \quad (\text{legge di Graham})$$

RISULTATO

$$\begin{aligned} \frac{\text{velocità}_{\text{sconosciuto}}}{\text{velocità}_{\text{N}_2}} &= \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{\text{N}_2}}{\mathcal{M}_{\text{sconosciuto}}}} \\ \mathcal{M}_{\text{sconosciuto}} &= \frac{\mathcal{M}_{\text{N}_2}}{\left(\frac{\text{velocità}_{\text{sconosciuto}}}{\text{velocità}_{\text{N}_2}}\right)^2} \\ &= \frac{28.02 \text{ g/mol}}{(0.462)^2} \\ &= 131 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

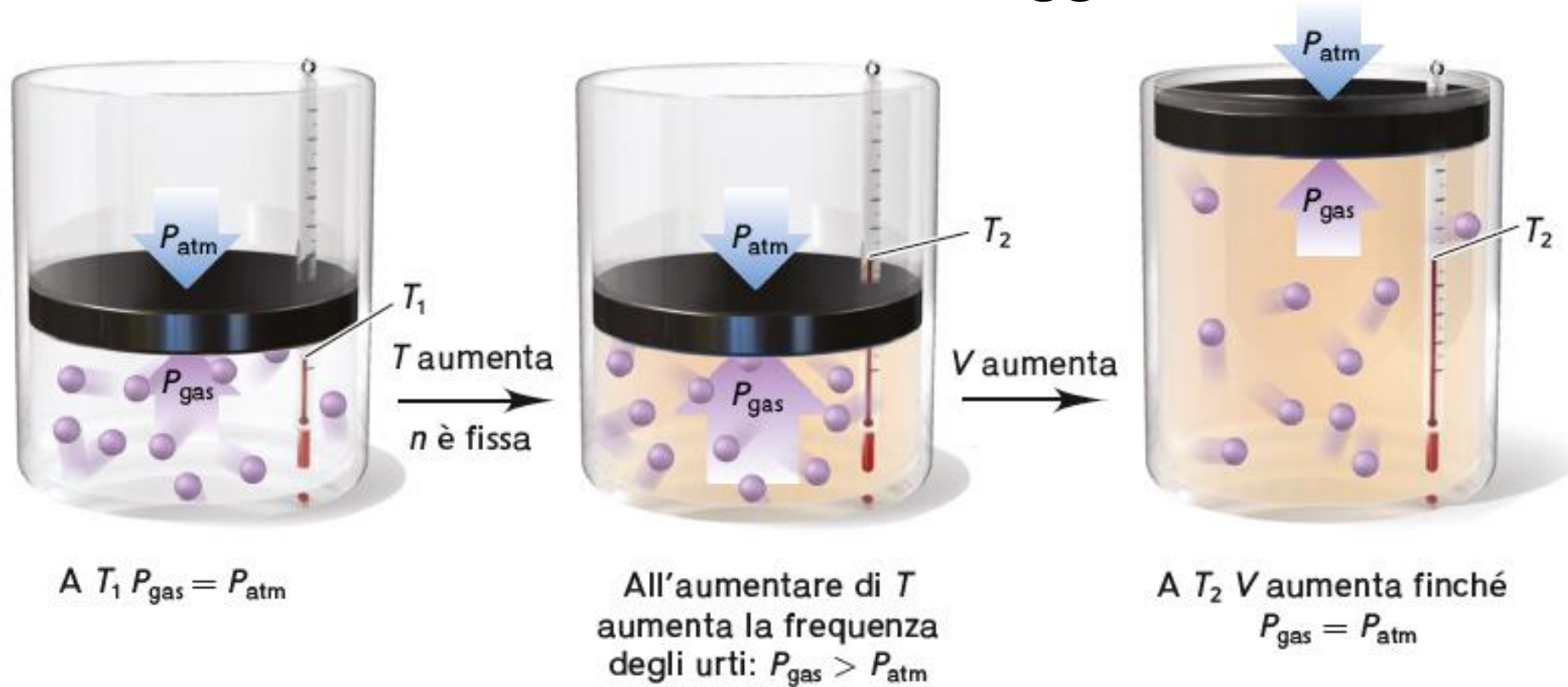
Teoria cinetico molecolare e la legge di Boyle

La relazione tra volume e pressione: una visione molecolare



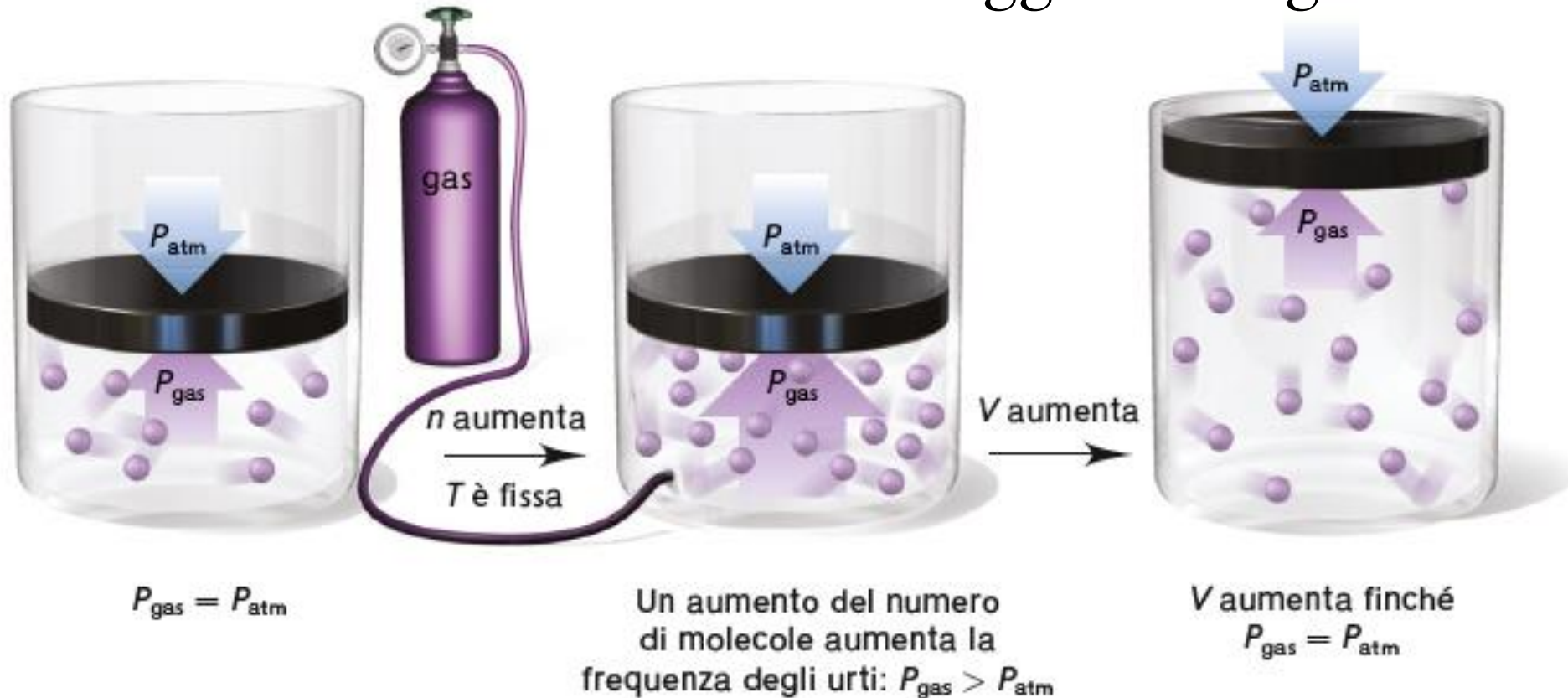
A parità di temperatura se aumento la pressione esterna il volume diminuisce per far aumentare il numero degli urti e far aumentare la pressione interna in maniera tale da compensare ed equilibrare quella esterna

Modello cinetico e la Legge di Charles



Mantenendo costante la pressione esterna, se aumento la temperatura, la pressione interna aumenta perché aumenta sia l'impulso che la frequenza degli urti. Il sistema risponde aumentando il volume così da diminuire la frequenza degli urti e riequilibrare la pressione interna con quella esterna

Modello cinetico e la Legge di Avogadro



Mantenendo costante la pressione esterna, se aumento la quantità di gas la pressione interna aumenta perché aumenta la frequenza degli urti. Il sistema risponde aumentando il volume così da diminuire la frequenza degli urti e riequilibrare la pressione interna con quella esterna

Modello cinetico e la Legge di Dalton

Quando i due gas, A e B, sono separati, ciascuno esercita la pressione totale nel recipiente che lo contiene

gas A
1,0 atm
gas B

rubinetto chiuso

A T costante si apre il rubinetto e si abbassa lo stantuffo

stantuffo abbassato

1,5 atm
miscela di A e B

rubinetto aperto

Quando il gas A è spinto nel recipiente del gas B, i due gas si miscelano e $P_{\text{totale}} = P_A + P_B$. Il numero di collisioni con le pareti del recipiente per ciascun gas è proporzionale alla quantità (mol) di gas

$P_A = P_{\text{totale}} = 0,50 \text{ atm}$
 $n_A = 0,30 \text{ mol}$

$P_B = P_{\text{totale}} = 1,0 \text{ atm}$
 $n_B = 0,60 \text{ mol}$

$P_{\text{totale}} = P_A + P_B = 1,5 \text{ atm}$
 $n_{\text{totale}} = 0,90 \text{ mol}$
 $X_A = 0,30 \text{ mol}$
 $X_B = 0,60 \text{ mol}$

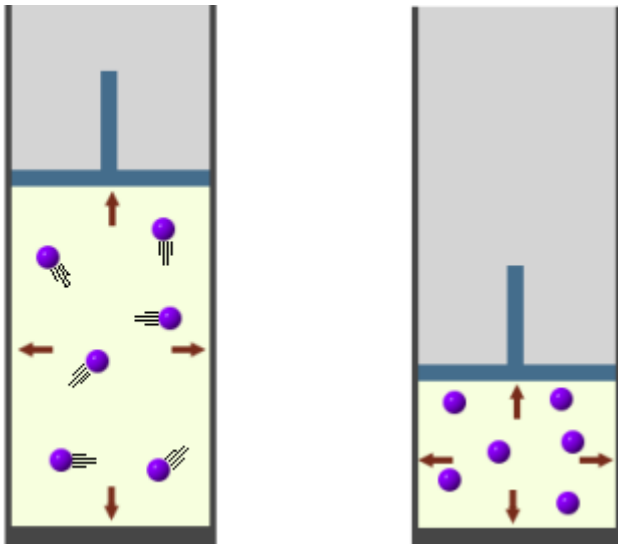
È una applicazione della legge di Avogadro

Condizioni che favoriscono il comportamento ideale di un gas

È necessario rendere trascurabili le interazioni attrattive e repulsive tra particelle



Temperature alte: se una particella passa vicino ad un'altra particella potrebbero manifestarsi le interazioni attrattive. Maggiore è la velocità con cui le particelle si passano vicine e minore è la possibilità di interazione attrattiva



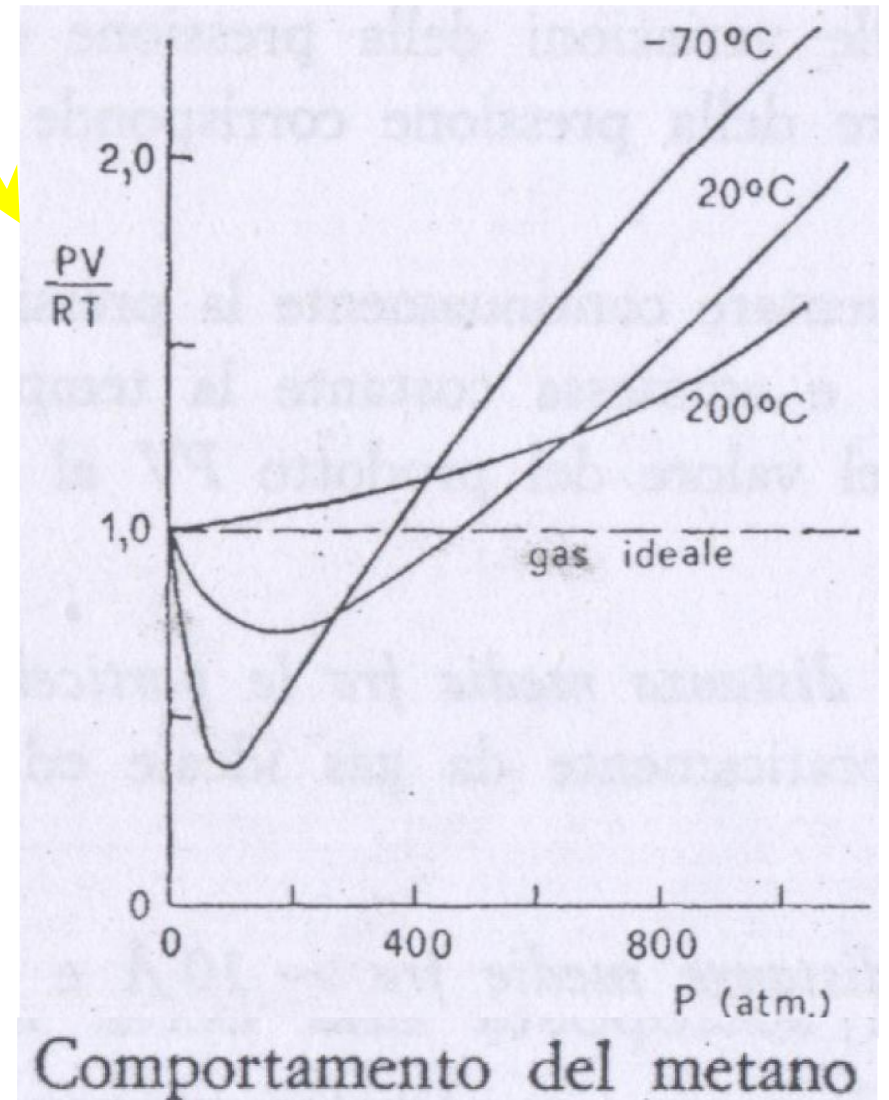
Pressioni basse: se due particelle stanno «mediamente» vicine hanno più probabilità di interagire rispetto a due particelle che stanno «mediamente» lontane. Quindi comprimendo un gas, aumento la densità molare (diminuisco la distanza media) e facilito le interazioni tra le particelle

Comportamento reale di un gas

il coefficiente di comprimibilità tende prima ad assumere valori inferiori ad 1 e poi superiori ad 1 all'aumentare della pressione.

Questo è dovuto a due contributi, uno che tende ad abbassare il coefficiente di comprimibilità ed è correlato ad interazioni attrattive e uno che tende ad alzarlo ed è correlato ad interazioni repulsive

L'aumento della temperatura spegne solo il contributo attrattivo.



Contributo attrattivo

Le particelle sotto una certa distanza cominciano a “sentirsi” e ad attrarsi (parte destra della curva): la pressione effettiva è minore di quella ideale

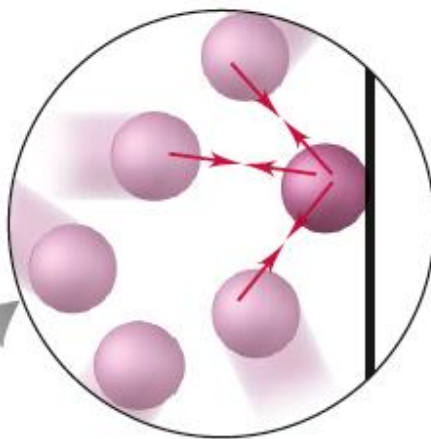


P_{est} ordinaria: le molecole sono troppo lontane per interagire

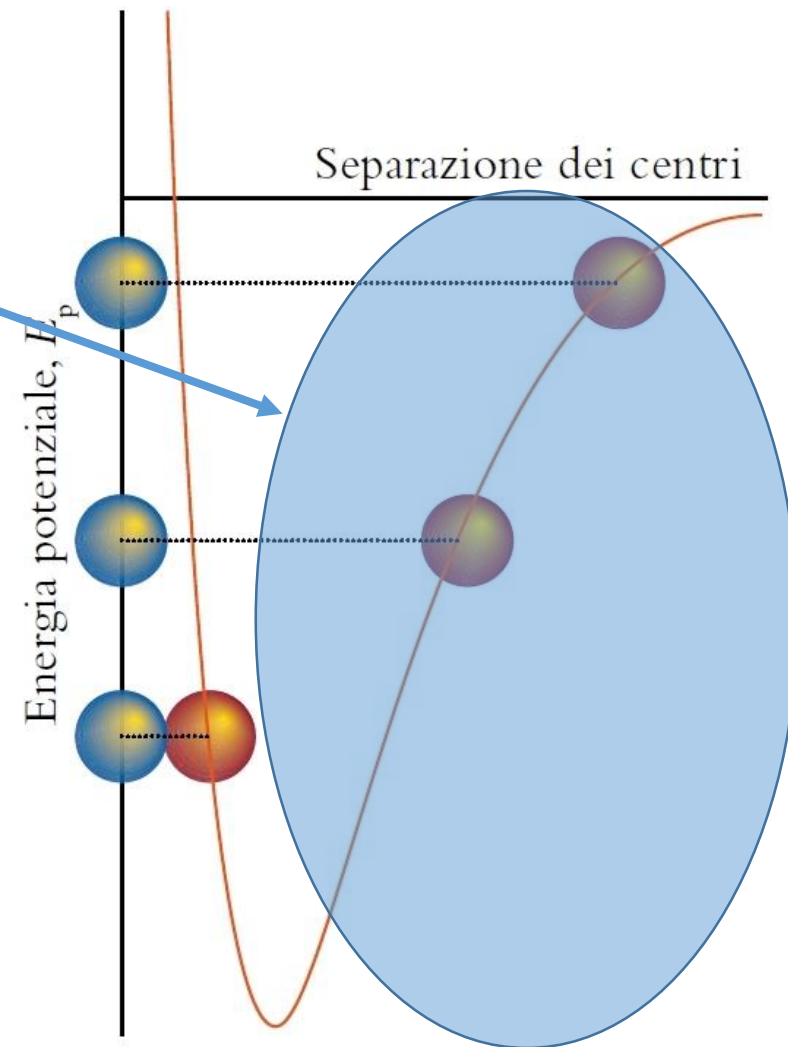
P_{est} aumenta
→



P_{est} moderatamente elevata: le molecole sono abbastanza vicine per interagire

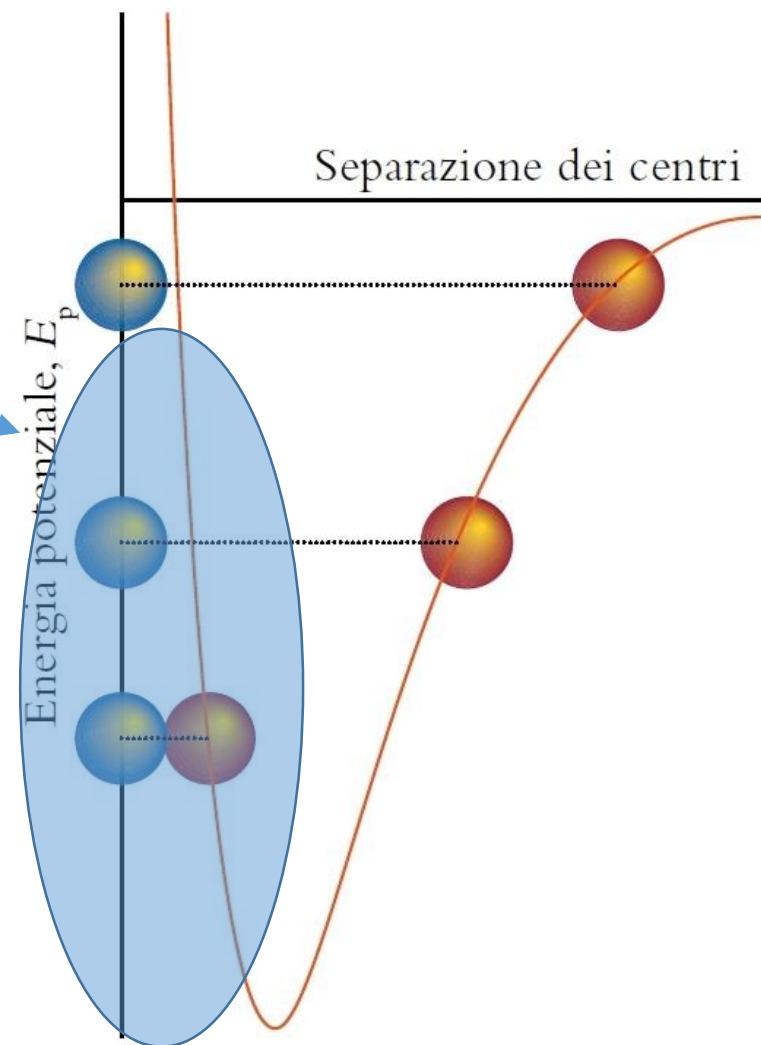
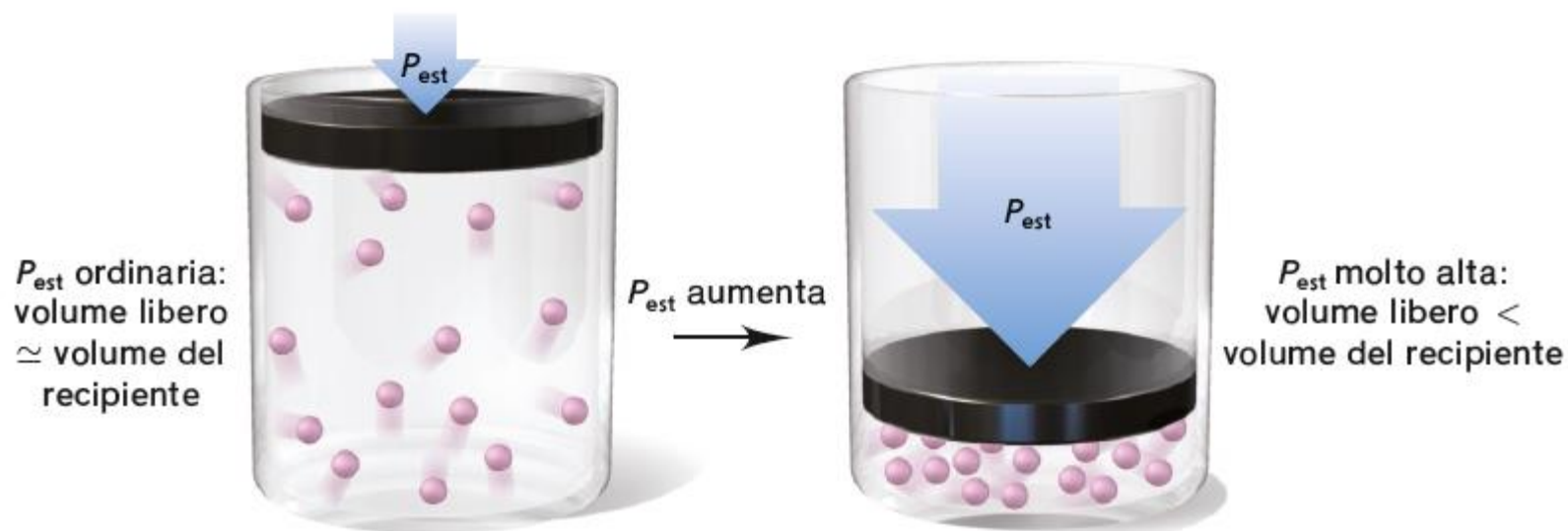


le attrazioni diminuiscono la forza dell'urto contro la parete



Contributo repulsivo

Se le distanze tra le particelle si fanno troppo piccole subentra un fattore repulsivo dovuto all'avvicinamento delle nuvole elettroniche (parte sinistra della curva). In queste circostanze di forte compressione il volume delle particelle non è più trascurabile: il volume a disposizione è minore del volume del contenitore



Equazione di van der Waals

Per ottenere il valore ideale di pressione devo aggiungere un fattore alla pressione misurata che è più bassa di quella attesa a causa delle interazioni attrattive

Per ottenere il valore ideale di volume devo sottrarre un fattore dal volume misurato (quello del contenitore) a causa della non interpenetrabilità delle particelle (interazione repulsiva)

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \times (V - nb) = nRT$$

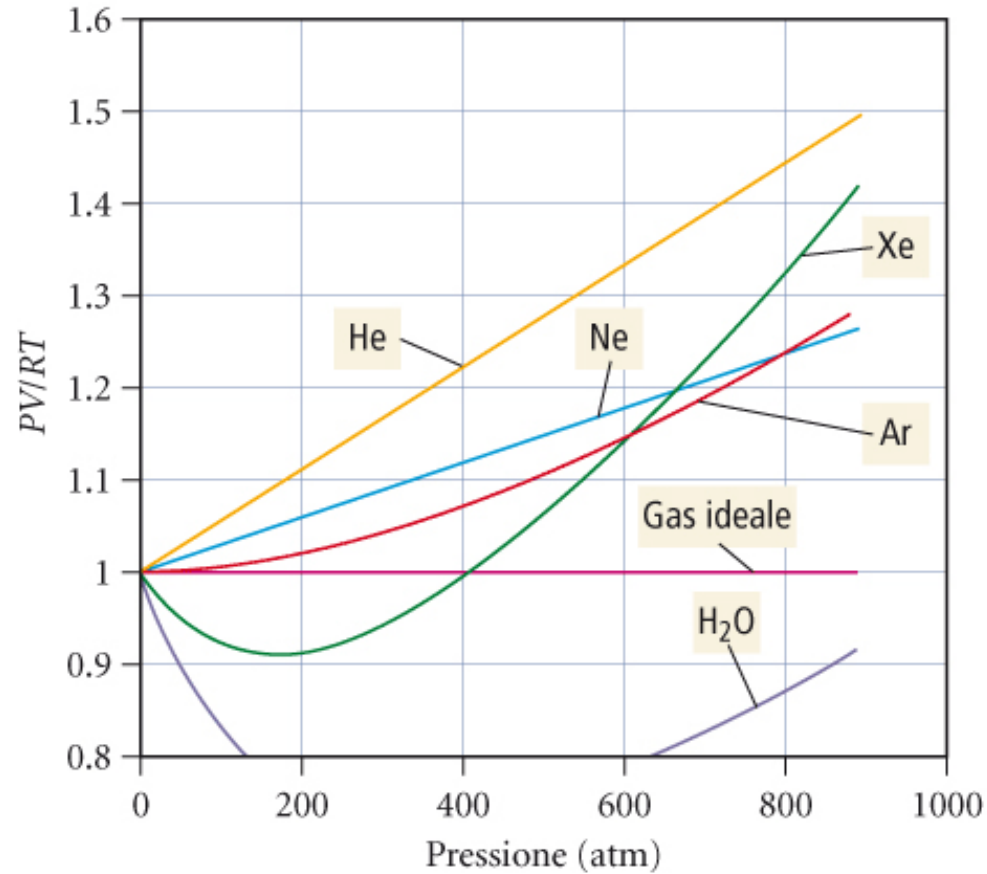
Fattore attrattivo correlato alla densità molare (n/V)

Fattore repulsivo correlato allo spazio occupato dalle particelle che non è interpenetrabile (repulsione di Pauli). b è chiamato covolume ed è una stima dello spazio occupato da una particella

TABELLA 5.5 Costante di van der Waals per alcuni gas

Gas	a ($L^2 \cdot atm/mol^2$)	b (L/mol)
He	0.0342	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0511
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
H ₂ O	5.46	0.0305
CH ₄	2.25	0.0428
CO ₂	3.59	0.0427
CCl ₄	20.4	0.1383

Il comportamento dei gas reali



Le curve che curvano verso il basso sono quelle con più alti contributi attrattivi, cioè con più alti valori di a

I valori di a in tabella sono correlati alla forza delle interazioni intermolecolari tra le particelle. Maggiori valori di a , più forti interazioni tra le particelle.