

STATO AERIFORME
Volume gas - liquido

1 mole di acqua liquida ($d=1 \text{ g/cm}^3$) = $18 \text{ g} = 18 \text{ cm}^3$
 pari a $18 \text{ cm}^3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{cm}^3 = 0.000018 \text{ m}^3$ ($d=1.0 \text{ g/cm}^3$)
 Volume molecola = $0.000018 \text{ m}^3 / 6.02 \times 10^{23} = 2.99 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
 Volume molecola = **30.0 Å³**

1 mole di acqua gassosa a 25 °C e 1 atm = $18 \text{ g} = 24465.8 \text{ cm}^3$
N.B. 10³ volte maggiore ($d=0.000736 \text{ g/cm}^3$)
 pari a $24465.8 \text{ cm}^3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{cm}^3 = 0.02447 \text{ m}^3$
 Volume a disposizione per molecola = $0.02447 \text{ m}^3 / 6.02 \times 10^{23} = 4.06 \times 10^{-26} \text{ m}^3$
 Volume a disposizione per molecola = **40600 Å³**
N.B. 10³ volte il volume proprio (molecolare)

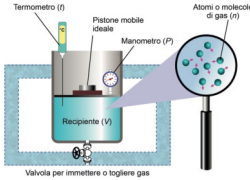
LO STATO AERIFORME E' MOLTO RAREFATTO

STATO AERIFORME

La materia allo stato aeriforme *non ha forma e volume proprio*, ma acquisisce il volume e la forma del recipiente che lo contiene.

Le sue caratteristiche tipiche sono:

- bassa densità ed elevata fluidità;
- espansibilità praticamente illimitata;
- elevata compressibilità;
- completa miscibilità con altri aeriformi.



Le proprietà fisiche di un aeriforme (*gas o vapore*) sono:
 Quantità di sostanza (**m** o **n**), volume (**V**), pressione (**P**) e temperatura (**T**)

E' prassi consolidata usare il termine gas per qualsiasi aeriforme.

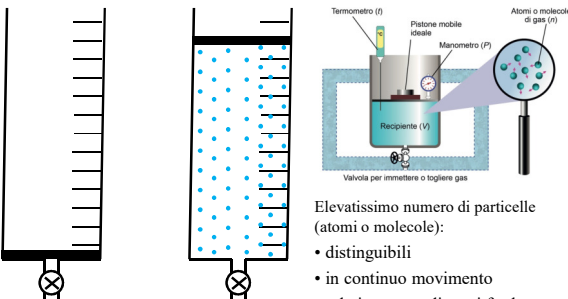
STATO AERIFORME
Le proprietà macroscopiche di un gas

Proprietà	Unità	Simbolo	Fattore di conversione
Massa (m)	Chilogrammo (SI)	Kg	
Quantità di materia (n)	Mole (SI)	mol	
	Metro cubo (SI)	m ³	
Volume (V)	Litro	L	1 L = 10 ⁻³ m ³
	Centimetro cubo (SI)	cm ³	1 cc = 10 ⁻⁶ m ³
	Pascal (SI)	Pa	1 Pa = 9.8692x10 ⁻¹⁰ atm
Pressione (P)	Chilopascal	kPa	1 kPa = 10 ³ Pa
	Megapascal	MPa	1 MPa = 10 ⁶ Pa
	Atmosfera	atm	1 atm = 101325 Pa
	Torr	Torr	1 torr = 1 mmHg (a 0 °C)
	Millimetro di mercurio	mmHg	1 mmHg = 0.00131579 atm
Temperatura (T)	Bar	Bar	1 bar = 100 kPa = 0.98692 atm
	Scala termodinamica (SI)	K	K = °C + 273.15
	Scala centigrada	°C	°C = K - 273.15 = (°F - 32) 1.8
	Scala Fahrenheit	°F	°F = 1.8 °C + 32 = 1.8K - 459.67

PER CONVENZIONE
 condizioni standard (TPS): 25 °C (T = 298.15 K) e P = 1 atm
 condizioni normali (TPN): 0 °C (T = 273.15 K) e P = 1 atm
N.B. a TPN il volume molare (V_m) di un gas ideale è pari a 22.4 L

STATO AERIFORME

Per un campione macroscopico di gas:



Elevatissimo numero di particelle (atomi o molecole):

- distinguibili
- in continuo movimento
- relativamente distanti fra loro (volume intrinseco trascurabile)
- con scarsa interazione reciproca

N.B. In 10 ml di aria a TPS ci sono 2.5×10^{20} molecole di gas

STATO AERIFORME

Modello del gas ideale

1) Molecole gassose (tante!!) come particelle puntiformi (volume proprio nullo) di massa pari alla massa molecolare

2) Le particelle sono animate da un continuo moto caotico

3) Urti fra particelle e con le pareti del recipiente completamente elastici

STATO AERIFORME

Gas reali e ideali a confronto

Gas reali	Gas ideali
Il gas è costituito da singole particelle (atomi o molecole) in perenne movimento	Il gas è costituito da singole particelle (atomi o molecole) in perenne movimento
Il movimento delle particelle è regolato dalle leggi del caso	Il movimento delle particelle è regolato dalle leggi del caso
Le particelle occupano un volume intrinseco piccolo, ma non trascurabile, rispetto al volume del recipiente.	Le particelle occupano un volume intrinseco nullo
Fra le particelle possono esistere deboli interazioni attrattive o repulsive.	Fra le particelle non esistono interazioni
Gli urti fra le particelle possono essere elastici o anelastici	Gli urti fra le particelle sono elastici

Il gas ideale è un buon *modello* soprattutto a temperature lontane dal punto di condensazione ed a pressioni relativamente basse.

Legge di stato dei gas (ideali)
PV = nRT

$R = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) PV = nRT

Per una data quantità (n) di gas a **temperatura T costante**

PV = cost $P_1V_1 = P_2V_2$

Legge isoterma di Boyle 1661): a temperatura costante, il volume V e la pressione P di una determinata quantità di gas sono inversamente correlati.

Ad un aumento dell'uno corrisponde una diminuzione dell'altra e viceversa.

$T_1 = T_2$

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) PV = nRT

Per una data quantità (n) di gas a **temperatura T costante**

PV = cost $P_1V_1 = P_2V_2$

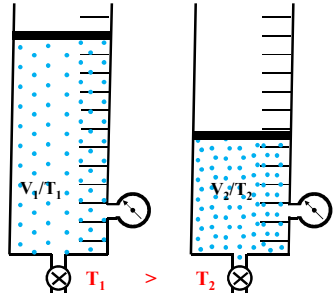
N.B. Il prodotto PV è direttamente proporzionale al n° di moli (n)

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

Per una data quantità (n) di gas a **pressione P costante**

$V = \text{cost } T$ $V_1/T_1 = V_2/T_2$ **N.B. T in Kelvin**



Legge isobara (anticipata per alcuni gas da *Charles* nel 1787, poi formulata in termini generali da *Gay-Lussac* nel 1802):

a pressione (esterna) costante, il rapporto fra il volume occupato da un determinato quantitativo di gas e la sua **temperatura assoluta** è costante

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

Per una data quantità (n) di gas a **pressione P costante**

$V = \text{cost } T$ $V_1/T_1 = V_2/T_2$ **N.B. T in Kelvin**

Legge isobara: a pressione (esterna) costante, il volume occupato da un determinato quantitativo di gas *crece* di una frazione pari a $V_0/273.15$ per ogni *aumento* della temperatura di 1 °C, e viceversa.

Con V_0 = volume iniziale a 0 °C e misurando t in °C:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \quad \text{ovvero} \quad V = \frac{V_0(273.15 + t)}{273.15}$$

La temperatura di **-273.15 °C** rappresenta lo **zero assoluto**, al di sotto del quale non è possibile scendere (si avrebbe V negativo).

$T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

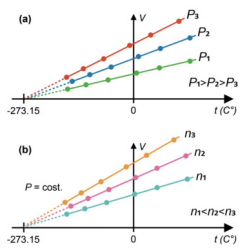
Per una data quantità (n) di gas a **pressione P costante**

$V = \text{cost } T$ $V_1/T_1 = V_2/T_2$ **N.B. T in Kelvin**

Legge isobara $V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right)$ (t in °C)

a) per un determinato quantitativo di un gas, per ogni valore di pressione (P_1, P_2, P_3 , *costante*), vale la legge isobara

b) a parità di pressione la pendenza della retta cresce linearmente con il numero di moli di gas presenti nel recipiente



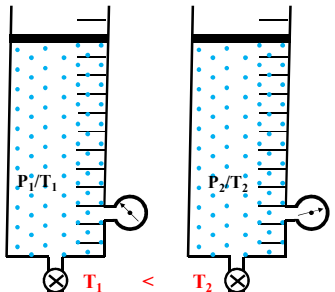
N.B. Al di sotto di una certa temperatura, il volume occupato dal gas può essere solo **estrapolato**.

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

Per una data quantità (n) di gas a **volume V costante**

$P = \text{cost } T$ $P_1/T_1 = P_2/T_2$ (**N.B. T in Kelvin**)



Legge isocora (*seconda legge di Gay-Lussac, 1802*): a volume costante, il rapporto fra la pressione di un determinato quantitativo di gas e la sua **temperatura assoluta** è costante

N.B. aumenta l'*agitazione termica* delle molecole del gas (e quindi gli urti con le pareti del recipiente)

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) PV = nRT

Per una data quantità (n) di gas a *volume V costante*

P = cost T P₁/T₁ = P₂/T₂ (N.B. T in Kelvin)

Legge isocora: a volume costante, la pressione di un determinato quantitativo di gas *crece* di una frazione pari a P₀/273.15 per ogni *aumento* della temperatura di 1 °C, e viceversa.

Con P₀ = volume iniziale a 0 °C e misurando *t* in °C:

$$P = P_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right) \quad \text{ovvero} \quad P = \frac{P_0(273.15 + t)}{273.15}$$

La temperatura di -273.15 °C rappresenta lo *zero assoluto*, al di sotto del quale non è possibile scendere (si avrebbe P negativa).

T(K) = t(°C) + 273.15

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) PV = nRT

Per una data quantità (n) di gas a *volume V costante*

P = cost T P₁/T₁ = P₂/T₂ (N.B. T in Kelvin)

Legge isocora $P = P_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$ (t in °C)

a) per un determinato quantitativo di un gas, per ogni valore di volume (V₁, V₂, *costante*), vale la legge isocora

b) a parità di volume la pendenza della retta cresce linearmente con il numero di moli di gas presenti nel recipiente.

N.B. Al di sotto di una certa temperatura, la pressione del gas può essere solo *estrapolata* (segmenti tratteggiati).

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) PV = nRT

PRINCIPIO (LEGGE) DI AVOGADRO

Nelle stesse condizioni di P e T, volumi uguali dello stesso gas o di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole (quindi anche di moli).

N.B. Il Principio di Avogadro ebbe una sua anticipazione nella *legge di combinazione dei volumi* (Gay-Lussac):
a temperatura e pressione costante, il rapporto dei volumi di due gas (V_A/V_B) che partecipano ad una reazione chimica è uguale al loro rapporto molare (n_A/n_B)

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) PV = nRT

APPLICAZIONI

Determinazione della massa molare M_m di un gas

Essendo $n = m/M_m$ (m = massa del campione gassoso)

$PV = mRT/M_m$ quindi $M_m = mRT/PV$

Inoltre, essendo per definizione $d = m/V$

per un gas risulta: $d = \frac{PM_m}{RT}$

N.B. La densità di un gas dipende da T e P

Infine, confrontando 2 campioni di gas diversi (stesse T e P)

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{M_{m2}}{M_{m1}}$$

N.B. la densità del gas 2 rispetto al gas 1 **NON** dipende da T

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

APPLICAZIONI

Dissociazione gassosa

Per alcune sostanze, invece, la **densità relativa diminuisce** al crescere della temperatura a causa della *dissociazione termica*

Parte delle molecole di gas A si dissociano in v frammenti gassosi

$$A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + 2 C_{(g)} + D_{(g)} + \dots \quad (v=4)$$

Inizio	n	-	-	-	-	Grado di dissociazione $\alpha = n_d/n$ $0 \leq \alpha \leq 1$
Variazione	$-n_d$	$+n_d$	$+2n_d$	$+n_d$		
Fine	$n - n_d$	$+n_d$	$+2n_d$	$+n_d$		
Fine	$n - \alpha n$	$+\alpha n$	$+2\alpha n$	$+\alpha n$		
Fine	$n(1 - \alpha)$	$(+\alpha n)$	$+2\alpha n$	$+\alpha n$		

Fine $n_{tot} = n(1 - \alpha) + v\alpha n = n[1 + \alpha(v - 1)] = ni$
($i =$ binomio di van't Hoff)

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

APPLICAZIONI

Equazione di stato dei gas che subiscono dissociazione gassosa

$$A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + 2 C_{(g)} + D_{(g)} + \dots \quad (v=4)$$

$$n_{tot} = n[1 + \alpha(v - 1)] = ni \quad (\text{N.B. } 1 \leq i \leq v)$$

Grado di dissociazione: $\alpha = n_d/n$ (N.B. $0 \leq \alpha \leq 1$)

$v =$ numero di particelle gassose prodotte per particella di gas (A) che si dissocia

$PV = n_{tot}RT = niRT = n[1 + \alpha(v - 1)]RT$

$PV = \frac{imRT}{M_m} \quad d = \frac{m}{V} = \frac{PM_m}{iRT}$

N.B. La densità di un gas che si dissocia è minore di quella «teorica»

LEGGI DEI GAS

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = nRT$

APPLICAZIONI

Miscela gassosa: pressioni parziali e legge di Dalton

(a parità di P, V e T)

$PV = n_A RT$ $PV = n_{tot} RT$
 $n_{tot} = n_A + n_B$

Il gas ideale è fatto di particelle puntiformi, quindi $PV = nRT$ vale per qualsiasi gas o miscela di gas (ideali)

Nel caso particolare raffigurato, P, T e V sono le stesse, quindi anche le moli totali di gas nei due recipienti sono uguali

Miscela gassosa: pressioni parziali e legge di Dalton

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = n_{tot}RT$

$P_A V = n_A RT$ $P_B V = n_B RT$ $P_{tot} V = (n_A + n_B) RT$

Sommando: $(P_A + P_B)V = (n_A + n_B)RT$ ovvero: $P_{tot} = P_A + P_B$

Miscela gassosa: pressioni parziali e legge di Dalton

Equazione di stato dei gas (ideali) $PV = n_{tot}RT$

DUE MODI DI ESPRIMERE LA LEGGE DI DALTON

1) Una miscela di gas (ideali) in un recipiente esercita una pressione P che è pari alla somma delle **pressioni parziali** di ciascun gas costituente la miscela:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_i = \sum_i P_i$$

2) Pressione parziale (P_i) del componente *i*-esimo: pressione di quel componente *i* se da solo occupasse lo stesso volume V della miscela (alla stessa temperatura T)

quindi: $P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$ $P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$... $P_i = \frac{n_i RT}{V}$

e anche: $P = \sum_i P_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{nRT}{V}$ (con $n = \sum_i n_i$)

Miscela gassosa: pressioni parziali e frazioni molari

Quindi: $P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$ $P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$... $P_i = \frac{n_i RT}{V}$

e anche: $P = \sum_i P_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{nRT}{V}$ (con $n = \sum_i n_i$)

Dividiamo membro a membro:

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n} \quad \frac{P_2}{P} = \frac{n_2}{n} \dots \quad \text{quindi in generale} \quad \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = \chi_i$$

$\chi_i =$ **frazione molare** del componente *i*-esimo N.B. $\sum_i \chi_i = 1$

Quindi: $P_1 = P \chi_1$ $P_2 = P \chi_2$... in generale $P_i = P \chi_i$

La **pressione parziale** P_i di ciascun componente *i* di una miscela gassosa è uguale al prodotto della pressione totale P della miscela per la **frazione molare** χ_i di quel componente.

Miscela gassosa: volumi parziali e frazioni molari

Volume parziale: volume occupato dal componente *i* nelle stesse condizioni di P e T di una miscela gassosa che occupa un volume totale V:

$$V_i = \chi_i V$$

$V_A = n_A RT/P$ $V_B = n_B RT/P$ $V = V_A + V_B = (n_A + n_B) RT/P$

Miscela gassosa: densità e massa molare media

La densità di una miscela gassosa può essere scritta come:

$$d = \frac{(m_1 + m_2 + \dots + m_i)}{V}$$

dove m_i è la massa (grammi) del singolo componente *i*-esimo

Ricordando che $m = n M_m$

$$d \times V = n_1 M_{m1} + n_2 M_{m2} + \dots + n_i M_{mi}$$

dove M_{mi} è la massa molare del componente *i*-esimo

Dividendo per il numero totale **n** di moli della miscela:

$$\frac{d \times V}{n} = \chi_1 M_{m1} + \chi_2 M_{m2} + \dots + \chi_i M_{mi} = \sum_i \chi_i M_{mi}$$

La quantità $\sum_i \chi_i M_{mi}$ viene definita **massa molare media** ($M_{m,media}$) di una miscela gassosa

Notare la corrispondenza con la definizione di **massa atomica media**

Miscela gassosa: densità e massa molare media

$$\frac{d \times V}{n} = \chi_1 M_{m1} + \chi_2 M_{m2} + \dots + \chi_i M_{mi} = \sum_i \chi_i M_{mi} = M_{m,media}$$

Ricordando che $(V/n) = RT/P$ si può scrivere:

$$d = \frac{PM_{m,media}}{RT}$$

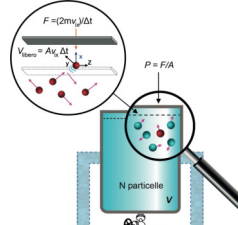
che è analoga a quella vista per un singolo componente

Quindi la densità di una *miscela gassosa* è uguale a quella di un *ipotetico gas* la cui massa molare è uguale alla *massa molare media della miscela*

Fin qui ci siamo occupati dello stato di un campione gassoso. Ora vediamone le caratteristiche dinamiche (funzionali alla cinetica delle reazioni chimiche)

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

Un gas **puro** consiste di un **grande numero di particelle identiche** in continuo e rapido movimento



Queste particelle (tutte di massa m) hanno una *distribuzione di velocità*:

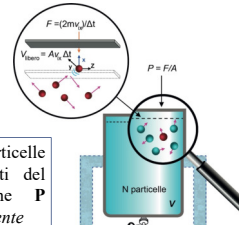
$$(N_1, v_1); (N_2, v_2); \dots; (N_i, v_i)$$

per ciascun gruppo di N_i particelle con velocità v_i presenti in un volume di gas V

Ovviamente risulta $N_1 + N_2 + \dots + N_i = N$
che è il numero totale di particelle nel volume V

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

Ricordando che la velocità è una **grandezza vettoriale**, si assume che le N_i particelle si muovano con *eguale probabilità* in tutte le direzioni con velocità (in modulo) v_i



Durante il loro movimento, le particelle collidono fra di loro e con le pareti del recipiente, determinando la pressione **P** all'interno del gas e sulle pareti del recipiente

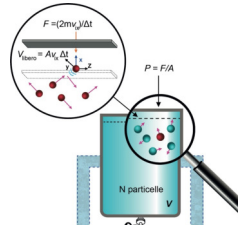
Tale pressione si ottiene dividendo la forza **F** impartita a ciascuna parete dalle particelle che con essa collidono per l'area superficiale **A** della parete stessa

$$P = F/A$$

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

Quindi per calcolare la pressione **P = F/A** esercitata dal gas, bisogna:

- calcolare la forza f_i che ciascuna particella di massa m e velocità v_i impartisce alla parete del recipiente a seguito di un urto;
- moltiplicare f_i per il numero di particelle che urtano la parete con velocità v_i ;
- calcolare la forza totale **F** sommando i contributi derivanti dagli urti di tutte le particelle aventi diverse velocità v_i e dividere il valore ottenuto per l'area **A** della parete.



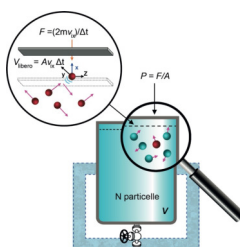
Preso una particella con velocità v_i , che in un sistema di riferimento (x, y, z) possiede componenti vettoriali v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} (di cui almeno una non nulla)...

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

Consideriamo ora solo le particelle con $v_{ix} > 0$, *potenzialmente in grado* di collidere con la parete del recipiente.

Se l'urto della particella è *elastico*, esso determinerà il cambiamento del segno di v_{ix} , ma non del suo valore assoluto.

Per la **II legge della dinamica**, la forza impartita alla parete dalla collisione della singola particella risulta:

$$f_i = f_{ix} = ma_{ix} = \frac{m\Delta v_{ix}}{\Delta t} = \frac{[mv_{ix} - (-mv_{ix})]}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t}$$


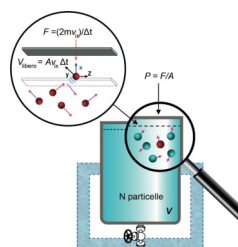
TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

Ciò si potrà verificare quando la particella con velocità v_{ix} entrerà nel volume V_{libero} prossimo alla parete del recipiente in cui questa non colliderà con altre particelle nell'intervallo di tempo Δt

$$V_{libero} = A v_{ix} \Delta t$$

Il *numero totale* di particelle che urtano contro la parete con velocità v_{ix} si ottiene moltiplicando il valore di V_{libero} per N/V (che rappresenta il numero di particelle aventi velocità v_i contenute nell'unità di volume) **diviso 2** (solo le particelle che viaggiano lungo l'asse x *positivo* contribuiscono agli urti sulla superficie A):

Particelle che urtano con velocità v_i $= \frac{1}{2} \frac{V_{libero} N_i}{V} = \frac{1}{2} \frac{A v_{ix} \Delta t N_i}{V}$



TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

Quindi la forza totale F_i esercitata dalle particelle che urtano con velocità v_i è

$$F_i = \left(\frac{2mv_{ix}}{\Delta t} \right) \frac{1}{2} \left(\frac{A v_{ix} \Delta t N_i}{V} \right)$$

ovvero $F_i = \frac{mv_{ix}^2 AN_i}{V}$

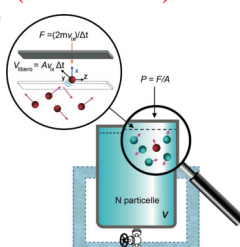
cui corrisponde una pressione $P_i = F_i/A$

$$P_i = \frac{mv_{ix}^2 N_i}{V}$$

Quindi la pressione totale P esercitata da tutti i gruppi di particelle è:

$$P = \frac{mv_{1x}^2 N_1}{V} + \frac{mv_{2x}^2 N_2}{V} + \dots + \frac{mv_{ix}^2 N_i}{V}$$

Moltiplicando e dividendo il secondo membro per N...



TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle (PV = nRT = cost)

$$P = \frac{mN}{V} \left[\frac{v_{1x}^2 N_1 + v_{2x}^2 N_2 + \dots + v_{ix}^2 N_i}{N} \right]$$

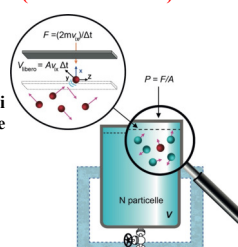
In cui fra parentesi quadre c'è la **media dei quadrati delle componenti x delle singole velocità** v_1, v_2, \dots, v_i ovvero $[(v_x^2)_{av}]$

$$P = \frac{mN}{V} (v_x^2)_{av}$$

Poiché il movimento delle particelle è del tutto casuale:

$$(v_x^2)_{av} = (v_y^2)_{av} = (v_z^2)_{av}$$

Inoltre, la velocità è una grandezza vettoriale il cui modulo v vale:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$


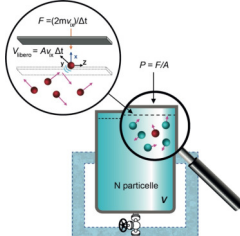
TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle ($PV = nRT = \text{cost}$)

Quindi, la quantità $(v^2)_{av}$ (detta *velocità quadratica media* delle particelle che costituiscono il gas, risulta:
 $(v^2)_{av} = (v_x^2)_{av} + (v_y^2)_{av} + (v_z^2)_{av} = 3(v_x^2)_{av}$

Cosicché la precedente $P = \frac{mN}{V} (v_x^2)_{av}$ diventa $P = \frac{mN}{3V} (v^2)_{av}$
equazione fondamentale della teoria cinetica dei gas

Moltiplicando e dividendo per 2 il secondo membro e ricordando che $N = n\mathcal{N}$ (\mathcal{N} = numero di Avogadro):

$$PV = \frac{1}{2} n \mathcal{N} \left[\frac{1}{2} m (v^2)_{av} \right]$$



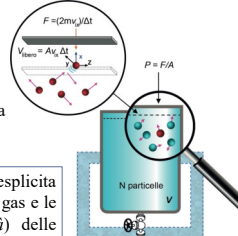
TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle ($PV = nRT = \text{cost}$)

...e ricordando che $E_{cin} = (1/2)mv^2$, questa equazione si scrive:
 $PV = \frac{1}{2} n \mathcal{N} (E_{cin})_{av}$

dove il prodotto $\mathcal{N}(E_{cin})_{av}$ è l'energia cinetica *totale* di **una mole** di gas

N.B. L'equazione stabilisce una relazione esplicita fra le proprietà macroscopiche **P** ed **V** di un gas e le proprietà nanoscopiche (*massa e velocità*) delle particelle che lo costituiscono

Confrontandola con l'equazione di stato, è immediato che

$$\mathcal{N}(E_{cin})_{av} = \frac{3}{2} RT$$


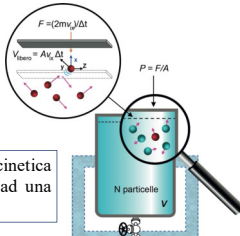
TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle ($PV = nRT = \text{cost}$)

$$\mathcal{N}(E_{cin})_{av} = \frac{3}{2} RT$$

Quindi, a T costante, l'energia cinetica $(E_{cin})_{av}$ è una costante (legge di Boyle in termini microscopici)

La quantità $\mathcal{N}(E_{cin})_{av}$ rappresenta l'energia cinetica di traslazione di **una mole** di gas (ideale) ad una data temperatura T

L'equazione fornisce il *significato microscopico della temperatura*. Essa evidenzia la proporzionalità diretta fra T di un gas e la velocità con la quale *in media* le particelle si muovono. Il nesso fra temperatura e *grado di agitazione* atomico o molecolare resta qualitativamente valido anche per liquidi e solidi.



TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Derivazione della legge di Boyle ($PV = nRT = \text{cost}$)

$$\mathcal{N}(E_{cin})_{av} = \frac{3}{2} RT$$

per una singola particella si scrive: $(E_{cin})_{av} = 3RT/2\mathcal{N}$

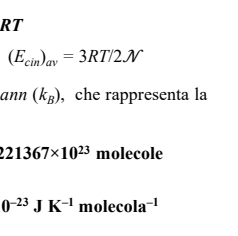
Il rapporto R/\mathcal{N} è la *costante di Boltzmann* (k_B), che rappresenta la costante dei gas *per particella*

Essendo $R = 8.314510 \text{ J K}^{-1}$ e $\mathcal{N} = 6.0221367 \times 10^{23}$ molecole

risulta $k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ molecola}^{-1}$

$$(E_{cin})_{av} = \frac{1}{2} m (v^2)_{av} = \frac{3}{2} k_B T$$

rappresenta l'energia cinetica posseduta *in media* da una singola particella di gas, quando questo si trovi ad una data temperatura T



TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Distribuzione delle velocità molecolari (es. N₂)

Per le curve a 300 K e a 1200 K sono indicate la *velocità più probabile* (v^* ; punto azzurro), la *velocità media* ($(v)_{av}$; punto giallo) e la *radice quadrata della velocità quadratica media* ($\sqrt{(v^2)_{av}}$; punto arancione) delle molecole.

Una caratteristica della distribuzione a campana delle velocità molecolari è che esiste un rapporto preciso fra v^* , $(v)_{av}$ e $\sqrt{(v^2)_{av}}$ delle particelle:

$$(v)_{av} = 1.129 v^* \qquad \sqrt{(v^2)_{av}} = 1.225 v^*$$

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Distribuzione delle velocità molecolari (es. N₂)

- Il numero di molecole del campione (sempre lo stesso) è rappresentato dall'area sottesa dalle curve
- Il numero di molecole con velocità elevate aumenta all'aumentare della temperatura

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Distribuzione delle velocità molecolari per gas diversi

La distribuzione delle velocità molecolari è inoltre influenzata dalla massa m delle particelle del gas, cioè dal suo peso atomico o molecolare.

Questo è il grafico per diversi gas, tutti alla temperatura di 300 K.

Il valore di v^* cresce al diminuire della massa molare del gas e diventa in particolare circa 4 volte maggiore passando da O₂ a H₂

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Effusione gassosa e legge di Graham

Nell'equazione $(E_{cin})_{av} = \frac{1}{2} m(v^2)_{av} = \frac{3}{2} k_B T$

tenuto conto che $(v)_{av} = 0.922 \sqrt{(v^2)_{av}}$

ad una certa temperatura T $(v)_{av} = \text{costante} \sqrt{(m)^{-1}}$

Quindi, a temperatura costante, la *velocità media* delle particelle del gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso atomico o molecolare del gas

Effusione gassosa: passaggio di un gas attraverso un foro di dimensioni inferiori al *cammino libero medio* delle particelle.

Le particelle attraversano il foro una alla volta (legge di Graham)

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Legge di Graham (1850)

Ad una data temperatura e pressione, la *velocità di effusione* v_{eff} di un gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molecolare (ovvero della sua massa molare, dato che i due valori numerici coincidono):

$$v_{eff} = costante \left(\sqrt{\frac{1}{m}} \right) = costante' \left(\sqrt{\frac{1}{M_m}} \right)$$

N.B. E' formalmente identica alla $(v)_{av} = costante \sqrt{(m)^{-1}}$

E' infatti comprensibile che, in assenza di urti reciproci, la velocità con la quale le particelle possono attraversare il foro altro non sia che la velocità con la quale *in media* esse si muovono all'interno del recipiente.

TEORIA CINETICA DEI GAS (ideali)
Legge di Graham (1850)

La legge di Graham è alla base di tecniche utilizzate in pratica per la separazione dei componenti di una miscela gassosa per passaggio attraverso membrane porose

Flusso del gas → ← Tempo

$$\frac{v_{eff}(1)}{v_{eff}(2)} = \frac{t_{eff}(2)}{t_{eff}(1)} = \sqrt{\frac{M_{m2}}{M_{m1}}}$$

Il rapporto $\sqrt{(M_{m2}/M_{m1})}$ rappresenta il *fattore di arricchimento* per la specie più leggera da miscele equimolari dei due gas (a parità di P e T).

Es. Se la miscela è equimolare in H₂ e O₂: $\frac{v_{eff}(H_2)}{v_{eff}(O_2)} = \sqrt{\frac{32.0 \text{ uma}}{2.0 \text{ uma}}} = 4$

GAS REALI: FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ

Gas ideale: volume intrinseco trascurabile e nessuna interazione.
Ottimo modello per basse P e per T relativamente elevate (lontane dal punto di condensazione).

Scostandosi da queste condizioni le particelle si trovano abbastanza vicine da sviluppare interazioni, sia attrattive che repulsive, di entità non più trascurabile.
L'effetto è misurabile in termini di deviazioni dal comportamento ideale attraverso lo studio del *fattore di compressibilità z*

A temperatura costante, rispetto alla P prevista per il gas ideale: a «**bassa pressione**» si osservano sia deviazioni positive (**maggiore P**: piccole molecole omopolari), che negative (**minore P**: molecole più polarizzabili).
Ad «**alta pressione**» c'è sempre deviazione positiva.

GAS REALI: FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ

Gas ideale: volume intrinseco trascurabile e nessuna interazione.
Ottimo modello per basse P e per T relativamente elevate (lontane dal punto di condensazione).

Inoltre, si osserva che se un gas viene scaldato, z tende ad aumentare.

Alla cosiddetta *temperatura di Boyle* (T_B), il gas si comporta idealmente ($z = 1$) in un ampio intervallo di pressione. Ogni gas ha la sua propria T_B

GAS REALI: EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI O DI VAN DER WAALS

Nei gas reali $z \neq 1$ a causa di interazioni non trascurabili, *sia attrattive che repulsive*, tra le particelle che costituiscono il gas.

Quando fra le particelle insorgono *forze attrattive*, parte dell'energia cinetica (traslazionale) viene convertita in energia di interazione fra le particelle stesse.

Ciò riduce sia l'efficacia degli urti contro le pareti del recipiente che il numero di urti nell'unità di tempo.

Il gas reale esercita dunque una pressione *minore* di quella prevista dal modello ideale.

E' lecito attendersi che tale diminuzione sia maggiore all'aumentare del numero di particelle di gas (o meglio della *concentrazione* n/V).

van der Waals: l'effetto di queste forze attrattive sono esprimibili come

$$a(n/V)(n/V) = a(n^2/V^2)$$
dove a è una costante positiva caratteristica di ciascun gas

GAS REALI: EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI O DI VAN DER WAALS

Quindi a causa delle *interazioni attrattive*

$$P = \frac{nRT}{V} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Inoltre van der Waals correlò le *interazioni repulsive* con il volume proprio del gas (i cui effetti sono maggiori ad alta pressione):

se b è il volume materialmente occupato da una mole di gas (*covolume*), il volume effettivamente disponibile al gas è $(V - nb)$

Quindi l'equazione qui sopra diventa
l'equazione di stato dei gas reali o di van der Waals:

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

GAS REALI: EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI O DI VAN DER WAALS

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

Il termine a (misura dell'entità delle *forze attrattive* fra le particelle) è atteso essere piccolo per atomi leggeri o molecole omopolari, ma più elevato per molecole eteropolari quali H_2O e NH_3 , che sono in grado di sviluppare interazioni attrattive relativamente intense quali il legame a idrogeno.

Il termine b (misura dell'entità delle *forze repulsive*) rappresenta il volume di recipiente non disponibile in quanto occupato da una mole di particelle. Esso è quindi atteso crescere al crescere delle dimensioni e del numero degli atomi che formano le molecole del gas.

GAS REALI: EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI O DI VAN DER WAALS

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

Per valutare l'efficacia dell'equazione di van der Waals, prima la riscriviamo per una mole di gas ($n = 1$):

$$\left[P + \frac{a}{V^2} \right] = \frac{RT}{(V - b)}$$

poi moltiplichiamo entrambi i membri per V/RT :

$$\left[\frac{PV}{RT} + \frac{a}{VRT} \right] = \frac{V}{(V - b)}$$

infine esprimiamo il fattore di compressibilità:

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{(V - b)} - \frac{a}{VRT}$$

GAS REALI: EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI O DI VAN DER WAALS

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{(V-b)} - \frac{a}{VRT}$$

Il fattore di compressibilità z è espresso da due contributi:

- uno, *sempre maggiore di 1*, pari a $V/(V-b)$, che riflette le forze repulsive (attraverso b);
- l'altro, *sempre minore di zero*, derivante dal termine $-a/(VRT)$, che riflette le forze attrattive (attraverso a).

In linea con l'aspettativa che z sia tendenzialmente:

- positivo per specie gassose quali H_2 , N_2 e O_2 , capaci solo di deboli interazioni attrattive (*bassi valori di a*);
- negativo per specie gassose capaci di sviluppare interazioni attrattive più forti (*grandi valori di a*).

GAS REALI: FENOMENI CRITICI

Studio della pressione di un gas in funzione del volume a diverse T.

Il gas ideale segue la legge di Boyle.

Il gas reale no (es. CO_2).

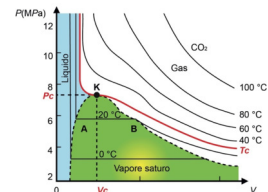
Al di sopra della *temperatura critica*

T_c , un gas può essere compresso senza ottenere la sua liquefazione (*aeriforme = gas*).

Al di sotto della temperatura critica, la compressione provoca invece la liquefazione (*aeriforme = vapore*).

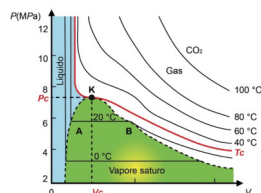
Ciò si verifica ad un ben determinato valore di pressione, indicato come **tensione di vapore del liquido a quella temperatura** (es. isobara A-B).

Il punto K sull'isoterma rossa viene indicato come **punto critico**, caratterizzato dai **parametri critici** T_c , P_c e V_c peculiari per ciascun gas.



GAS REALI: FENOMENI CRITICI

Per temperature maggiori o uguali a 31.0 °C la CO_2 è gassosa, ma per temperature poco al di sopra di 31.0 °C, sono evidenti le deviazioni dal comportamento ideale.



Per temperature al di sotto di 31.0 °C, il gas può essere compresso fino ad un determinato valore di P, al di sopra del quale si nota la comparsa di una fase liquida e man mano che il volume del recipiente si riduce, si osserva la progressiva diminuzione del quantitativo di gas, fino a completa liquefazione, mentre il valore della pressione si mantiene costante (es. linea AB).

Tale valore di P si indica come *tensione di vapore* del liquido alla temperatura dell'esperimento.

GAS REALI: FENOMENI CRITICI

Una volta formata la *fase liquida*, questa si rivela praticamente incompressibile (impennate delle isoterme all'interno della zona azzurra).

Per $T < 31.0$ °C si noti il progressivo diminuire della tensione di vapore ed il parallelo aumento dell'ampiezza dell'intervallo di condensazione.

All'*isoterma critica* ($T_c = 31.0$ °C) il punto di incipiente e di totale liquefazione della CO_2 si registrano allo stesso volume (**punto critico K**).

Nella pratica si considerano:

- *gas* sono aeriformi la cui T_c è decisamente al di sotto della temperatura ambiente media (circa 20 °C);
- *vapori* quegli aeriformi la cui T_c è decisamente al di sopra della temperatura ambiente.

