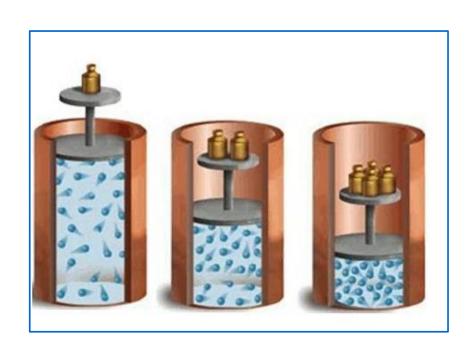
Lezione 7 - I gas



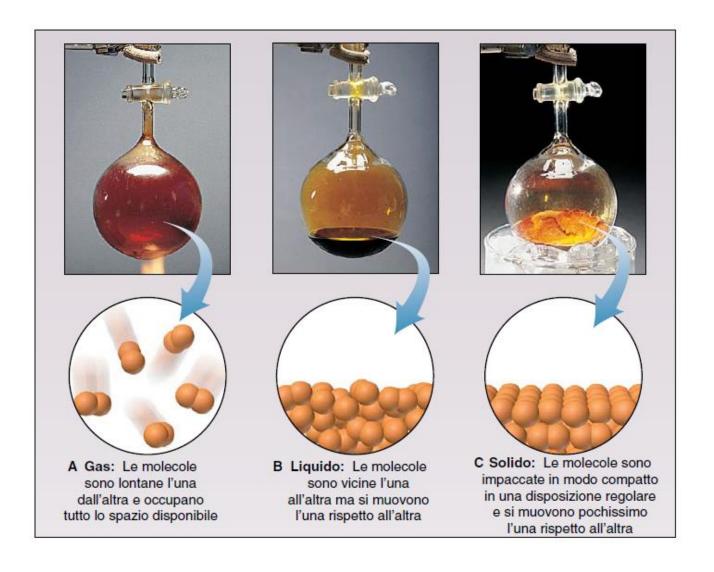
Lezione 7 - I gas

- Proprietà dei gas
- Pressione di un gas e sua misurazione
- Le leggi dei gas
- Equazione di stato dei gas perfetti
- La teoria cinetica dei gas: un modello del comportamento dei gas
- I gas reali: deviazioni dal comportamento dei gas perfetti

Proprietà dei gas

- Il volume V di un gas varia notevolmente al variare della pressione P
 - Il volume dei solidi e dei liquidi non è apprezzabilmente influenzato dalla pressione.
- Il volume di un gas varia notevolmente al variare della temperatura T.
 - I gas si espandono se riscaldati e si contraggono se raffreddati.
 - La variazione di volume è da 50 a 100 volte maggiore per I gas rispetto a liquidi e solidi.
- I gas hanno una viscosità relativamente bassa.
- La maggior parte dei gas ha densità relativamente basse.
- I gas sono miscibili in tutte le proporzioni.

I tre stati di aggregazione della materia

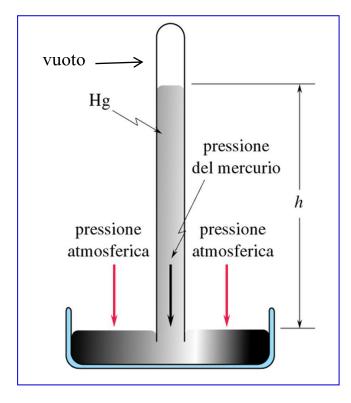


Pressione di un gas e sua misurazione

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

- La pressione atmosferica è generata dalla forza esercitata dai gas atmosferici sulla superficie terrestre.
- La pressione atmosferica diminuisce con l'altitudine.

La pressione - Esperimento di Torricelli



h = 760 mm Hg

Pressione = forza / area di una superficie

760 mm Hg (a 0°C) = 760 torr = 1 atm

 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

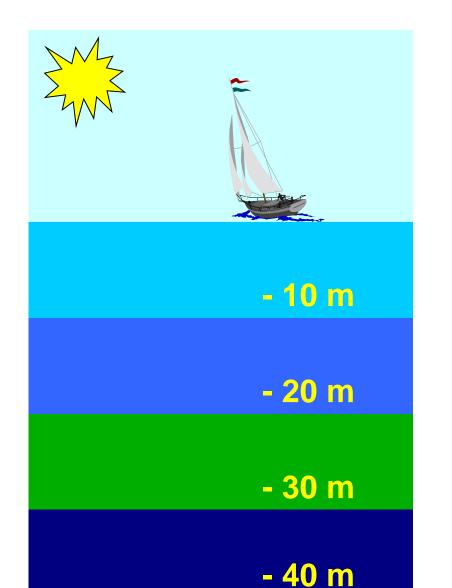
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

 $1.01325 \text{ bar} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$

Unità di misura della pressione

Unità	Pressione atmosferica
pascal (Pa); kilopascal (kPa) atmosfera (atm)	$1,01325 \times 10^5 \mathrm{Pa}; 101,325 \mathrm{kPa}$ 1 atm*
millimetro di mercurio (mmHg) bar	760 mmHg* 1,01325 bar

- •1 bar = 100 kPa = 10000 Pa
- -1 atm = 1.01325 bar



10 m di acqua esercitano una pressione di ~1 atm

1 atm

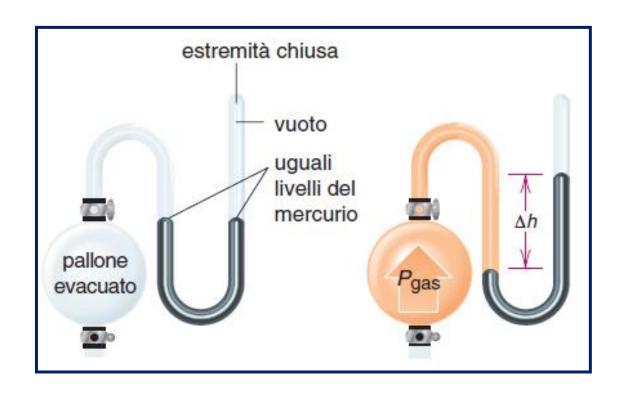
2 atm (1 atm + 1 atm)

3 atm (1 atm + 2 atm)

4 atm (1 atm + 3 atm)

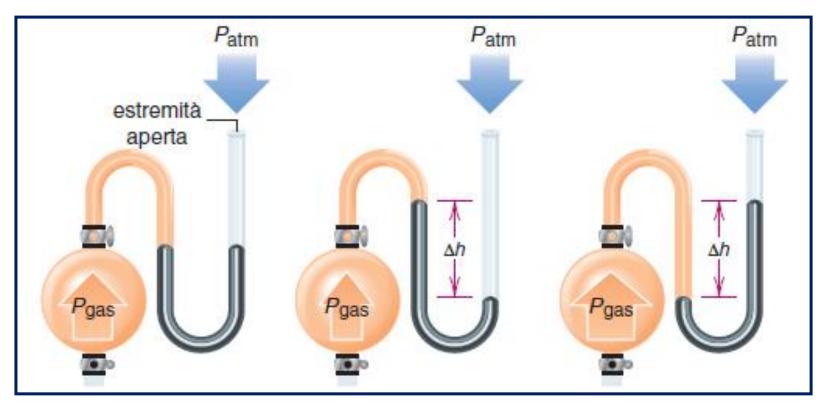
5 atm (1 atm + 4 atm)

Manometro a tubo chiuso



- Un gas inserito nel pallone abbassa il livello di Hg
- Δh , è una misura della pressione del gas, $P_{gas.}$

Manometro a tubo aperto



$$P_{gas} = P_{atm}$$

 $\Delta h = 0$

$$P_{gas} < P_{atm}$$

 $P_{gas} = P_{atm} - \Delta h$

$$P_{gas} > P_{atm}$$

 $P_{gas} = P_{atm} + \Delta h$

Le leggi dei gas

- Il comportamento fisico dei gas è descritto dalle variabili:
 - pressione(P)
 - temperatura (7)
 - volume (V)
 - quantità (numero di moli, n)
- Un gas ideale è un gas per cui le relazioni tra queste variabili sono lineari.
- Nessun gas è realmente ideale. a pressioni e temperature ordinarie.
- La maggior parte dei gas si comporta quasi idealmente

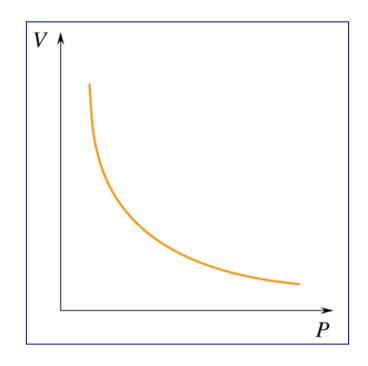
Legge di Boyle

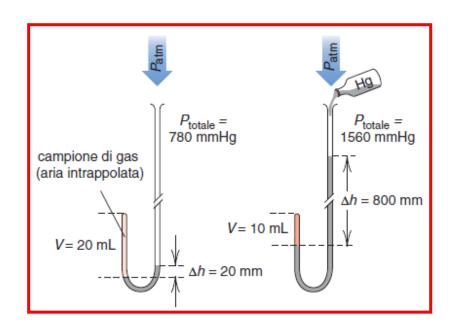
$$V \propto \frac{1}{P}$$

 Il volume di un gas è inversamente proporzionale alla pressione a temperatura e numero di moli costanti.

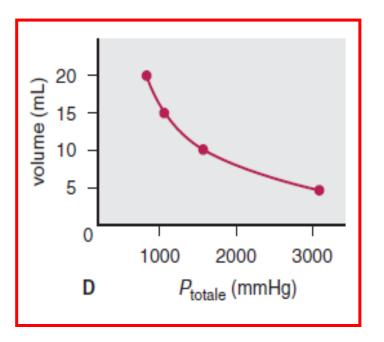
$$V = k_1/P$$
 (T e n costanti)

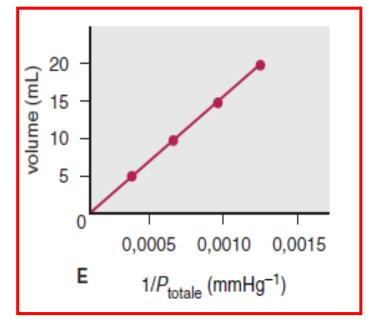
k₁ non dipende dal tipo di gas





V(mL)		(mmHg) + P _{atm} =	P _{totale}	1/P _{totale}	<i>PV</i> (mmHg ⋅ mL)
20,0	20,0	760	780	0,00128	1,56 × 10 ⁴
15,0	278	760	1038	0,000963	1,56 × 10 ⁴
10,0	800	760	1560	0,000641	1,56 × 10 ⁴
5,0	2352	760	3112	0,000321	1,56 × 10 ⁴





Legge di Charles

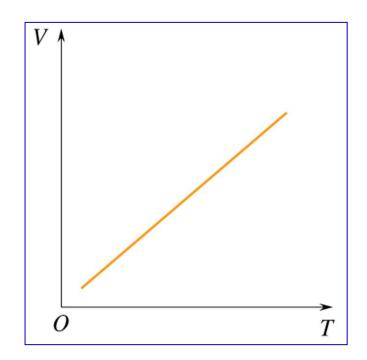
$$V \propto T$$

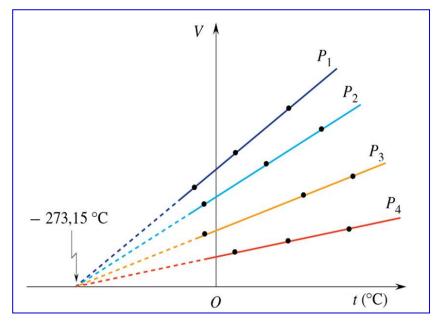
 Il volume di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta a pressione e numero di moli costante.

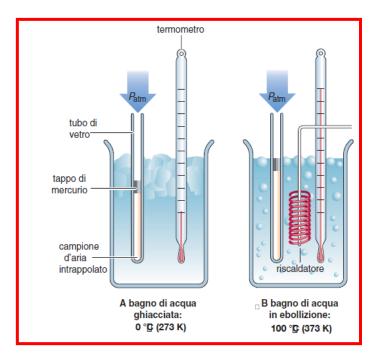
$$V = k_2 T$$
 (P e n costanti)

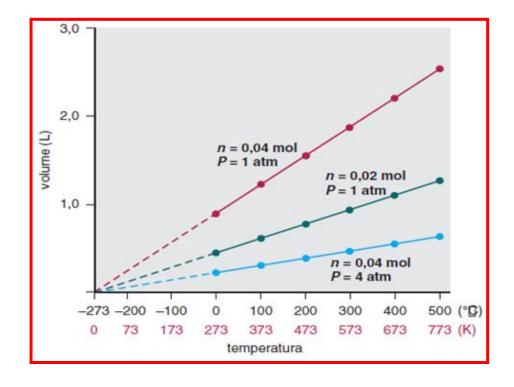
$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$$

k₂ non dipende dal tipo di gas









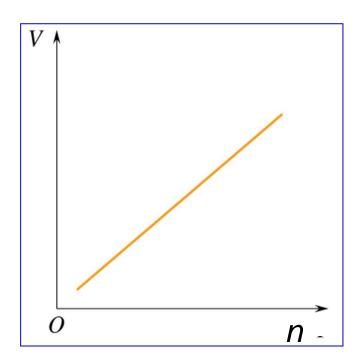
Legge di Avogadro

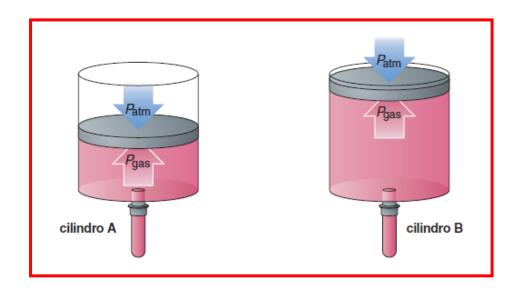
 $V \propto n$

- In una reazione i volumi di gas reagenti sono in rapporto di numeri piccoli interi (Gay Lussac)
- Ipotesi di Avogadro: volumi uguali di gas differenti nelle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole
- Il volume di un gas è direttamente proporzionale alla sua quantità ad una data temperatura e pressione

$$V = k_3 n$$
 (T e P costanti)

k₃ non dipende dal tipo di gas





Il cilindro B contiene una quantità di gas doppia rispetto al cilindro A

Legge di Avogadro: *a* una temperatura fissa e a una pressione fissa, volumi uguali di **ogni** gas perfetto contengono numeri uguali di particelle (o di moli).

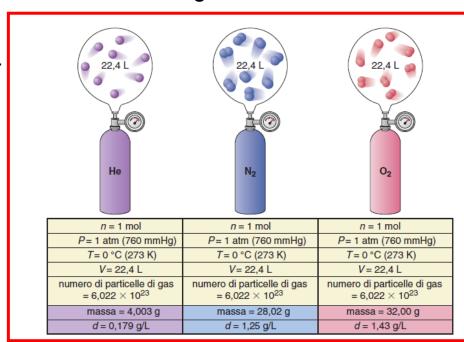
Condizioni normali

STP (o NTP) o temperatura e pressione standard (normali):

- $T = 0^{\circ}C (273.15 \text{ K})$
- P = 1 atm (760 mmHg)

Il volume molare standard (normale) è il volume di 1 mol di gas ideale a STP

Volume molare standard = 22.4141 L



Equazione di stato dei gas perfetti

Relazione tra l'equazione di stato dei gas perfetti e le leggi dei gas ideali

$$V = k_1 \frac{1}{P} \qquad V = k_2 T \qquad V = k_3 n$$

$$V = R \frac{nT}{P}$$

$$V = R \frac{nT}{P}$$

Equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT$$

- Il valore di R si ottiene misurando V, P, T e n di un gas.
- Esempio: in condizioni normali

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm x } 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol x } 273,15 \text{ K}} = \frac{0,0821 \text{ atm-L}}{\text{mol-K}}$$

- R è la costante universale dei gas;
- Il valore numerico di R dipende dalle unità di misura usate.

$$R = 8,314 \text{ J/mol-K}$$

Equazione di stato dei gas perfetti

$$P_1V_1 = n_1RT_1$$
 $P_2V_2 = n_2RT_2$
$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} = R$$

 L'equazione di stato dei gas perfetti diventa una delle singole leggi dei gas quandi due delle quattro variabili sono mantenute costanti

P e T costanti	
n e T costanti	
n e P costanti	
n e V costanti	

$$V_1/n_1 = V_2/n_2$$
 Avogadro
 $V_1P_1 = V_2P_2$ Boyle
 $V_1/T_1 = V_2/T_2$ Charles
 $P_1/T_1 = P_2/T_2$

Applicazione dell'equazione di stato dei gas perfetti Densità dei gas

$$\frac{m}{V} = d = \frac{\mathcal{M} \times P}{RT}$$

Ponsità direttamente proporzionale a $\mathcal M$ inversamente proporzionale a T

Applicazione dell'equazione di stato dei gas perfetti

Massa molare

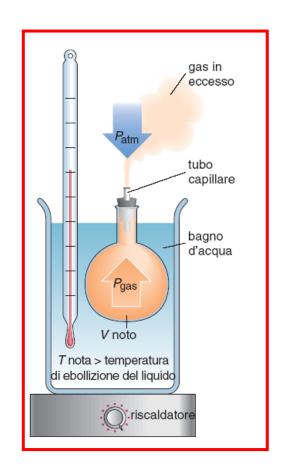
$$PV = nRT$$

$$n = \frac{m}{\mathcal{M}} = \frac{PV}{RT}$$

m massa

$$\mathcal{M} = \frac{\mathsf{mRT}}{\mathsf{PV}}$$

Unaquantità di un liquido viene vaporizzata, e il gas riempie il pallone di volume noto a temperatura nota. Il gas in eccesso fugge attraverso il tubo capillare fi no a $P_{\rm gas} = P_{\rm atm}$. Quando il pallone viene raffreddato, il gas condensa, si determina la massa del liquido e \mathcal{M}



Miscele di gas – Legge di Dalton

- I gas sono miscibili in tutte le proporzioni.
- Ogni gas presente in una miscella si comporta come se fosse l'unico gas presente (se non avvengono reazioni chimiche)



- In una miscela ogni gas esercita una pressione uguale alla pressione che il gas eserciterebbe se fosse solo
- La pressione esercitata da ogni gas in una miscela è definita pressione parziale.

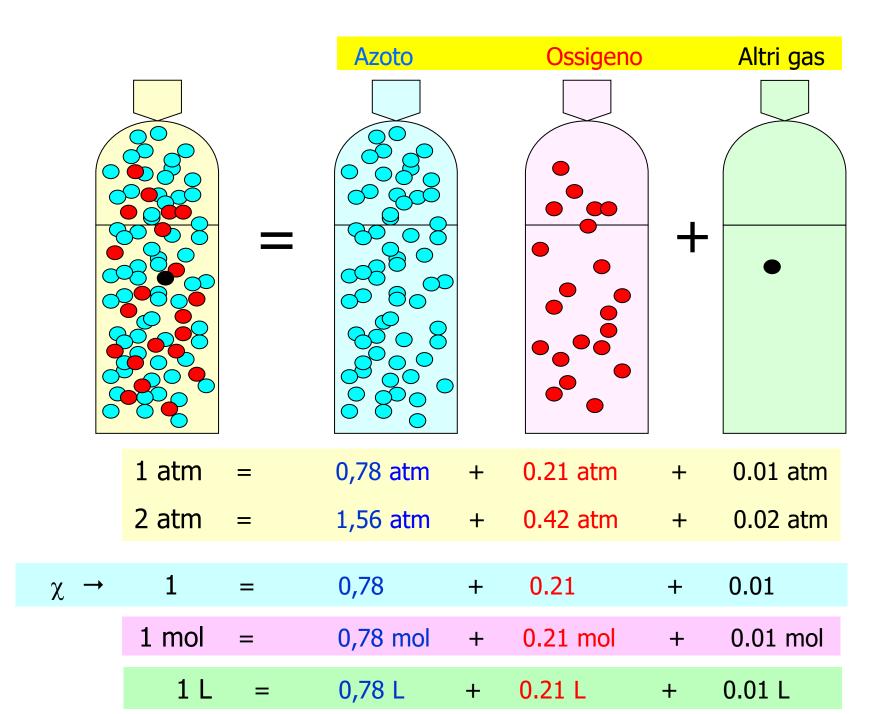
$$P_{tot} = n_{tot} \frac{RT}{V} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V} = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V}$$

$$n_A \frac{RT}{V} = p_A \qquad n_B \frac{RT}{V} = p_B$$

$$P_{tot} = p_A + p_B$$

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^{N} p_i$$

Legge di Dalton: la pressione totale di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali dei gas che compongono la miscela



Pressione parziale - Frazione Molare

$$n_A \frac{RT}{V} = p_A$$
 $n_B \frac{RT}{V} = p_B$
$$n_{tot} = n_A + n_B$$
 $n_{tot} \frac{RT}{V} = P_{tot}$
$$I = \chi_A + \chi_B$$

$$\frac{p_A}{P_{tot}} = \frac{n_A}{n_{tot}} = \chi_A$$

$$\frac{p_B}{P_{tot}} = \frac{n_B}{n_{tot}} = \chi_B$$

$$1 = \sum_{i=1}^n \chi_i$$

$$p_{A} = \chi_{A} P_{tot}$$

$$p_B = \chi_B P_{tot}$$

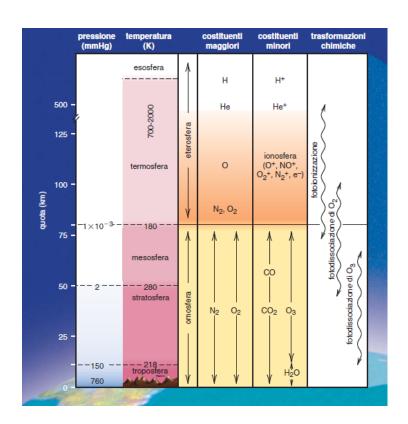
$$P_{tot} = \sum_{i=1}^{N} p_i$$

 La pressione parziale di un gas in una miscela è uguale alla sua frazione molare moltiplicata per la pressione totale

Pressione e temperatura nell'atmosfera terrestre

Composizione dell'aria secca a livello del mare

Componente	Frazione molare
azoto (N ₂)	0,78084
ossigeno (O ₂)	0,20946
argon (Ar)	0,00934
diossido di carbonio (CO ₂)	0,00033
neon (Ne)	$1,818 \times 10^{-5}$
elio (He)	$5,24 \times 10^{-6}$
metano (CH ₄)	2×10^{-6}
cripton (Kr)	$1,14 \times 10^{-6}$
idrogeno (H ₂)	5×10^{-7}
monossido di diazoto (N2O)	5×10^{-7}
monossido di carbonio (CO)	1×10^{-7}
xenon (Xe)	8×10^{-8}
ozono (O ₃)	2×10^{-8}
ammoniaca (NH ₃)	6×10^{-9}
diossido di azoto (NO ₂)	6×10^{-9}
monossido di azoto (NO)	6×10^{-10}
diossido di zolfo (SO ₂)	2×10^{-10}
solfuro di idrogeno (H ₂ S)	2×10^{-10}



Teoria cinetica dei gas

Teoria cinetica dei gas

- James Clerk Maxwell (1831 1879)
- Ludwig Boltmann (1844 1906)
- La teoria cinetica o cinetico-molecolare dei gas spiega il comportamento macroscopico dei gas a livello delle singole particelle (atomi o molecole)
- La teoria trae conclusioni sul comportamento dei gas mediante deduzioni matematiche
- Spiega le leggi dei gas a cui si era pervenuti empiricamente



Teoria cinetica dei gas - Postulati

Volume delle particelle

I gas sono costituiti da un insieme di singole particelle (atomi o molecole) di volume estremamente piccole rispetto al volume del recipiente che le contiene

→ le particelle hanno una massa ma sono prive di volume (masse puntiformi)

Moto delle particelle

Le particelle di gas si muovono con moto rettilineo, casuale e continuo eccetto quando urtano contro le pareti del recipiente che le contiene o contro le altre particelle.

- → le particelle sono in moto costante, rettilineo e casuale
- → collidono tra di loro e con e pareti del recipiente
- → tra due urti consecutivi le particelle non si influenzano reciprocamente.
- → le collisioni sono molto veloci; nella maggior parte del tempo le particelle non collidono.

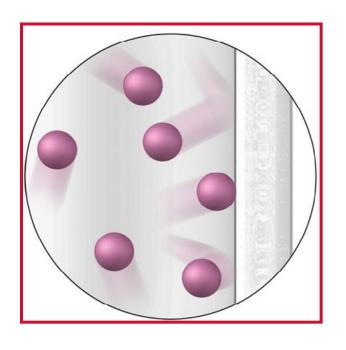


Urti delle particelle

Gli urti sono elastici. Le particelle acquistano o cedono energia a seguito delle collisioni ma in un insieme di particelle a T costante l'energia totale resta costante

- → le molecole si scambiano energia ma non perdono energia
- → la loro energia cinetica totale E_k è costante

Teoria cinetica dei gas – La pressione dei gas

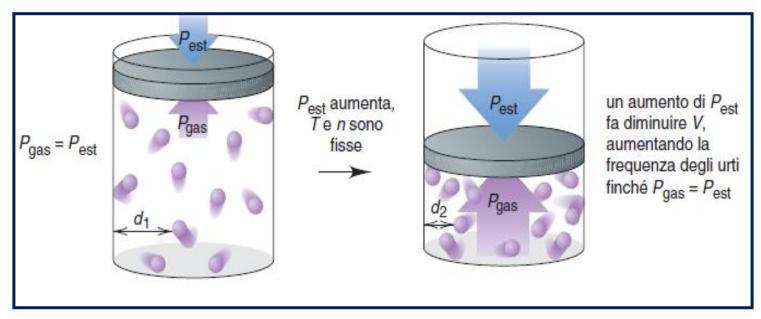


- La Pressione è originata dalle collisioni tra le particelle di gas e le pareti del recipiente
- Le particelle esercitano una forza sulla superficie della parete (anche la parete esercita una forza)
- Maggiore è il numero di particelle, maggiore è la frequenza degli urti, maggiore è la pressione

Teoria cinetica dei gas – La legge di Boyle

PV = costante

Le molecule sono masse puntiformi separate da uno spazio vuoto, all'aumentare della pressione esercitata il volume diminuisce



Le particelle urtano le pareti da una distanza media, d₁.

Le particelle urtano le pareti da una distanza media minore $(d_2 < d_1)$.

Minore è la distanza tra le particelle, maggiore è la frequenza degli urti, maggiore è la pressione

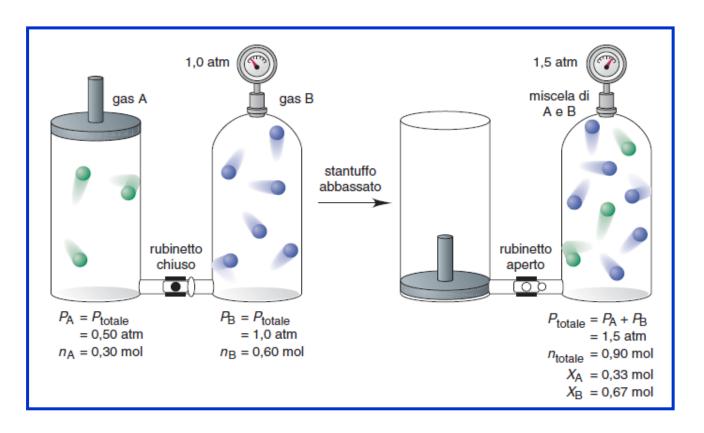
Teoria cinetica dei gas – La legge di Dalton

$$P_{\rm A} + P_{\rm B} = P_{\rm totale}$$

$$P_A = X_A \times P_{\text{totale}}$$

 $P_B = X_B \times P_{\text{totale}}$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{totale}}$$

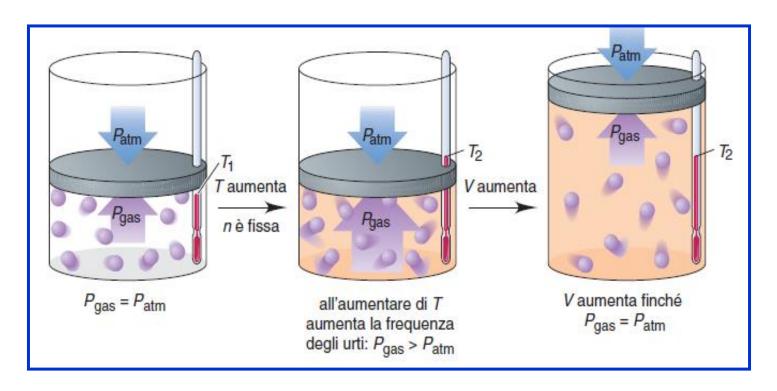


$$X_{B} = \frac{n_{B}}{n_{totale}}$$

Aggiungendo molecole di A a B, il numero di particelle aumenta proporzionalmente ad A, maggiore è la frequenza degli urti, maggiore è la pressione

Teoria cinetica dei gas – La legge di Charles

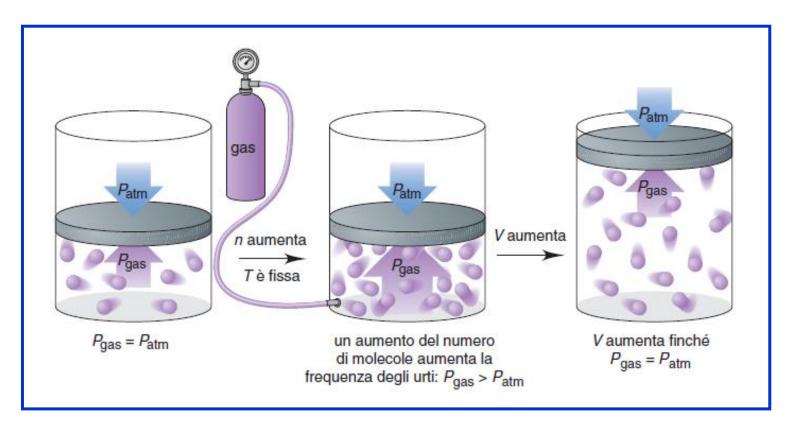
 $V \propto T$



 Maggiore è la T, maggiore è la velocità delle molecule e l'energia cinetica, maggiore è la frequenza degli urti, maggiore è la pressione sulle pareti, aumenta il volume

Teoria cinetica dei gas – La legge di Avogadro

 $V \propto n$



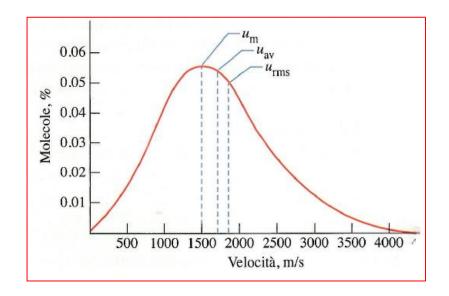
 Aumentando il numero di particelle, maggiore è la frequenza degli urti, maggiore è la pressione sulle pareti, aumenta il volume

Distribuzione delle velocità molecolari

- Le molecole di un gas si muovono con velocità diverse
- Frazione di molecole F(u) che si muove ad una velocità u (equazione di distribuzione di Maxwell):

$$F(u) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} u^2 e^{-(Mu^2/2RT)}$$
 M massa molare
T temperatura
u velocità molecolare

- La distribuzione delle velocità delle molecole ad una data T segue un andamento a campana asimmetrica
- Le molecole hanno una velocità media u_{av} ed una velocità più probabile (o velocità modale) u_m

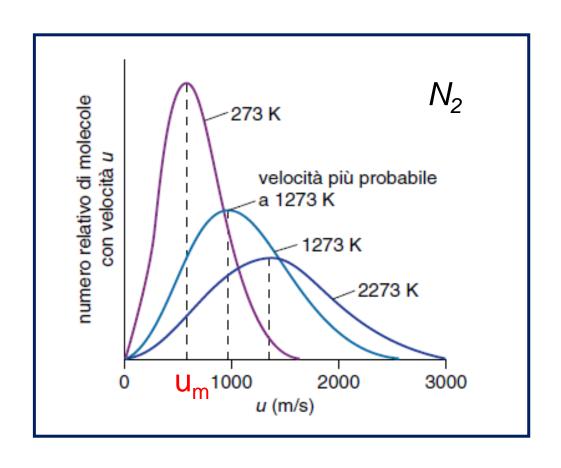


Distribuzione delle velocità molecolari idrogeno gassoso a 0 °C

La percentuale delle molecole con una certa velocità è riportata in funzione della velocità. Sono indicate tre particolari velocità. La velocità più probabile, $u_{\rm m}$ è circa 1500 m/s; la velocità media, $u_{\rm av}$, è circa 1700 m/s; la radice quadrata della velocità quadratica media, $u_{\rm rns}$, è circa 1800 m/s. Si noti che $u_{\rm m} < u_{\rm av} < u_{\rm rns}$.

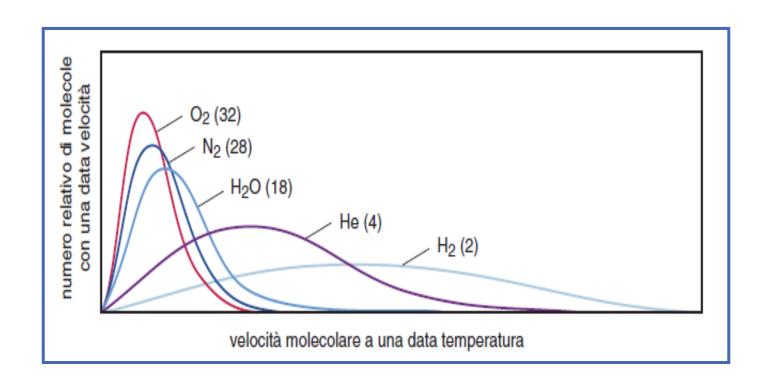
Distribuzione delle velocità molecolari a diversa temperature

- La distribuzione di velocità dipende dalla temperatura T e dalla massa molare M
- La velocità più probabile u_m (velocità posseduta dal numero più elevato di molecole di ogni altra velocità) aumenta all'aumentare di T



Distribuzione delle velocità molecolari e massa molare

- La distribuzione di velocità dipende dalla temperatura T e dalla massa molare M
- La velocità più probabile u_m aumenta al diminuire di M
- Alla stessa T, le particelle di un gas più pesante si muovono più lentamente di quelle di un gas più leggero.



Energia cinetica media e velocità quadratica media

L'energia cinetica di una molecola ad una data T è:

$$E_k = \frac{1}{2} m u^2$$

 L'energia cinetica media di un insieme di molecole ad una data T è data dal prodotto di m per la media dei quadrati delle velocità :

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

Velocità quadratica media:

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{rms}$$

 L'energia cinetica delle molecole la cui velocità è la velocità quadratica media u_{rms} è pari all'energia cinetica media delle molecole:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} m u_{rms}^2$$

Velocità quadratica media delle molecole e temperatura

• Quando una molecola urta la parete del recipiente cambia direzione e trasferisce quantità di moto *mu* (impulso).

impulso \propto (massa della particella) \times (velocità molecolare) impulso \propto (mu_x)

 La pressione del gas P è il prodotto dell'impulso per la frequenza delle collisioni:

$$P \propto (mu_x) \times (u_x) \times (N/V) \propto (N/V) mu_x^2$$

 Le molecole hanno velocità diverse, bisogna considerare il valor medio dei quadrati della velocità

$$P \propto \frac{N}{V} m \overline{u_x^2}$$

• Considerando tutte le molecole non solo quelle che si muovono lungo la direzione x si ricava:

$$PV = \frac{1}{3} N_{\rm A} m \overline{u^2}$$

dove ū² è la velocità quadratica media

da cui
$$3RT = M\overline{u^2}$$

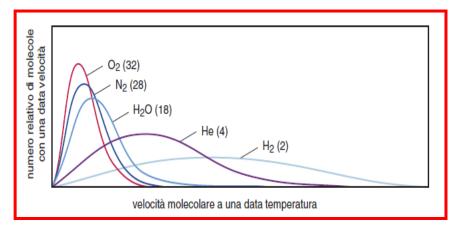
$$3RT = N_A m \overline{u^2}$$

- La velocità quadratica media delle particelle dipende dalla Temperatura (K) e dalla massa molare (Kg/mol)
- Molecole di massa maggiore hanno velocità minore alla stessa T

$$u_{\rm rms} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3 RT}{M}}$$

$$R = 8.314$$

- $R = 8.3145 \,\mathrm{J}\,\mathrm{mol}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$
- Tutti i gas hanno la stessa energia cinetica media ad una data T: $\bar{E}_k = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$
- Le particelle di un gas più pesante si muovono più lentamente di quelle di un gas più leggero



Energia cinetica media delle molecole e temperatura

$$PV = \frac{1}{3} N_{A} m \overline{u^{2}} = \frac{2}{3} N_{A} \left(\frac{1}{2} m \overline{u^{2}} \right)$$

$$RT = \frac{2}{3} N_{A} \overline{e_{k}}$$

$$\overline{e_{k}} = \frac{3}{2} \left(\frac{RT}{N_{A}} \right)$$

 Si può dedurre che l'energia cinetica media è uguale al prodotto della temperatura assoluta per una costante

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

- La temperatura è in relazione con l'energia media del moto molecolare.
- Al crescere di T l'energia cinetica media cresce

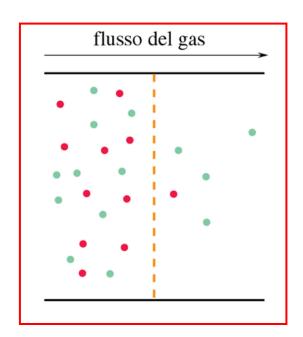
Effusione -Legge di Graham

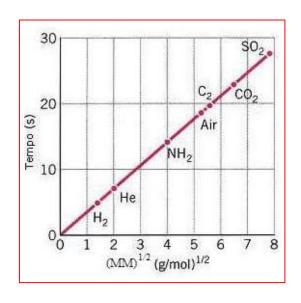
- Effusione processo con cui un gas fugge da un recipiente che lo contiene attraverso un piccolo foro trasferendosi in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto.
- Legge di Graham: la velocità di effusione v_{eff} è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare.

$$v_{eff} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

- Un gas più leggero ha una velocità di effusione maggiore di un gas più pesante, alla stessa T.
- Il tempo di effusione è direttamente proporzionale alla massa molare *M*

$$t_{eff} \propto \sqrt{M}$$



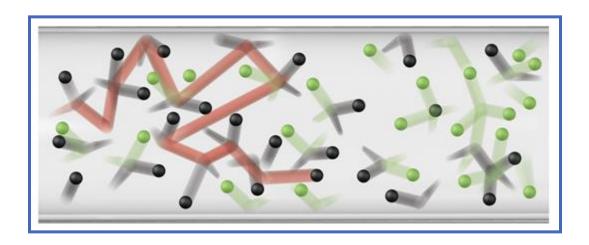


Legge di Graham Determinazione della massa molare di un gas

 Misurando il tempo (la velocità) di effusione di due gas ad una data T è possible calcolare la massa molare incognita M_x di un gas conoscendo la massa molecolare M_A dell'altro gas:

$$\frac{v_X}{v_A} = \sqrt{\frac{M_A}{M_X}}$$

Diffusione dei gas



La diffusione è il movimento di un gas attraverso un altro gas.

Legge di Graham: la velocità di diffusione v_{diff} è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare

$$v_{diff} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

$$\frac{v_B}{v_A} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

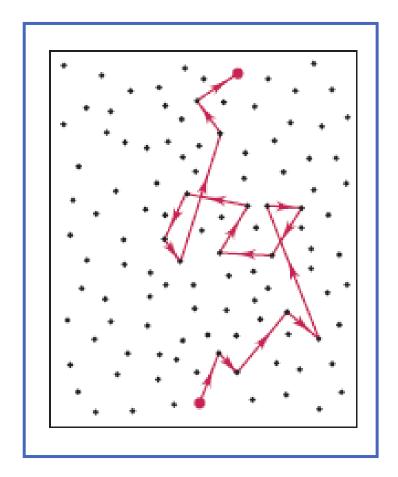
Diffusione dei gas - Libero cammino medio

- Nell'attraversare uno spazio una molecola urta contro altre molecole e percorre un cammino non lineare.
- Il cammino libero medio λ è il cammino medio che la molecola percorre tra due urti consecutivi ad una data T ed una data P (ricavabile dalla teoria cinetica; d è diametro della molecola; k_B costante di Boltzmann)

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d^2 P}}$$

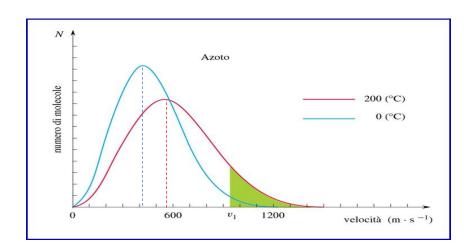
La frequenza degli urti (o delle collisioni) Z
 espressa in sec⁻¹ si ricava dividendo la velocità più
 probabile u_m delle molecole di gas per il cammino
 libero medio λ

$$Z = u_m/\lambda$$



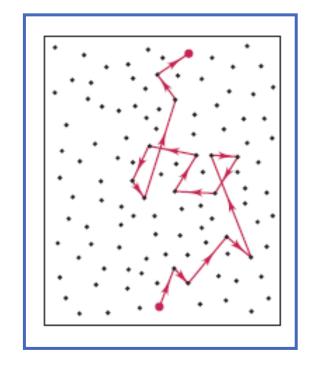
Libero cammino medio - Esempio

Molecola N₂ a 20°C e 1 atm:

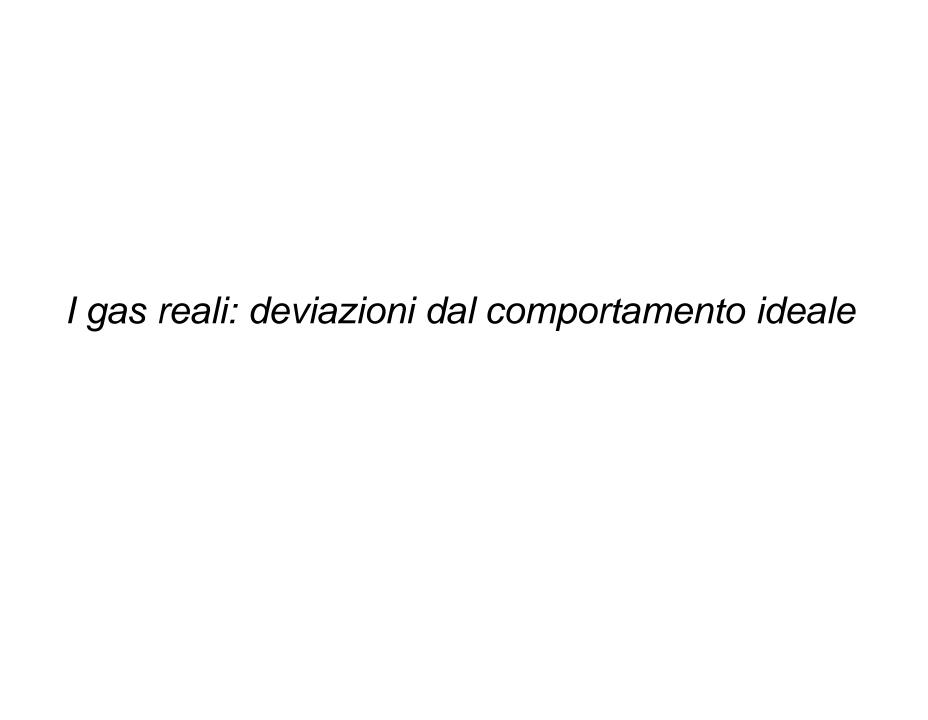




- Velocità quadratica media u_{rgs}: 0.51 km/sec
- Diametro molecola d: 3.7x10⁻¹⁰ m
- Libero cammino medio λ: 6.6x10⁻⁸ m



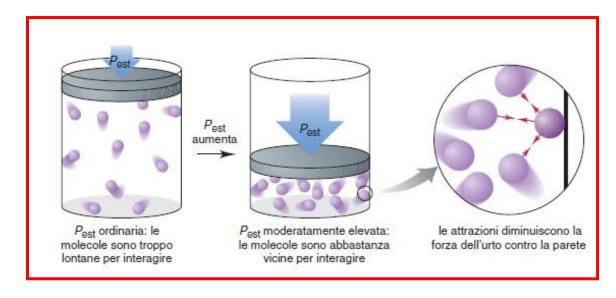
• Frequenza degli urti Z: $\frac{4.7 \times 10^{-2} \text{ m/s}}{6.6 \times 10^{-8} \text{ m/collisioni}} = 7.1 \times 10^9 \text{ collisioni/sec}$



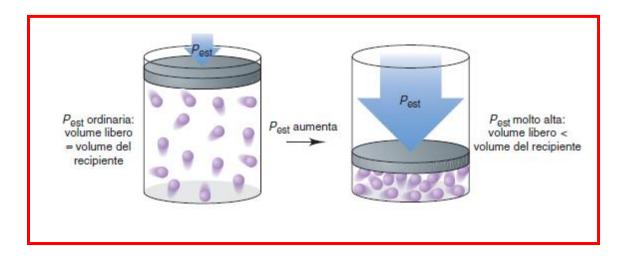
I gas reali: deviazioni dal comportamento ideale

- I gas reali deviano dal comportamento ideale descritto dalla teoria cinetica.
- I gas reali hanno un volume reale.
 - Le particelle di gas non sono masse puntiformi, ma hanno un volume determinato dalle masse dei loro atomi e dalle lunghezze dei loro legami.
- Nei gas reali esistono forze intermolecolari attrattive e repulsive.
- Le maggiori deviazioni dall'idealità si osservano a bassa temperatura e alta pressione.

Effetto delle attrazioni intermolecolari sulla P di un gas



Effetto del volume molecolare sul V di un gas

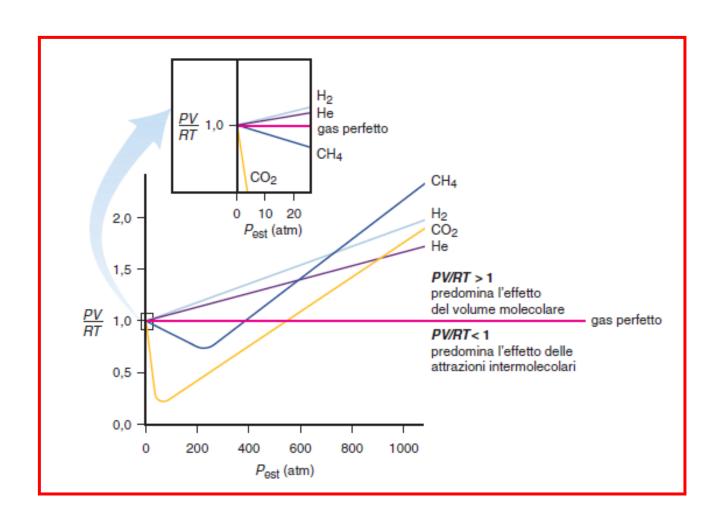


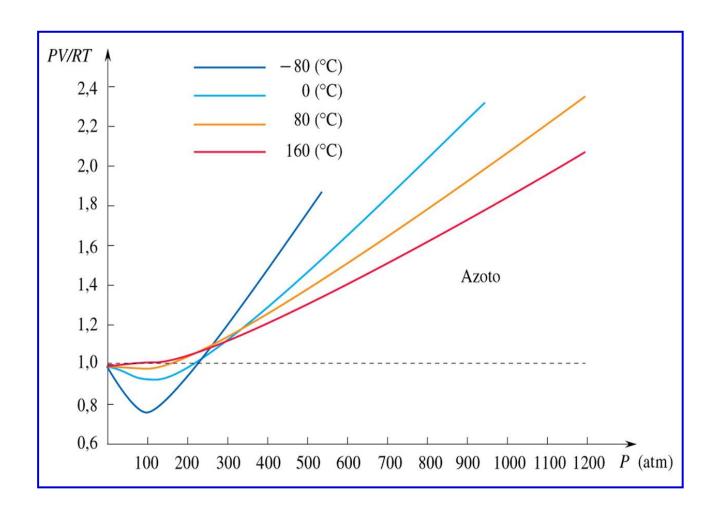
Volume molare di alcuni gas in condizioni normali di T e P (0°C, 1 atm)

V_{m}	_	RT	
v m	_	Р	

Gas	Volume molare (L/mol)	Punto (tempe- ratura) di conden- sazione (°C)
Не	22,435	-268,9
H_2	22,432	-252,8
Ne	22,422	—246,1
gas perfet	to 22,414	_
Ar	22,397	185,9
N ₂	22,396	195,8
O_2	22,390	183,0
CO	22,388	—191 ,5
Cl ₂	22,184	34,0
NH ₃	22,079	33,4

Deviazioni dall'idealità al crescere della pressione esterna





Equazione di van der Waals

- V è il volume del recipiente
 Il Volume reale delle particelle gassose è inferiore a V (V ridotto di nb)
- P è la pressione misurata

 La pressione reale delle particelle gassose è superiore
 per effetto delle attrazioni intermolecolari
 (P aumentato di n²a/V²)

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

- •a e b costanti di van der Waals
- •a dipende dalle attrazioni intermolecolari
- •b dipende dal volume delle particelle

Gas (a	a ntm · L²/mo	b (L/mol) 2)
Не	0,034	0,0237
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
CO_2	3,59	0,0427
CH_4	2,25	0,0428
NH_3	4,17	0,0371
H_2O	5,46	0,0305