

CAPITOLO 5 - I GAS

Solamente 11 elementi sono presenti in natura allo stato gassoso in condizioni standard (25° e 1 atm), tra questi vi sono tutti i gas nobili che sono gas monoatomici.

Tutti i gas hanno le seguenti caratteristiche fisiche:

- Assumono il volume e la forma dei loro contenitori
- Sono i più comprimibili tra gli stati della materia
- Si mescolano completamente e in modo omogeneo se costretti in un medesimo contenitore
- Hanno densità decisamente inferiore rispetto ai liquidi e ai solidi

La pressione

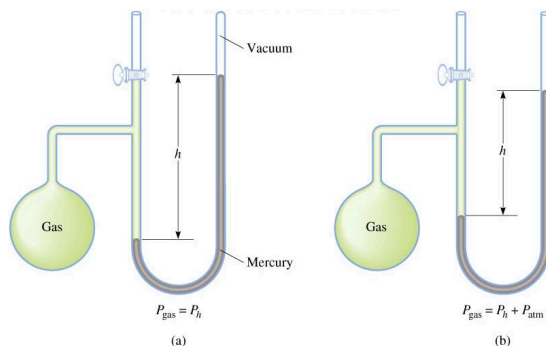
I gas esercitano **pressione** su ogni superficie con cui vengono a contatto perché le molecole gassose sono in costante movimento. La pressione può essere definita come la forza applicata per unità di superficie e dunque **pressione = forza/area**. L'unità di misura SI della pressione è il Pascal (Pa), definito come Newton per metro quadro [N/m²], viene spesso utilizzata anche l'atmosfera che equivale a:

$$\begin{aligned}1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} \\1 \text{ atm} &= 101325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa}\end{aligned}$$

Gli atomi e le molecole che compongono l'atmosfera sono soggetti all'attrazione gravitazionale della Terra. Di conseguenza l'atmosfera è molto più densa vicino alla superficie terrestre e dunque la pressione atmosferica è maggiore. Più si avanza in altitudine, più l'aria diventa rarefatta. La forza percepita da una qualsiasi area esposta all'atmosfera terrestre è uguale al peso della **colonna d'aria** che vi trova sopra e la **pressione atmosferica** è la pressione esercitata dall'atmosfera della Terra. Per misurare la pressione atmosferica si ricorre ad alcuni strumenti tra i quali il **barometro** costituito da un tubo di vetro chiuso ad un'estremità e riempito con del mercurio. Se il tubo viene immerso in una vaschetta contenente del mercurio parte di esso fluirà fuori dal tubo lasciando il vuoto. Il peso del mercurio rimasto nel tubo bilanciato dalla pressione atmosferica che agisce sulla superficie del mercurio contenuto nella vaschetta.

La **pressione atmosferica standard** equivale alla pressione che bilancia una colonna di mercurio alta esattamente 760 mm a 0° sul livello del mare.

Un **manometro** è uno strumento utilizzato per misurare la pressione dei gas che non siano l'atmosfera. Il principio di funzionamento di questo strumento è simile a quello del barometro. Esistono due tipi di manometro: il manometro a tubo chiuso (a), più utile per misurare pressioni al di sotto di quella atmosferica, e il manometro a tubo aperto (b), ideale per misurare pressioni superiori a quella atmosferica.



Le leggi dei gas

Legge di Boyle

La legge di Boyle descrive la relazione tra la **pressione** e il **volume**. Boyle infatti notò che quando la **temperatura è mantenuta costante**, il volume V di una data quantità di gas diminuisce all'aumentare della pressione P , sono dunque inversamente proporzionali. Si ha dunque $PV = k_1$, nella quale la costante di proporzionalità k_1 è uguale a nRT dove n è il numero di moli del gas, T la sua temperatura in kelvin e R è la costante dei gas.

Legge di Charles e Gay-Lussac

Questa legge analizza il comportamento di un gas mantenuto a **pressione costante** e dunque come varia il suo **volume** in base alla variazione di **temperatura**. I loro studi evidenziarono come il volume di un campione di gas si espande se viene riscaldato e si contrae se raffreddato. Quindi il volume di un gas mantenuto a pressione costante è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta.

$$\frac{V}{T} = k_2 \text{ nella quale } k_2 = \frac{nR}{p}$$

Un'altra forma della legge di Charles chiamata semplicemente legge di Gay-Lussac mostra come a quantità e **volume** di gas **costanti** la pressione del gas è proporzionale alla temperatura.

Legge di Avogadro

Questa legge denota la relazione tra il **volume** e la **quantità** di materia e asserisce che il volume di un qualsiasi gas deve essere proporzionale al numero di moli delle molecole presenti cioè $V = k_4 n$. Si ha dunque che a **temperatura e pressione costanti** il volume di un gas è direttamente proporzionale al numero di moli di gas presenti.

Equazione dei gas ideali

Si possono combinare queste leggi per formare un'unica equazione che descriva in modo completo il comportamento dei gas:

$$PV = nRT$$

Dove **R**, la costante di proporzionalità è detta **costante dei gas**. Questa equazione viene chiamata equazione dei gas ideali e descrive le relazioni tra temperatura, volume e pressione. Un **gas ideale** è un ipotetico gas per cui il comportamento può essere descritto perfettamente dall'equazione dei gas ideali. Le molecole di un gas ideali non si respingono né si attraggono e il loro volume è trascurabile rispetto al volume del contenitore. Tuttavia questa equazione può essere utilizzata generalmente anche per i gas reali.

Per calcolare il valore numerico della costante eseguiamo i calcoli considerando una mole di gas a condizioni normali e dunque $P=1\text{atm}$, $T=0^\circ$, $V=22.414\text{L}$ e ricaviamo il valore

$$R = \frac{PV}{nT} = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

Utilizzando unicamente le unità di misura del sistema internazionale otteniamo (volume in metri cubi e pressione in pascal) **$R=8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$**

Densità e massa molare di una sostanza gassosa

Possiamo applicare l'equazione dei gas ideali per ricavare la **densità** di un gas:

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

Tale equazione può essere riscritta per calcolare la **massa molare** di una sostanza gassosa:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$$

Dove d è la densità del gas in g/L.

Legge delle pressioni parziali di Dalton

La **pressione parziale** di un gas all'interno di una miscela gassosa è la pressione che esso eserciterebbe se fosse presente da solo. La legge di Dalton afferma che la **pressione totale** di una miscela di gas è data dalla **somma delle pressioni parziali** dei gas che la compongono.

$$P_T = P_A + P_B \quad X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$P_i = X_i P_T \quad \text{frazione molare } (X_i) = \frac{n_i}{n_T}$$

La **frazione molare** è una quantità adimensionale che esprime il rapporto tra il numero di moli di un componente e il numero di moli di tutti i componenti presenti. Per ottenere le pressioni parziali di un gas in una miscela è necessario dunque conoscere la sua frazione molare, altrimenti si dovrebbe utilizzare uno spettrometro di massa.

Teoria cinetica molecolare dei gas

1. Un gas è composto da molecole che sono separate tra loro con distanze molto più grandi delle loro dimensioni. Le molecole possono dunque essere considerate di "punti", ovvero possiedono una massa ma hanno **volume trascurabile**.
2. Le molecole di gas sono in costante movimento in direzioni casuali e collidono frequentemente l'una con l'altra. Queste collisioni sono **urti perfettamente elastici** (l'energia cinetica totale di tutte le molecole di un sistema rimane la stessa).
3. Le molecole di gas non esercitano né forze attrattive né forze repulsive tra di loro.

4. L'energia cinetica media delle molecole è proporzionale alla temperatura del gas in kelvin. Qualsiasi tipo di gas alla stessa temperatura avrà la stessa energia cinetica media.

$$\overline{KE} = 1/2 m \overline{u^2}$$

Secondo la teoria della cinetica molecolare la pressione di un gas è il risultato delle **collisioni** tra le molecole e le pareti del loro contenitore. Inoltre la temperatura assoluta è una misura dei movimenti causali delle molecole - maggiore è la temperatura, più energetiche sono le molecole. Poiché è collegato alla temperatura del campione di gas, il movimento molecolare casuale è anche detto **movimento termico**.

Applicazione delle leggi dei gas

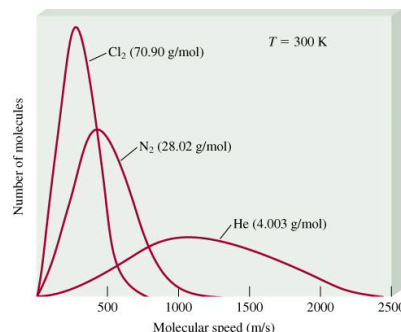
- **Comprimibilità dei gas:** poiché le molecole in fase gassosa sono molto distanti l'una dall'altra, i gas possono essere facilmente compressi per occupare meno volume
- **Legge di Boyle:** la pressione deriva dall'impatto delle molecole sulle pareti del contenitore dunque è proporzionale alla velocità di collisione, la frequenza di collisione è proporzionale alla densità del gas. Diminuendo il volume aumenta la densità e dunque la frequenza di collisione e di conseguenza anche la pressione aumenta.
- **Legge di Charles:** l'energia cinetica media è proporzionale alla temperatura assoluta del campione, quindi un suo innalzamento porta ad un aumento dell'energia cinetica media. Di conseguenza aumenta la frequenza di collisione e dunque la pressione. Il volume del gas aumenterà fino a quando la pressione del gas non sarà bilanciata dalla pressione esterna.
- **Legge di Avogadro:** la pressione è proporzionale alla velocità di collisione che è a sua volta proporzionale alla densità, che è proporzionale al numero di moli che sono direttamente proporzionali alla pressione.
- **Legge delle pressioni parziali di Dalton:** le molecole non si attraggono né si respingono l'una con l'altra quindi la pressione esercitata da una determinata molecola non è influenzata dalla presenza di un altro gas e la pressione totale è data dalla somma di tutte le pressioni parziali.

Velocità quadratica media

Uno dei metodi per stimare la velocità molecolare è quello di calcolare la velocità quadratica media (u_{vqm}) che corrisponde a:

$$\sqrt{u^2} = u_{vqm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Tale equazione mostra come la velocità quadratica media di un gas aumenta con la radice quadrata della sua temperatura.



La diffusione e l'effusione

La **diffusione** è il graduale mescolamento delle molecole di un gas con le molecole di un altro in virtù delle loro proprietà cinetiche. Sebbene le velocità molecolari siano molto grandi, il processo di diffusione richiede tempi relativamente lunghi per andare a compimento. Questo è dovuto al fatto che una molecola subisce numerose collisioni, il che fa sì che la diffusione avvenga sempre gradualmente e mai istantaneamente.

L'**effusione** è invece il processo per cui un gas sotto pressione si sposta da un compartimento di un contenitore ad un altro passando attraverso una piccola apertura. Graham scoprì che nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, le velocità di effusione per i gas sono inversamente proporzionali alla radice quadrata delle loro masse molari (**legge di effusione di Graham**) [il tempo che impiega un gas a fuoriuscire da un foro di piccole dimensioni è direttamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare e quindi inversamente proporzionale alla sua velocità]. Industrialmente questa legge si usa per separare gli isotopi di uranio.

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Deviazione dal comportamento ideale

In quali condizioni i gas mostreranno più facilmente un comportamento non ideale?

- Aumento della pressione
- Temperature molto basse

Per studiare i gas reali che deviano dal comportamento ideale è necessario modificare l'equazione di gas ideali opportunamente tenendo in considerazione le **forze**

intermolecolari e i volumi finiti delle molecole. Van Der Waals suggerì che la pressione reale del gas fosse correlata con quella ideale tramite un fattore di correzione:

$$P_{ideale} = P_{reale} + \frac{an^2}{V^2}$$

dove a è una costante e n e V sono rispettivamente il numero di moli e il volume del gas (la grandezza P_{ideale} è quella che si misurerebbe se non fossero presenti attrazioni intermolecolari). Un'altra correzione riguarda il volume occupato dal gas, nel quale bisogna considerare i singoli volumi occupati dalle molecole. Tenendo in considerazione le correzioni per il volume e quelle per la pressione possiamo riscrivere l'equazione dei gas ideali come segue:

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

Questa è l'**equazione di Van Der Waals**. Le costanti a e b sono scelte in modo da avere il miglior accordo possibile tra l'equazione e il comportamento osservato in un particolare gas. Generalmente più grande è la molecola maggiore è b , ma la relazione tra quest'ultimo e la dimensione molecolare non è semplice.