

# Corso di CHIMICA

## Lezione 11

### *Lo stato gassoso e le leggi dei gas*

info: [claudio.gerbaldi@polito.it](mailto:claudio.gerbaldi@polito.it)

$$PV = nRT$$

1. P is pressure measured in atmospheres.
2. V is volume measured in Liters
3. n is moles of gas present.
4. R is a constant that converts the units. It's value is 0.0821 atm•L/mol•K
5. T is temperature measured in Kelvin.
6. Simple algebra can be used to solve for any of these values.

$$\frac{P}{V} = \frac{nR}{T} \quad PV = nRT \quad n = \frac{PV}{RT} \quad T = \frac{PV}{nR} \quad R = \frac{PV}{nT}$$



# Sommario della lezione

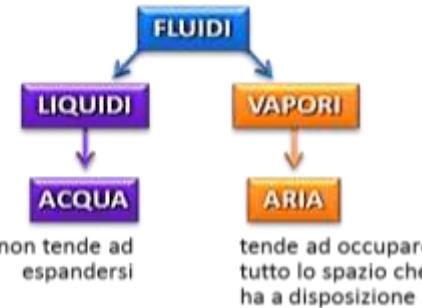
In questa lezione vengono presentate le leggi che descrivono le sostanze nello **stato gassoso**. Si considera il **comportamento ideale** dei gas. Vengono enunciate e descritte le **leggi classiche dei gas**, cioè le relazioni reciproche tra le varie grandezze fisiche e viene ricavata l'**equazione di stato dei gas perfetti**. Si accenna infine al comportamento **reale** di un gas.

## Premessa

*...da qui in avanti ci occuperemo di descrivere la materia da un punto di vista macroscopico. Quando si tratta un numero grande di particelle, occorre considerare come queste sono «aggregate»; molte proprietà della materia dipendono dal tipo di legame da esse formato.*

*In natura esistono svariate sostanze che è possibile suddividere in due principali grandi «famiglie»: i solidi e i fluidi. Esse si differenziano per svariate caratteristiche, ad es. per la capacità di deformarsi o per la loro indeformabilità. E proprio questo tipo di differenziazione ci interessa per meglio comprendere come siano ulteriormente suddivise le categorie dei solidi e dei fluidi.*

**SOLIDI** → non sono mai indeformabili, possono mutare forma se sottoposti ad una certa sollecitazione



non tende ad espandersi

tende ad occupare tutto lo spazio che ha a disposizione

Gli aeriformi si suddividono ulteriormente in vapori e gas:



sono in equilibrio con il proprio liquido  
(per H<sub>2</sub>O la T di equilibrio è 100 ° C)

la distinzione è difficile poiché gli uni e gli altri si somigliano sotto molti aspetti

# Stati di aggregazione della materia

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

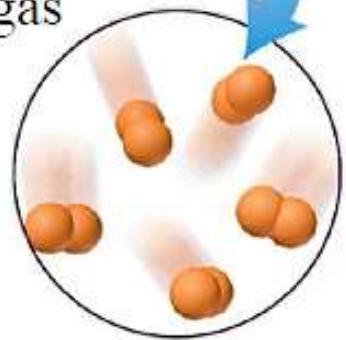
- Qualunque sostanza, se non subisce una trasformazione chimica, passa in presenza di variazioni di pressione e/o temperatura **da uno stato fisico di aggregazione ad un altro in maniera reversibile**.
- I tre stati di aggregazione derivano, in prima approssimazione, dalla **competizione** tra l' **energia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



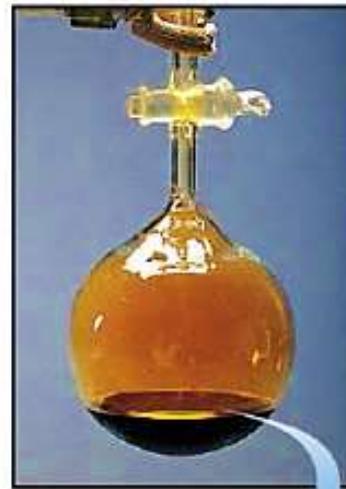
# Stati di aggregazione della materia



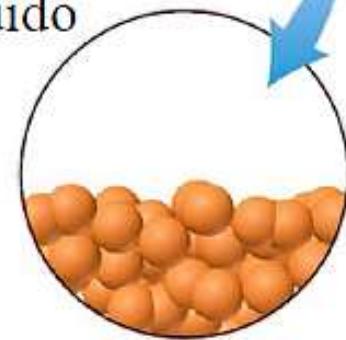
gas



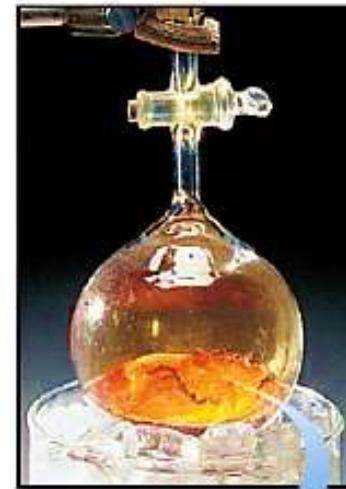
Le molecole sono lontane l'una dall'altra, si muovono velocemente ed occupano tutto lo spazio disponibile



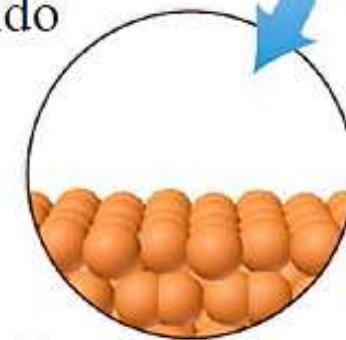
liquido



Le molecole sono vicine l'una all'altra ma si muovono l'una rispetto all'altra



solido



Le molecole sono impacchette in una disposizione regolare e si muovono pochissimo l'una rispetto all'altra



# I gas, caratteristiche fisiche

Lo stato di aggregazione di una sostanza, solido, liquido o aeriforme, dipende, oltre che dal tipo e dall'intensità delle forze intermolecolari, dai valori che assumono il volume (**V**), la pressione (**P**), la temperatura (**T**) e la massa (**m**).

Per questo motivo tali grandezze sono dette VARIABILI DI STATO.

## Parametri di stato

**Volume:** in  **$m^3$** , oppure (non ufficialmente) in **L**

**Massa:** in **kg**, oppure in **mol**

**Pressione:** in  **$N\ m^{-2} = Pa$** , oppure in **atm**

**Temperatura:** in **K**, oppure (non ufficialmente) in  **$^{\circ}C$**



# I gas, generalità

- possono essere **compressi** facilmente
- esercitano una **pressione uniforme** sul recipiente
- occupano tutto il **volume** disponibile
- non hanno forma propria né volume proprio
- due gas **diffondono** facilmente uno nell'altro
- tutti i gas hanno **basse densità**
  - aria 0.0013 g/ml
  - acqua 1.00 g/ml
  - ferro 7.9 g/ml

Il moto caotico delle particelle allo stato gassoso determina il fenomeno della **diffusione**, per il quale un gas occupa sempre tutto lo spazio a sua disposizione.

**Interazioni intermolecolari molto deboli**, particelle libere di muoversi in tutte le direzioni.

I gas presentano **miscibilità completa**: si mescolano completamente e in modo omogeneo se costretti in un medesimo contenitore.



*Sono in genere gassose le sostanze costituite da molecole piccole e di basso peso molecolare.*

# I gas, generalità

Gli **esperimenti** che hanno dato luogo alla formulazione delle **leggi dei gas** sono stati effettuati **utilizzando l'aria**, che è una **miscela assai complessa** come mostrato in tabella:

Alcune caratteristiche:

$\text{O}_3$ : protegge dalle radiazioni solari (buco dell'ozono); a livello del suolo (troposfera) è un inquinante secondario particolarmente insidioso (apparato respiratorio ed occhi).

$\text{NO}_x$ : prodotti dai motori a combustione, inquinanti.

$\text{CO}$ : velenoso, incolore, inodore.

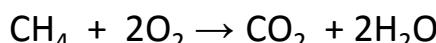
$\text{CO}_2$ : prodotta dai processi di combustione, assorbe radiazione

IR: riscaldamento terrestre.

Respirazione:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

Fotosintesi:  $6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

$\text{CH}_4$  (giacimenti naturali, combustibile per usi domestici),



$\text{NH}_3$ : si ottiene per sintesi dalla reazione  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ , utilizzata per la sintesi di fertilizzanti ed esplosivi.

Per i gas di solito **le concentrazioni si esprimono in percentuali volumetriche**. Per un **gas ideale percentuale volumetrica coincide con percentuale molare**.

sottile strato di  $\text{O}_3$  nella stratosfera



**Tabella B5.1** Composizione dell'aria secca, "pulita", a livello del mare

Componente	Frazione molare
azoto ( $\text{N}_2$ )	0,78084
ossigeno ( $\text{O}_2$ )	0,20946
argon (Ar)	0,00934
diossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ )	0,00033
neon (Ne)	$1,818 \times 10^{-5}$
elio (He)	$5,24 \times 10^{-6}$
metano ( $\text{CH}_4$ )	$2 \times 10^{-6}$
cripton (Kr)	$1,14 \times 10^{-6}$
idrogeno ( $\text{H}_2$ )	$5 \times 10^{-7}$
monossido di diazoto ( $\text{N}_2\text{O}$ )	$5 \times 10^{-7}$
monossido di carbonio (CO)	$1 \times 10^{-7}$
xenon (Xe)	$8 \times 10^{-8}$
ozono ( $\text{O}_3$ )	$2 \times 10^{-8}$
ammoniaca ( $\text{NH}_3$ )	$6 \times 10^{-9}$
diossido di azoto ( $\text{NO}_2$ )	$6 \times 10^{-9}$
monossido di azoto (NO)	$6 \times 10^{-10}$
diossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ )	$2 \times 10^{-10}$
solfuro di idrogeno ( $\text{H}_2\text{S}$ )	$2 \times 10^{-10}$

# Sostanze allo stato gassoso

		Elementi		Composti													
1A	2A	Li	Be	H <sub>2</sub> (idrogeno molecolare)		HF (fluoruro di idrogeno)											
		N <sub>2</sub> (azoto molecolare)		HCl (cloruro di idrogeno)													
		O <sub>2</sub> (ossigeno molecolare)		HBr (bromuro di idrogeno)													
		O <sub>3</sub> (ozono)		HI (ioduro di idrogeno)													
		F <sub>2</sub> (fluoro molecolare)		CO (monossido di carbonio)													
		Cl <sub>2</sub> (cloro molecolare)		CO <sub>2</sub> (biossalido di carbonio)													
		He (elio)		NH <sub>3</sub> (ammoniaca)													
		Ne (neon)		NO (ossalido nitrico)													
		Ar (argon)		NO <sub>2</sub> (biossalido di azoto)													
		Kr (cripton)		N <sub>2</sub> O (ossalido nitroso)													
		Xe (xenon)		H <sub>2</sub> S (solfuro di idrogeno)													
		Rn (radon)		HCN (cianuro di idrogeno)*													
* Il punto di ebollizione di HCN è 26°C, ma è così vicino alla temperatura ambiente da poterlo considerarlo un gas in condizioni atmosferiche ordinarie.																	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B							
K	Ca	Sc	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

In blu gli elementi che esistono allo stato gassoso a 25° C e 1 atm

3A	4A	5A	6A	7A	He												
B	C	N	O	F	Ne												
Al	Si	P	S	Cl	Ar												



# I gas, generalità

Mentre dal punto di vista chimico (reattività) i **gas** si comportano in modo diverso, il loro **comportamento fisico è molto simile**.

Il **volumen (V)** è definito come la **porzione di spazio occupata da un corpo**. Dipende **fortemente da pressione e temperatura**. Nel SI esso viene misurato in  $\text{m}^3$ , ma in chimica più spesso in **litri (L)**.

La **viscosità ( $\mu, \eta$ )** è **molto bassa**: i gas fluiscono facilmente attraverso i tubi ed effluiscono attraverso i fori (pericolo perdite di gas).

La **densità (d)** è **bassa** (e.g.,  $\text{O}_2$  1.3 **g/L** rispetto a  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  1 g/mL, NaCl 2.2 g/mL). Al diminuire di T, la densità aumenta, perché il volume diminuisce.

I **gas si possono mescolare in ogni proporzione** (**miscibilità completa**), mentre liquidi e solidi no.



# La densità

La densità  $\delta$  di un corpo è pari alla sua **massa** diviso il **volume** che occupa. Nel SI densità si misura in **kg/m<sup>3</sup>** (**g/cm<sup>3</sup>** o equivalentemente il **g/ml**). Nei fluidi, i corpi con densità minore galleggiano su quelli a densità maggiore, se sottoposti ad un campo gravitazionale.

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



**Figura 5.11**  
Apparato per misurare la densità di un gas. Un pallone a volume noto è riempito col gas in esame a una certa temperatura e pressione. Il pallone è prima pesato e poi è svuotato e pesato ulteriormente. La differenza tra le massa fornisce la massa del gas. Conoscendo il volume del pallone, possiamo calcolare la densità del gas.

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

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

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

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

# La pressione

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

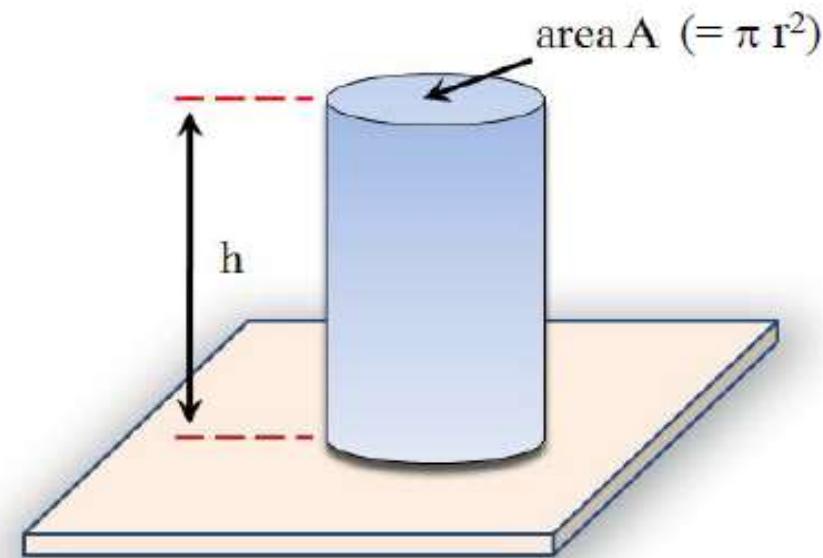
$$\text{pressione} = \frac{\text{forza}}{\text{superficie}}$$

Si abbia un cilindro di altezza **h** e sezione di area **A** e con volume **V=A·h**

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

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

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



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

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



# La pressione

L'unità di misura della pressione è chiamata **Pascal (Pa)** nel SI. Il Pascal ha dimensioni  $\text{Kg}/(\text{ms}^2)$  o  $\text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ . È una **unità di misura molto piccola** (circa 100000 volte più piccola della pressione atmosferica).

Spesso in pratica si usa una unità di misura non SI, l'**atmosfera** corrispondente alla **pressione esercitata al livello del mare dall'atmosfera terrestre**.

	pascal (Pa)	bar (bar)	atmosfera (atm)	torr (torr o mmHg)	libbra-forza per pollice quadrato (psi)
1 Pa	$\equiv 1 \text{ N/m}^2$	$10^{-5}$	$9.8692 \times 10^{-6}$	$7.5006 \times 10^{-3}$	$145.04 \times 10^{-6}$
1 bar	100000	$\equiv 10^6 \text{ dyne/cm}^2$	0.98692	750.06	14.504
1 atm	101325	1.01325	$\equiv 1 \text{ atm}$	760	14.696
1 torr	133.322	$1.3332 \times 10^{-3}$	$1.3158 \times 10^{-3}$	$\equiv 1 \text{ torr;}$	$19.337 \times 10^{-3}$
1 psi	6894.76	$68.948 \times 10^{-3}$	$68.046 \times 10^{-3}$	51.715	$\equiv 1 \text{ lbf/in}^2$



# La pressione

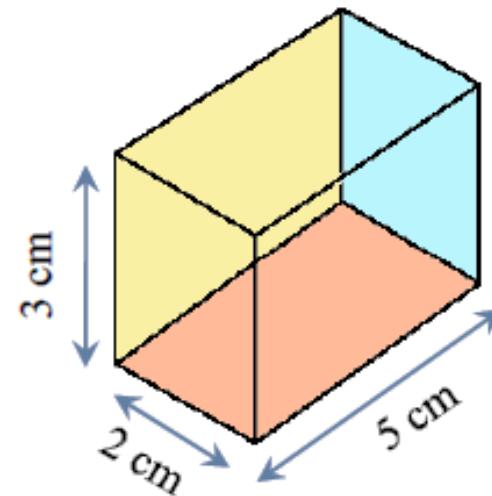
## Esempio

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

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

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

$$P = m \cdot g / A \quad \text{dove } g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$



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

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

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

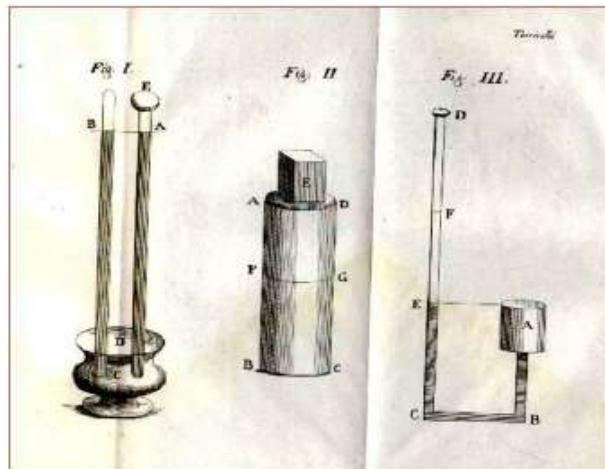
A parità di forza la pressione aumenta al diminuire della superficie

# Misura della pressione atmosferica: il barometro

Per misurare la pressione dell'atmosfera si utilizza un dispositivo chiamato **barometro** (Torricelli, 1643). È usato per determinare l'altitudine di un luogo e nell'ambito della meteorologia per rilevare dati utili per le previsioni del tempo. È di fatto un manometro differenziale, in cui la misura di riferimento (lato bassa pressione) è il vuoto assoluto.

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

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



disegno di Torricelli



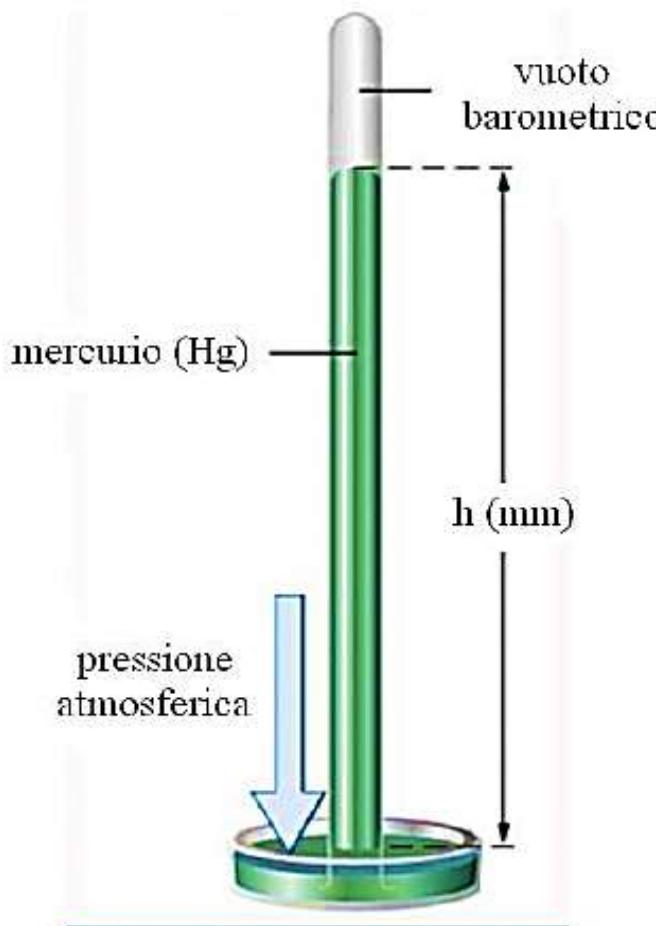
Il barometro ad acqua

tubo di  $H_2O$   
di 10 m

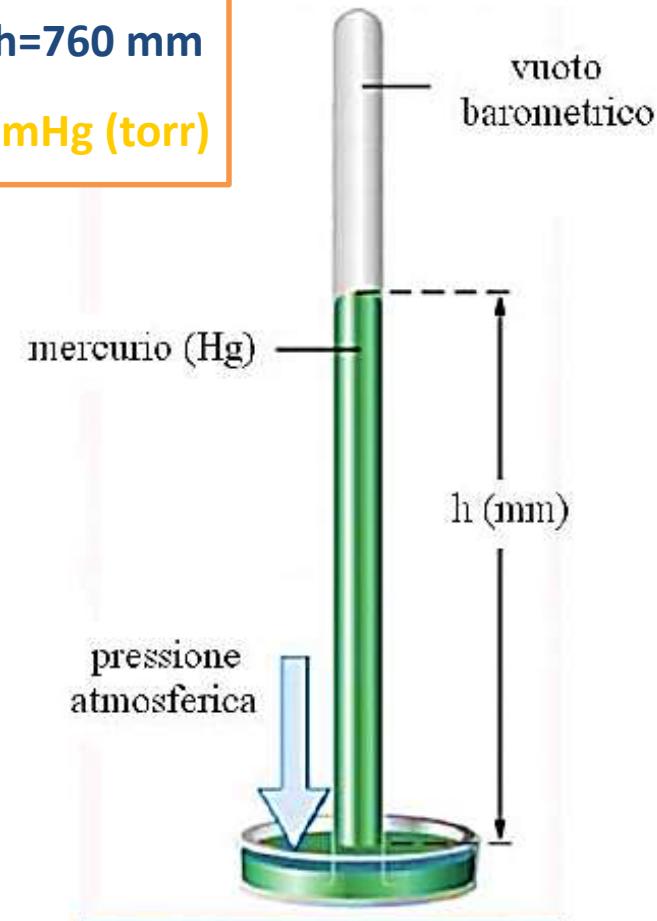
Evangelista Torricelli  
1608–1647



# Misura della pressione atmosferica: il barometro



Al livello del mare  $h=760 \text{ mm}$   
1 atmosfera = 760 mmHg (torr)



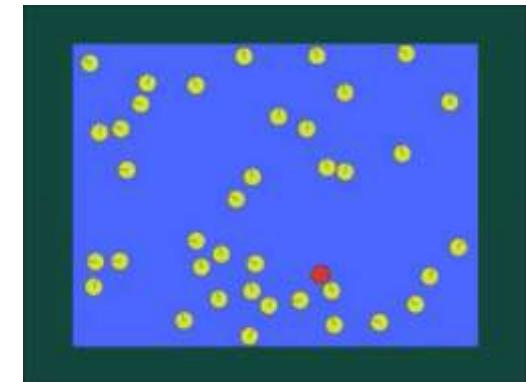
# Il modello dei gas perfetti



Si dice **PERFETTO** o **IDEALE**, un gas che possa essere descritto come insieme di particelle puntiformi che non esplicano interazioni reciproche (urti perfettamente elastici).

L'equazione di stato dei gas perfetti è valida pressoché per tutti i gas puri o in miscela, assumendo che:

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



*Particelle identiche in assenza di forze intermolecolari, collisioni perfettamente elastiche tra loro e con le pareti del recipiente (perdita energia nulla).*  
*(tenere d'occhio la particella in rosso)*

E' evidente che **un gas perfetto in realtà non esiste**, si tratta solo di un'utile astrazione. Ma **in opportune condizioni di rarefazione i gas reali possono avvicinarsi in modo accettabile a tale modello ideale (alta T e basse P)**.



# Il modello dei gas perfetti

Le ricerche sperimentali effettuate hanno dimostrato che se un gas è sufficientemente rarefatto e/o possiede una T sufficientemente elevata (**lontano dal punto di liquefazione**), il suo **comportamento fisico** risulta **indipendente dalla sua natura chimica** (cioè **tutti i gas si comportano allo stesso modo**). E' cioè possibile trattare le particelle che compongono il gas (molecole o atomi) **come punti materiali**, trascurando le forze intermolecolari che dipendono dalla loro natura chimica.

**Sulla base di osservazioni sperimentali, è possibile enunciare delle leggi limite che si applicano a gas perfetti.** Si definisce **gas perfetto** un ipotetico gas infinitamente diluito che **soddisfa esattamente** tali relazioni, note come **leggi dei gas perfetti**.

## **Le leggi dei gas perfetti sono 4**

**Le prime tre** sono state ottenute mantenendo costante una delle tre variabili di stato ed osservando sperimentalmente la relazione esistente nelle variazioni delle due rimanenti.

**La quarta legge** mette invece in relazione contemporaneamente tutte e tre le variabili di stato in un'unica equazione.





# Le leggi dei gas

**Sommario delle leggi dei gas che descriveremo nel corso della lezione:**

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





# Le leggi dei gas

Le proprietà dei gas dipendono in maniera semplice da **P, T, V (e n, numero di moli)**.

*Quando due di queste grandezze sono costanti esiste una relazione semplice fra le altre due.*

Tali relazioni furono scoperte tra la metà del 1600 e del 1800 e sono note come **leggi empiriche dei gas**.

**Legge di Boyle**

**Legge di Charles**

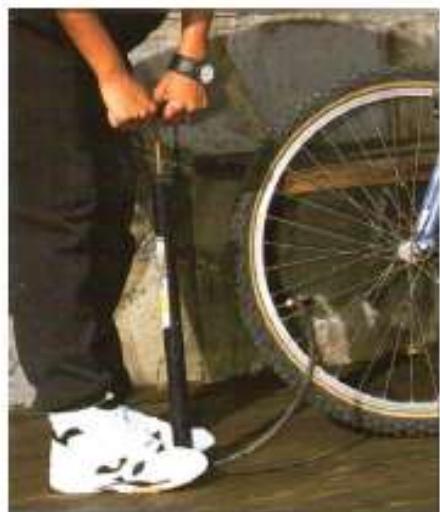
**Legge di Gay-Lussac**

**Legge di Avogadro**



# Legge di Boyle o legge delle isotermi

## La comprimibilità dei gas



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

relazione tra P e V  
a T (e n) costante

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

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

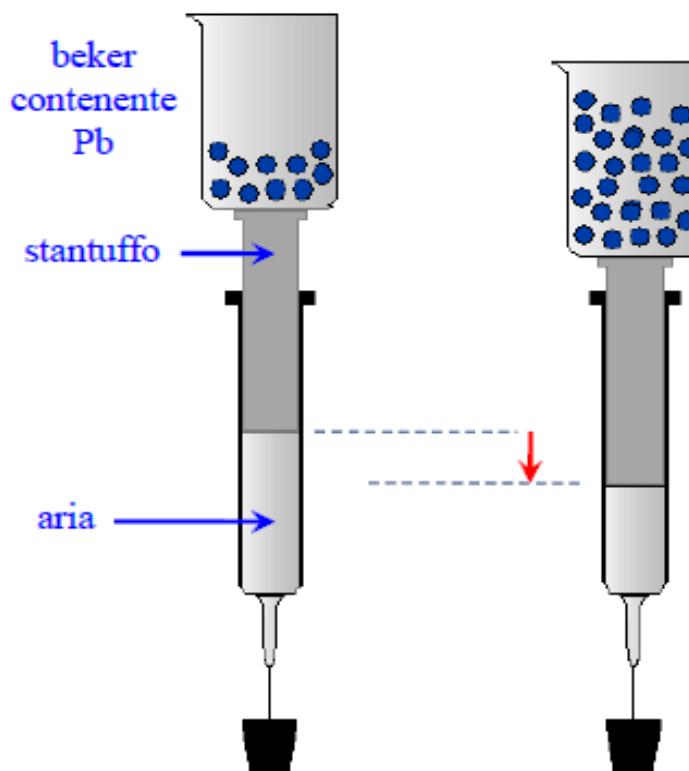
$$PV = k \quad \text{per } N \text{ e } T \text{ costanti}$$



Robert Boyle (1627-1691)

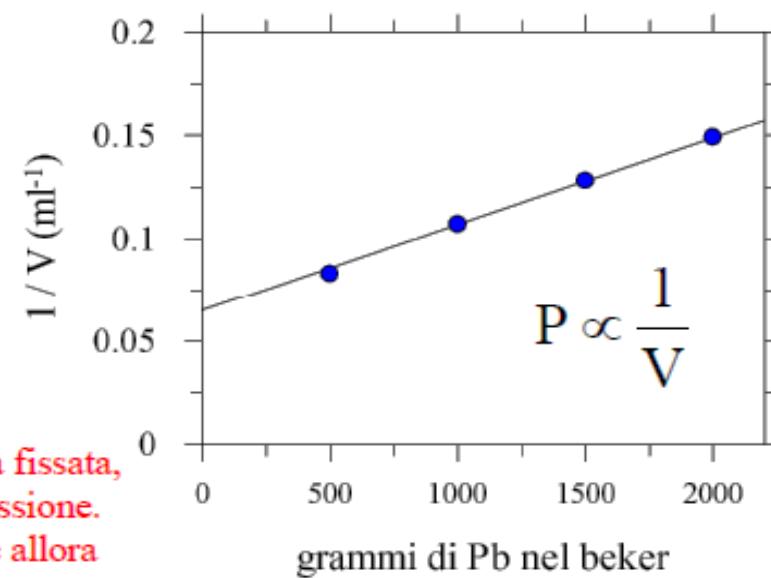
# Legge di Boyle o legge delle isoterme

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



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

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

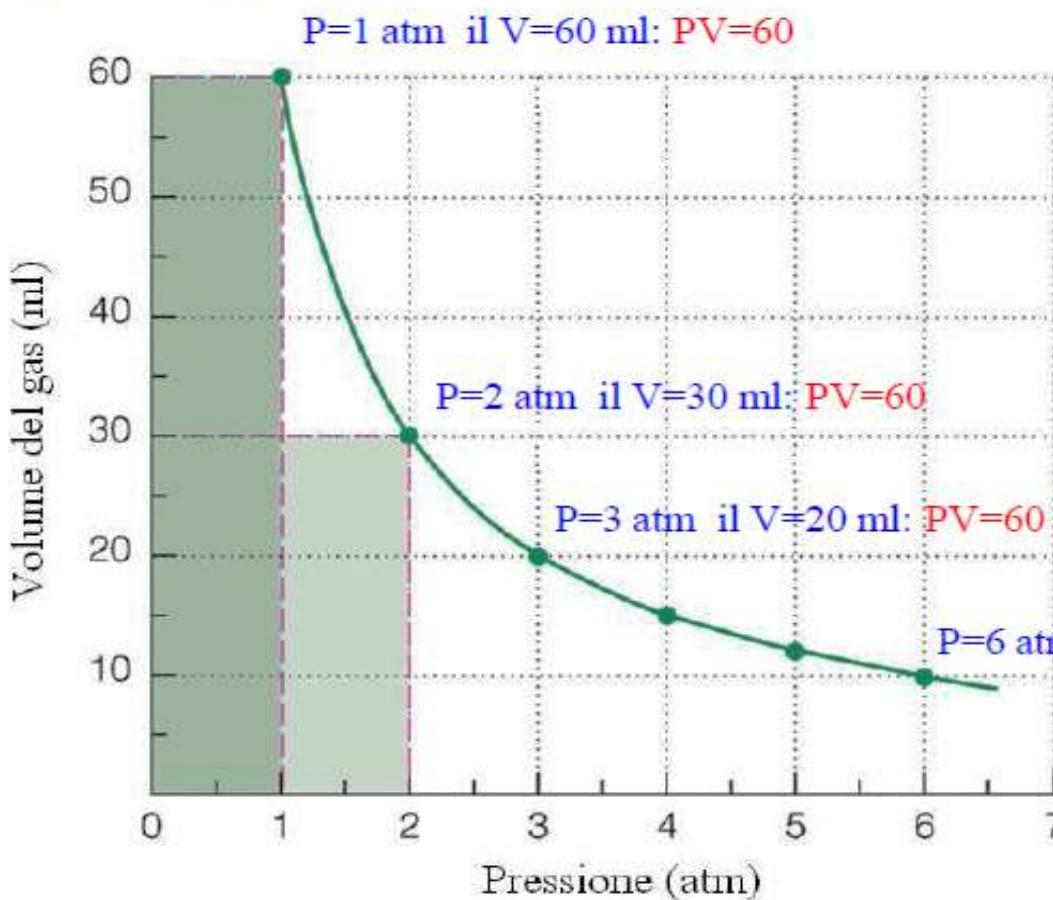


Per una data quantità di gas ad una temperatura fissata, il volume del gas diminuisce se aumenta la pressione. Alternativamente, se si diminuisce la pressione allora aumenta il volume del gas.

# Legge di Boyle o legge delle isoterme

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

$$PV = k$$



La curva che si ottiene ponendo in ascisse il volume ed in ordinata la temperatura è naturalmente un ramo di iperbole equilatera detta **isoterma**.

Naturalmente effettuando l'esperimento a diverse temperature si ottengono diverse isoterme.

Aumentando la temperatura l'isoterma si sposta verso l'esterno.



## Legge di Boyle o legge delle isotermi

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

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

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





# Legge di Boyle o legge delle isotermi

## Esempio

Un campione di N<sub>2</sub> gassoso in un recipiente dal volume di 65 L ha una pressione di 745 mm Hg. Se il campione viene trasferito in un recipiente dal volume di 25 L alla stessa temperatura, qual'è la pressione del gas nel nuovo recipiente?

## Soluzione

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

Condizioni iniziali	Condizioni finali
P <sub>1</sub> = 745 mm Hg	P <sub>2</sub> = ?
V <sub>1</sub> = 65 L	V <sub>2</sub> = 25 L

Sappiamo che P<sub>1</sub> V<sub>1</sub> = P<sub>2</sub> V<sub>2</sub>, quindi:

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





# La temperatura

DID YOU HEAR ABOUT THE MAN WHO GOT COOLED TO ABSOLUTE ZERO? HE'S OK NOW.

Tutti abbiamo un'idea intuitiva del significato di **temperatura**, la proprietà che indica lo stato termico di un sistema, ma è difficile darne una definizione quantitativa esatta.

Abbiamo una sensazione istintiva di caldo e freddo e sappiamo che il calore passa da un oggetto più caldo a uno più freddo, cioè possiamo fare solo misure relative.

Da questo si può però definire una **scala di temperatura**

## Scala Celsius

**0° C**  $\Rightarrow$  temperatura di congelamento dell'acqua

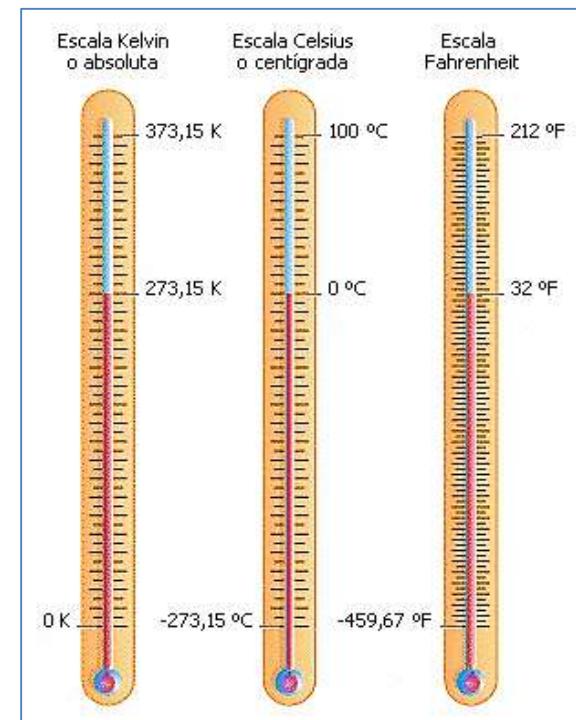
**100° C**  $\Rightarrow$  temperatura di ebollizione dell'acqua

La Temperatura (T) più precisamente è una **misura dell'energia cinetica media delle particelle che costituiscono un corpo**.

T si misura in:

- 1) gradi centigradi o Celsius (°C)
- 2) gradi assoluti o Kelvin (K)
- 3) gradi Fahrenheit (°F).

La temperatura determina la direzione del flusso di calore.



# Legge di Charles o legge delle isobare

## L'effetto della temperatura sul volume dei gas

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

relazione tra  $V$  e  $T$   
(e  $n$ ) a  $P$  costante



$$V \propto T$$

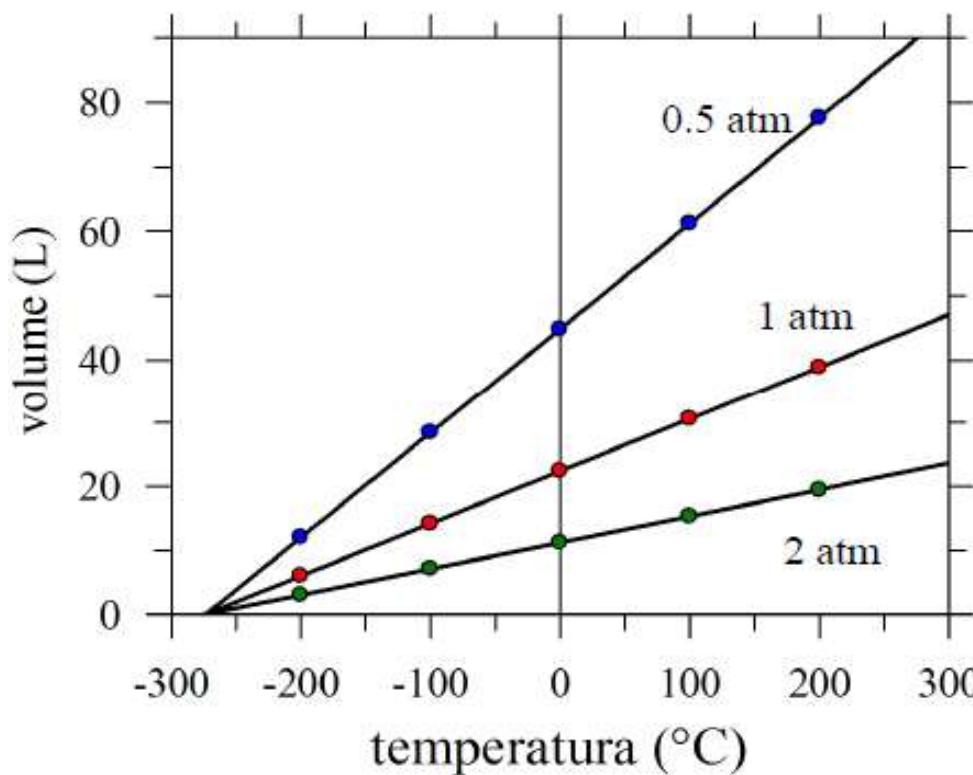
$$\frac{V}{T} = k \quad \text{per } N \text{ e } P \text{ costanti}$$



Jacques Charles  
1746-1823

# Legge di Charles o legge delle isobare

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



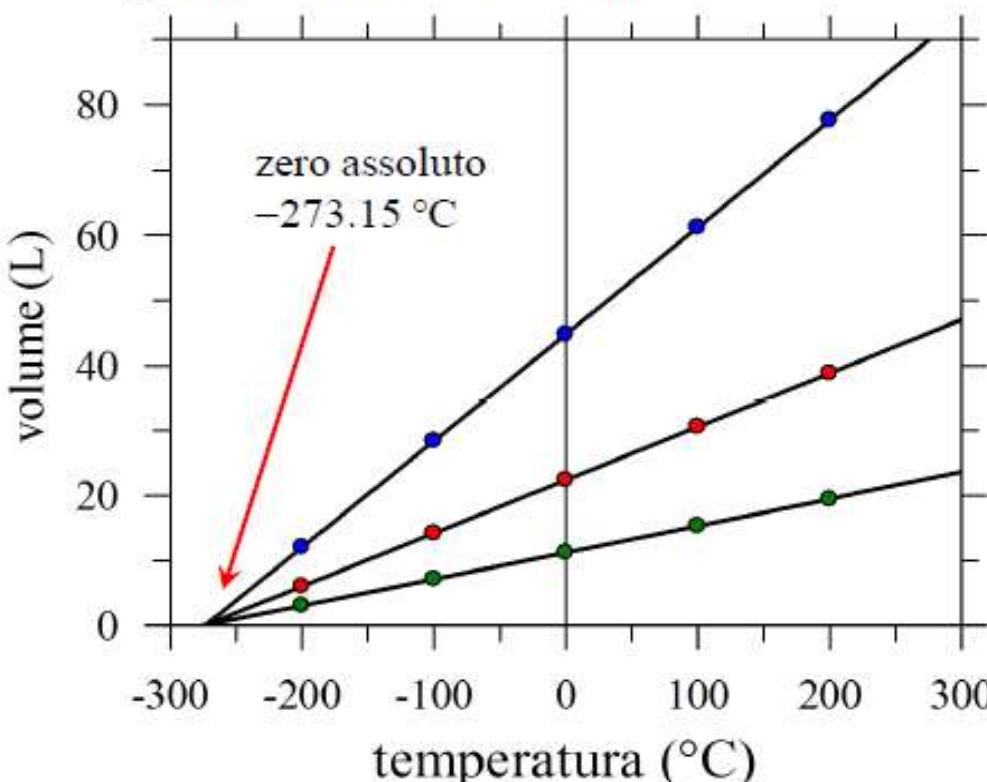
Questo ci porta a concludere, per esempio, che il V di un gas raddoppia quando la T raddoppia.

Se, cioè, conosciamo il volume e la temperatura di un campione gassoso ( $V_1$  e  $T_1$ ), possiamo trovare il nuovo volume  $V_2$  alla nuova temperatura  $T_2$  dall'equazione:

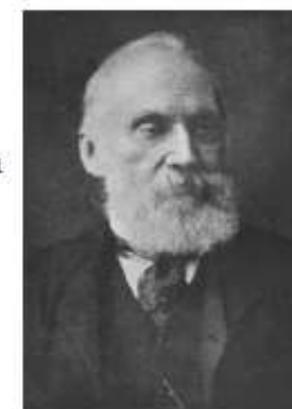
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{per N e P costanti}$$

# La scala di temperatura assoluta: la scala Kelvin

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



William Thomson  
(Lord Kelvin)  
1824–1907



$$1 \text{ K} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$$
$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$$

N.B. Nella realtà  $V = 0$  non è possibile perché i gas (tutti) liquefano prima !!!

# Legge di Charles o legge delle isobare

## Esempio

Si supponga di avere un campione di CO<sub>2</sub> in una siringa a tenuta stagna. Il volume del gas è di 25 mL a temperatura ambiente (20 °C). Qual'è il volume finale del gas se si stringe la siringa in mano fino a portarne la temperatura a 37 °C?

## Soluzione

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

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

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



# Legge di Gay-Lussac o legge delle isocore

## L'effetto della temperatura sulla pressione dei gas

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

relazione tra P e T  
a V (e n) costante

$$P \propto T$$

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



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

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

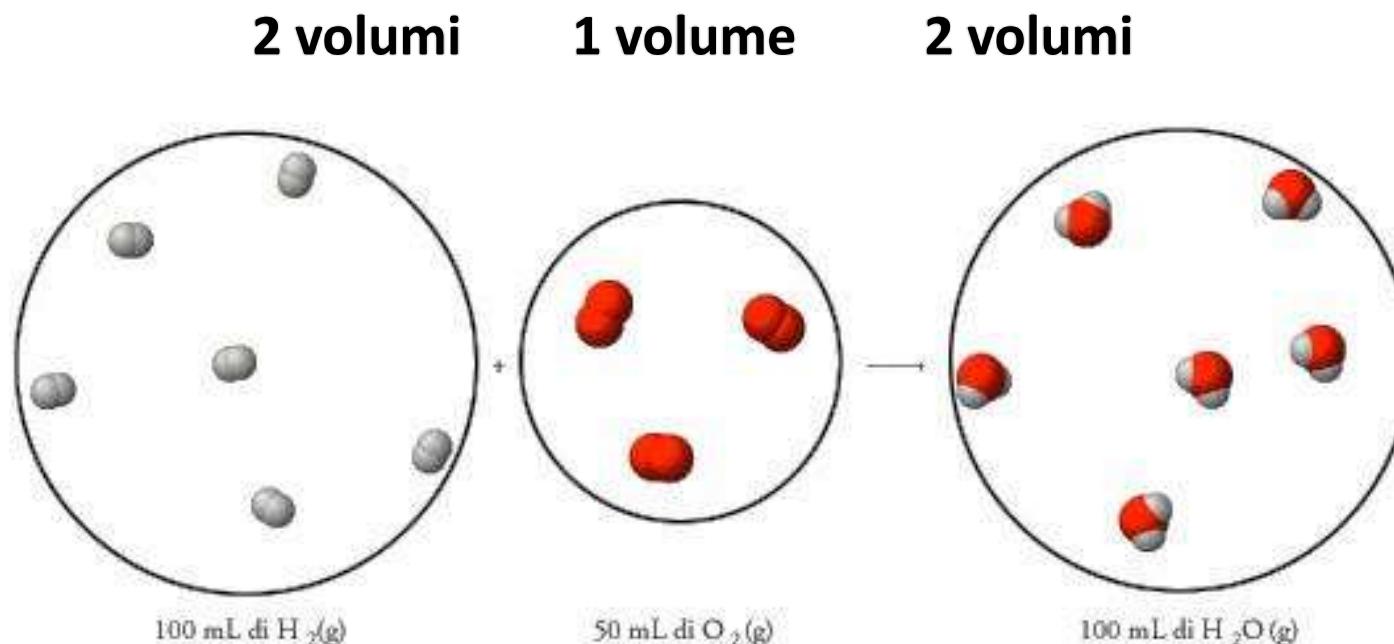
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{per } N \text{ e } V \text{ costanti}$$



Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778 – 1850)

# Il principio di Avogadro

Nel 1808 **Gay-Lussac** dopo alcuni esperimenti concluse che per reazioni in fase gassosa, alla stessa pressione e temperatura, i rapporti di volume dei reagenti sono espressi da numeri interi.



# Il principio di Avogadro

Nel 1811 Avogadro interpretò i risultati della legge di Gay-Lussac in quella che oggi è nota come la **legge di Avogadro**:

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

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

a pressione e  
temperatura costanti



Amedeo Avogadro  
1776 – 1856



Stanislao Cannizzaro  
1826 – 1910

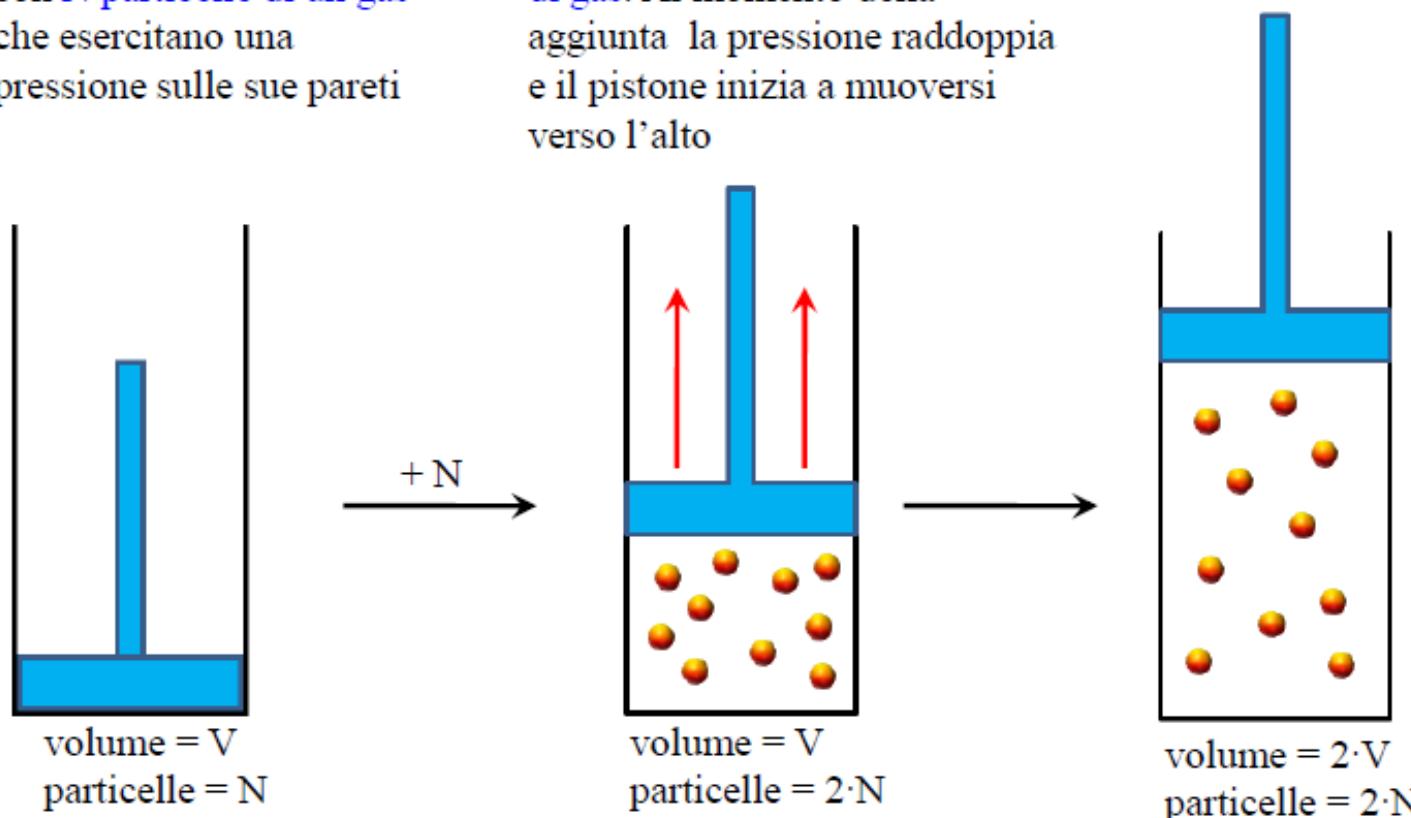
# Il principio di Avogadro

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

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

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

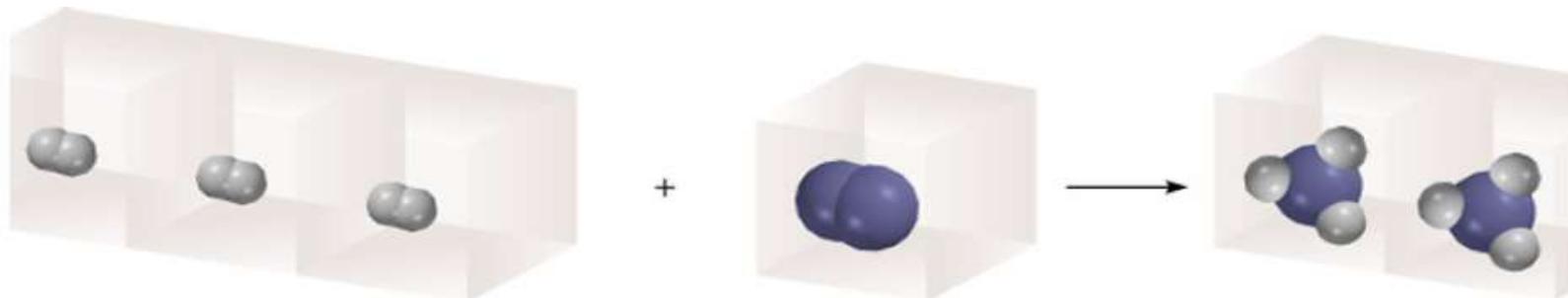
All'equilibrio il volume **raddoppia**



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

# Il principio di Avogadro

Una mole di ogni gas contiene lo stesso numero di molecole (il numero di Avogadro =  $6,022 \times 10^{23}$ ) e per tale legge deve occupare lo stesso volume ad una certa temperatura e pressione.



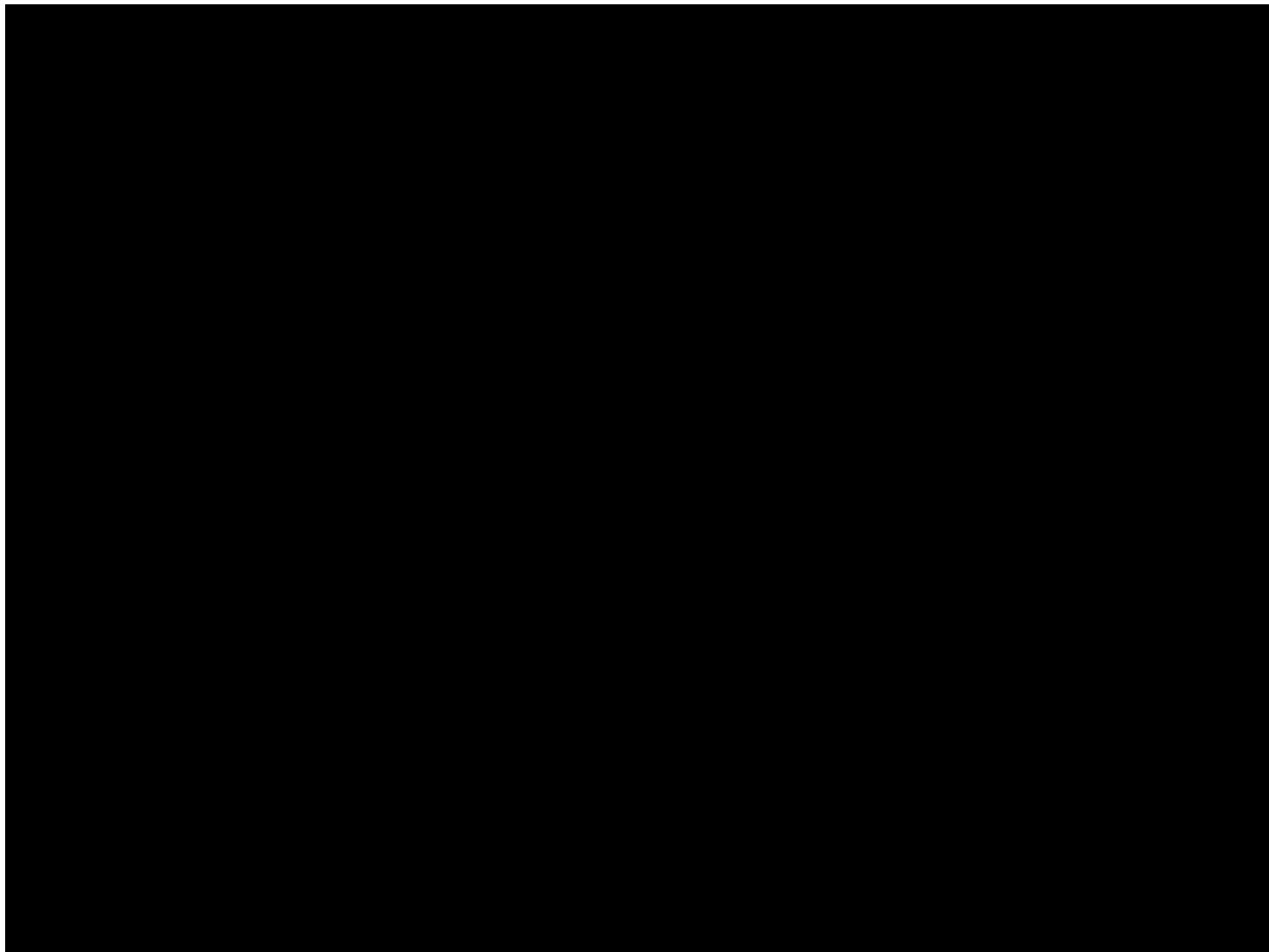
$3\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{N}_2(\text{g})$	$\rightarrow$	$2\text{NH}_3(\text{g})$
3 molecole	+	1 molecola	$\rightarrow$	2 molecole
3 moli	+	1 mole	$\rightarrow$	2 moli
3 volumi	+	1 volume	$\rightarrow$	2 volumi

Il volume di una mole di gas è chiamato volume molare  $V_m$  e a 0° C ed 1 atm di pressione vale 22,4 L/mol (dipende quindi da T e P ma non dalla natura del gas).





# *ricapitolando... le leggi dei gas*



# Equazione di stato dei gas ideali: $PV = nRT$

legge di Avogadro	legge di Boyle	legge di Charles	legge di Gay-Lussac
$V/n = k$	$PV = k$	$V/T = k$	$P/T = k$
T e P costanti	T ed n costanti	P ed n costanti	V ed n costanti

Gli esperimenti di Avogadro, Boyle, Charles e Gay-Lussac suggeriscono che 4 variabili (di cui solo 3 indipendenti) sono sufficienti a descrivere completamente il comportamento di un gas all'equilibrio:

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

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

$$P V = N k T$$

Quanto vale la costante  $k$ ?





# Equazione di stato dei gas ideali

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

$$P V = N k_B T$$

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

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

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

dove  $R = N_A k_B$

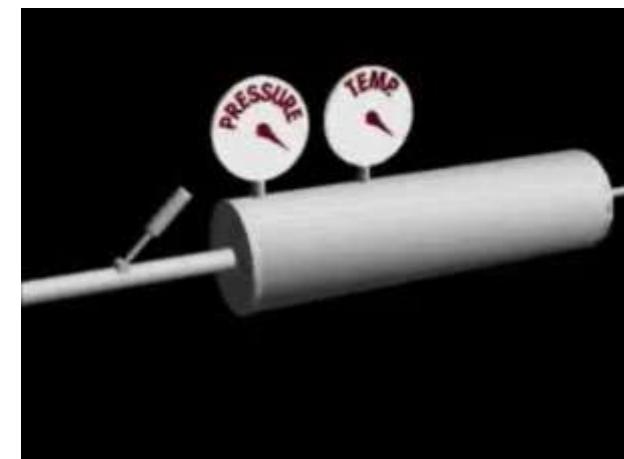
Questa equazione è detta **equazione di stato dei gas** e la costante  $R$  è detta **costante universale dei gas**.



# Equazione di stato dei gas ideali

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

$$P V = n R T$$



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



# Equazione di stato dei gas ideali

**Costante universale:** quantità fisica che resta immutata nel tempo e nello spazio, per chiunque la misuri.

$$P V = n R T$$

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

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

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

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

Si definiscono **condizioni normali** (c.n.) di **temperatura e pressione (NTP)**, la temperatura di 0 °C e la pressione di 1 atm.

Si definiscono **condizioni ambientali standard** di **temperatura e pressione (SATP)**, la temperatura di 25 °C e la pressione di 1 atm.





# Applicazioni della legge dei gas ideali

Note tre delle quantità  $P$ ,  $V$   $T$ ,  $n$  si calcola la quarta usando la formula  
 $PV=n RT$

Problema: Quanti grammi di  $O_2$  ci sono in una bombola di 50,0 L a 21° C se la pressione è 15,7 atm?

$$P = 15,7 \text{ atm} \quad V = 50,0 \text{ L} \quad T = 21 + 273 = 294 \text{ K} \quad n = ?$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{15,7 \cancel{\text{atm}} \times 50,0 \cancel{\text{L}}}{0,0821 \cancel{\text{L atm}} / (\text{K mol}) \times 294 \cancel{\text{K}}} = 32,5 \text{ mol}$$

$$\text{massa } O_2 = 32,5 \text{ mol} \times 32,0 \text{ g/mol} = 1,04 \times 10^3 \text{ g}$$

Problema: Quale è la pressione di una bombola di 50,0 L che contiene 3,03 Kg di  $O_2$  a 23° C?



# Applicazioni della legge dei gas ideali

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



- il numero di moli di aria rimane costante ( $n = k$ ) nel passaggio di quota (la bottiglia è sigillata)
- a 2000 m:  $P_1 V_1 = n R T_1$
- al livello del mare:  $P_2 V_2 = n R T_2$
- dato che  $n = k$

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

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

La pressione dell'aria ha schiacciato la bottiglia!



# Densità e massa molare di un gas

Queste equazioni permettono di **calcolare d ad una certa T e P per una sostanza con massa molare nota**. Essa **permette anche di determinare il peso molecolare di una sostanza** di cui sia nota la densità a T e P date (Dumas, 1826).

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$m$  è la massa del gas

$M$  è la massa molare del gas

$$n = m / M$$

$$\frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

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

- a)  $d$  è inversamente proporzionale alla  $T$  (aria calda va verso l'alto), perché scaldando un gas a  $P$  cost. il volume aumenta (Charles) e  $d$  diminuisce;
- b)  $d$  è direttamente proporzionale alla massa molare di un gas (legge di Avogadro: una mole di un gas più pesante occupa lo stesso volume di una mole di gas "leggero")

## Massa molare ( $M$ ) di una sostanza gassosa

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

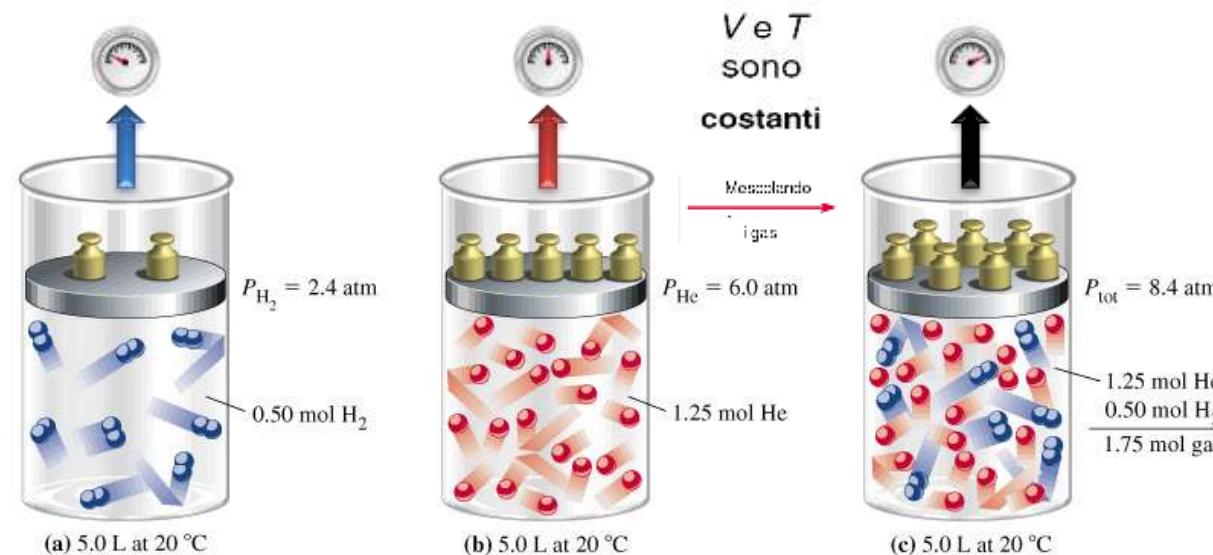
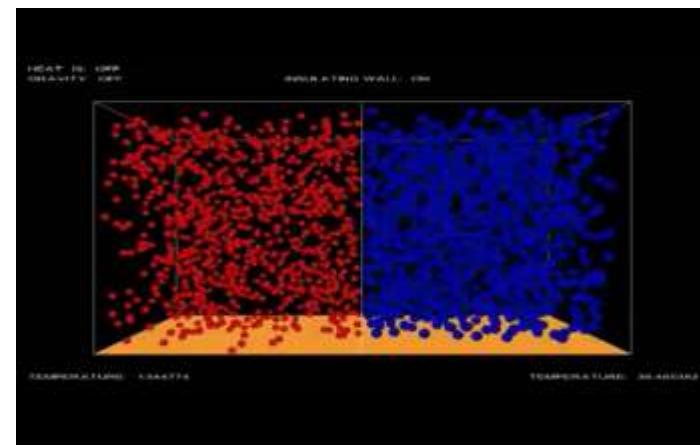
$d$  è la densità del gas in g/L



# Miscele di gas: legge delle pressioni parziali di Dalton

Tutti i **gas** si mescolano facilmente tra loro in ogni proporzione attraverso il movimento casuale delle particelle che lo compongono, formando quasi sempre **miscele omogenee**.

A questo punto consideriamo una **MISCELA DI 2 GAS** in un recipiente di volume **V**:



$$P_A$$

$$P_B$$

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B$$

**Legge dei gas:**  $PV = n_T RT$

$$P_A = (n_A RT)/V, \quad n_A = \text{moli A}$$

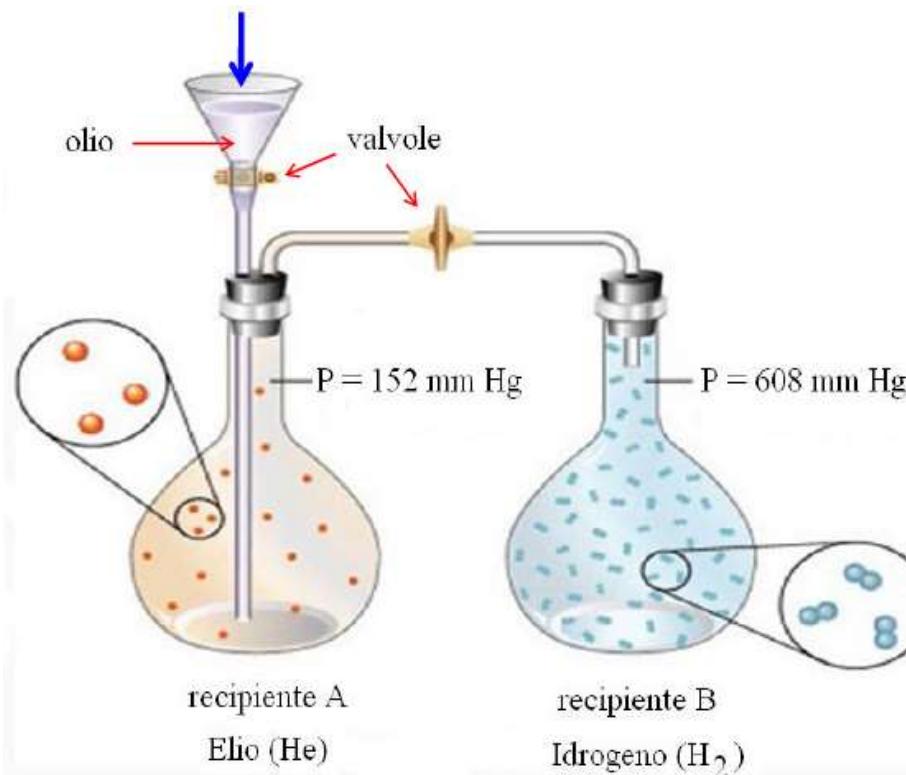
$$P_B = (n_B RT)/V, \quad n_B = \text{moli B}$$

$$P_T = P_A + P_B$$

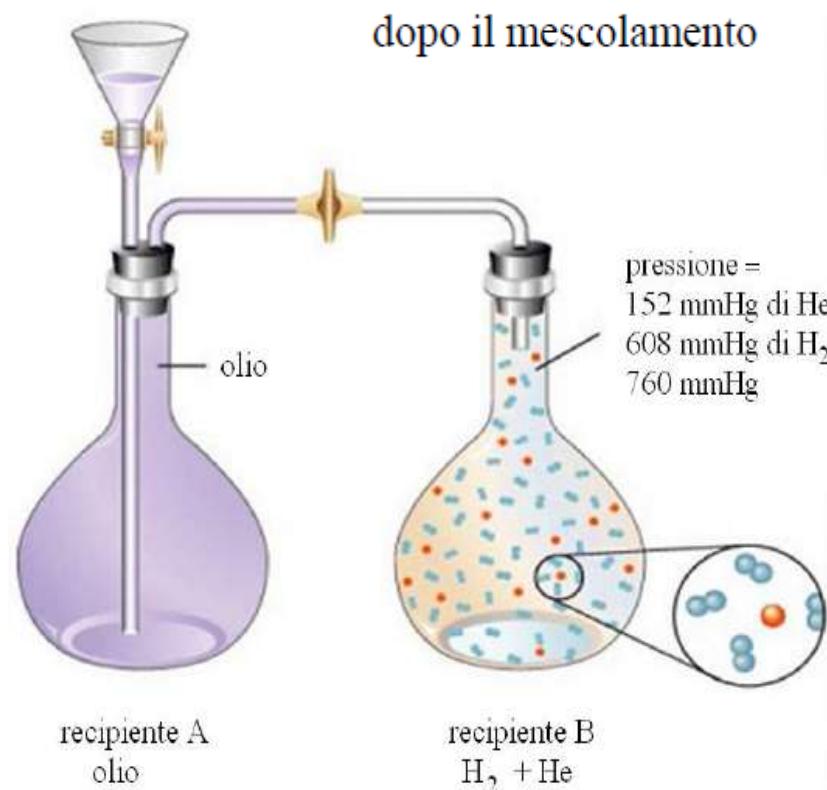
$P_A, P_B, \text{ etc... sono dette }$   
**PRESSIONI PARZIALI** e  
 rappresentano il **contributo di**  
**ogni gas alla pressione totale.**

# Miscele di gas: legge delle pressioni parziali di Dalton

si aggiunge olio fino a riempire il recipiente



**Dimostrazione della legge  
di Dalton**





# Miscele di gas: legge delle pressioni parziali di Dalton

«Ogni gas presente in una miscela esercita una pressione parziale, cioè una parte della pressione totale della miscela, uguale alla pressione che eserciterebbe se il gas fosse presente da solo nel recipiente»

Quindi, per una **miscela di gas non reagenti**, la pressione totale è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas:

$$P_{\text{TOT}} = P_A + P_B + P_C + \dots$$

Dividendo membro a membro le equazioni precedenti, si ottiene:

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B)RT/V} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = X_A$$

Il termine  $X_i$ , definito **frazione molare**, è pari al rapporto tra num. moli del singolo componente rispetto al num. moli totali.

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

**frazione molare** ( $X_i$ ) =  $\frac{n_i}{n_T}$   
(adimensionale)

$$P_i = X_i P_T$$

La somma delle frazioni molari è uguale a 1





# Applicazione della legge di Dalton

## Esempio A

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

## Soluzione

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

$$P_{\text{azoto}} = 820 - 580 = 240 \text{ mmHg}$$

## Esempio B

Un recipiente dal volume d 20 litri contiene 3 moli di N<sub>2</sub>, 5 moli di O<sub>2</sub> e 2 moli di CO<sub>2</sub>. Quale pressione esercita la miscela gassosa se la temperatura è di 30 °C?

## Soluzione

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

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

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

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



# Alcune conseguenze pratiche delle leggi dei gas

*Un gas caldo è meno denso di un gas freddo.*

La minor densità dell'aria calda permette alle mongolfiere di galleggiare.



La *legge delle P parziali di Dalton*, se applicata alla subacquea, comporta che variando la pressione dell'aria respirata variano anche le P parziali dei gas che la compongono e variano di conseguenza gli effetti provocati sull'organismo dai gas stessi.

Ad es., O<sub>2</sub>, che costituisce circa il 20% dell'aria che respiriamo (cioè ha una P parziale di 200 mbar) se respirato ad una profondità di 30 metri (cioè 4 bar) ha una P parziale di 800 millibar. O<sub>2</sub> diviene tossico se respirato ad una P parziale di circa 2 bar, se respirato miscelato nell'aria della bombola diviene quindi tossico a 90 metri, respirato invece in forma pura (con autorespiratore) diviene tossico a 10 metri.



# La legge di Henry

## La solubilità dei gas nei liquidi

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

“a temperatura costante, la quantità di un dato gas disciolta in un dato volume di un liquido è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas”

$$c = k \cdot P$$

a T costante



William Henry  
1775-1836

dove **P** è la pressione parziale del gas, **c** è la sua concentrazione nel liquido e **k** è una costante tipica di ciascun gas.

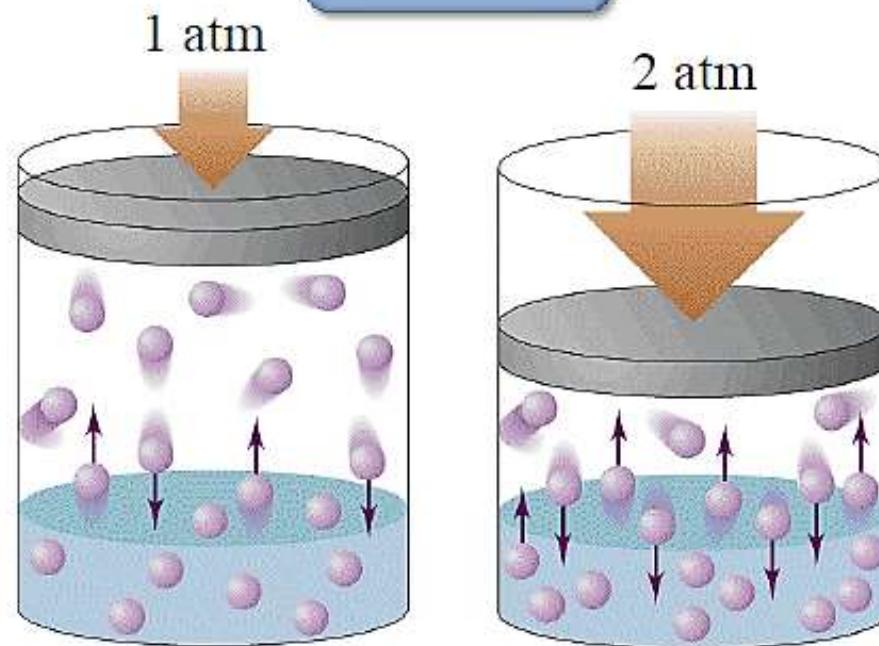
Il valore della costante di Henry **k** varia al variare del solvente e della temperatura. Un **aumento di temperatura**, provocando **aumento dei moti molecolari** e quindi dell'energia cinetica del gas, provoca una **diminuzione di solubilità** per l'effetto di allontanamento delle molecole gassose dalla fase liquida.

# La legge di Henry

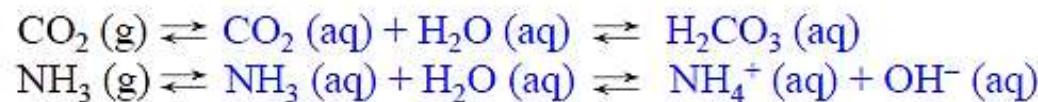
Costante di Henry per  
alcuni gas a 25 °C

gas	$k$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ )
O <sub>2</sub>	$1.3 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub>	$7.8 \cdot 10^{-4}$
N <sub>2</sub>	$6.1 \cdot 10^{-4}$
He	$3.7 \cdot 10^{-4}$
Ne	$4.5 \cdot 10^{-4}$
Ar	$1.4 \cdot 10^{-3}$
CO	$9.5 \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$3.4 \cdot 10^{-2}$

$$c = k \cdot P$$



La legge di Henry non è seguita se il gas interagisce chimicamente con il solvente:



# La teoria cinetica dei gas

Le leggi dei gas forniscono una descrizione macroscopica delle proprietà dei gas (pressione, volume, densità, etc.). La teoria cinetica molecolare fornisce una **descrizione a livello atomico o molecolare dei gas**, e si basa su tre postulati:



James Clerk Maxwell    Ludwig Eduard Boltzmann  
(1831–1879)    (1844–1906)

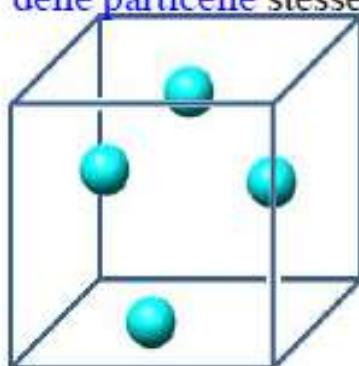
- **Volume delle particelle:** un gas è costituito da un grande insieme di particelle. Il **volume di una singola particella è trascurabile rispetto al volume del recipiente**, i.e. le particelle hanno massa ma volume nullo.
- **Moto delle particelle:** le particelle gassose sono sottoposte ad **un moto rettilineo casuale continuo**, tranne quando urtano contro le pareti del recipiente o l'una contro l'altra.
- **Urti delle particelle:** gli **urti sono elastici**, ovvero le molecole collidenti (sfere rigide) si scambiano energia ma non perdono energia attraverso processi di attrito. Quindi la loro energia cinetica totale  $E_k$  rimane costante.



# La teoria cinetica dei gas

**Volume delle particelle:** un gas è costituito da un grande insieme di particelle. Il volume di una singola particella è trascurabile rispetto al volume del recipiente, i.e. le particelle hanno massa ma volume nullo.

I gas sono costituiti da particelle (atomi o molecole) la cui **distanza reciproca** o **cammino libero medio** (distanza media tra due urti successivi) è molto più grande delle **dimensioni delle particelle** stesse.



$$\text{Un atomo di H } (r = 37 \text{ pm}) \rightarrow V = 4\pi r^3/3 = 2.2 \cdot 10^{-28} \text{ litri}$$

$$\text{Una mole di H} \rightarrow V_M = 2.2 \cdot 10^{-28} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ litri}$$

Se il volume del recipiente fosse di 1 litro, l'H occuperebbe lo 0.013% del volume totale

1 g di H<sub>2</sub>O a 100° C ( $\delta = 0.958 \text{ g/ml}$ ) e pressione atmosferica

$$V_{\text{liquido}} = m / \delta = 1.04 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{vapore}} = nRT/P = 1700.6 \text{ cm}^3$$

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

# La teoria cinetica dei gas

Un cambiamento di  $T$  provoca un corrispondente cambiamento nella velocità delle particelle.

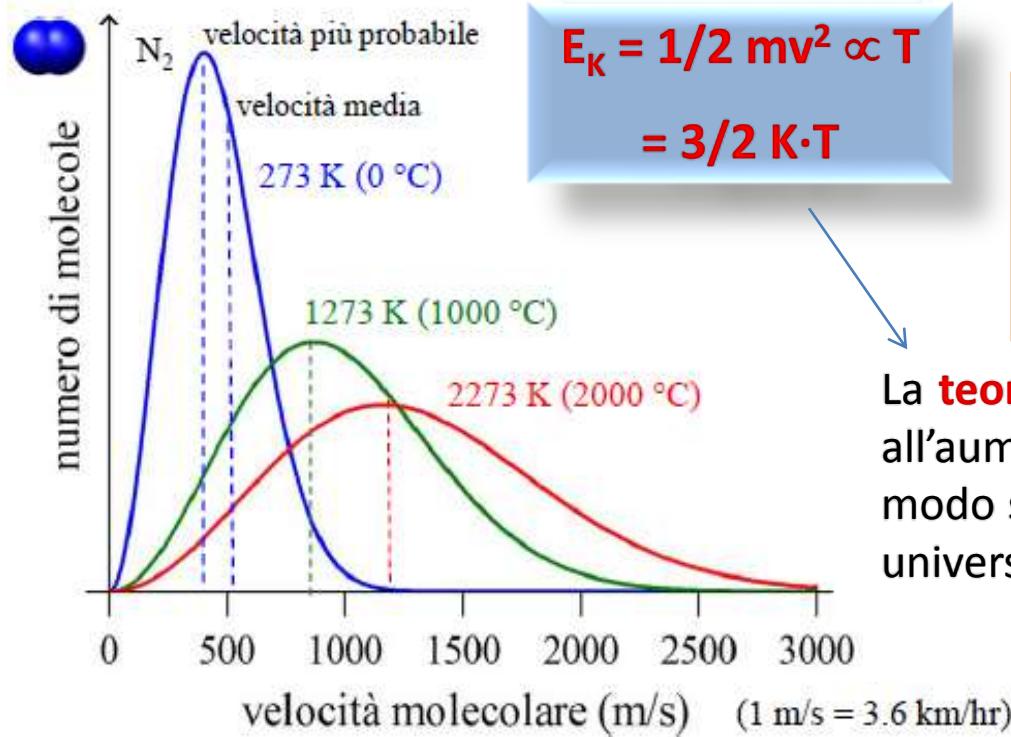
**Moto delle particelle:** le particelle gassose sono sottoposte ad un moto rettilineo casuale continuo, tranne quando urtano contro le pareti del recipiente o l'una contro l'altra.

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

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

Kinetic Energies  
in a Gas



$$E_K = \frac{1}{2} mv^2 \propto T$$

$$= \frac{3}{2} K \cdot T$$

Le particelle di gas sono molto **distanti** tra loro e si muovono continuamente ed in modo caotico.

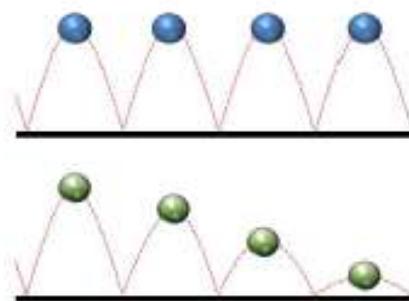
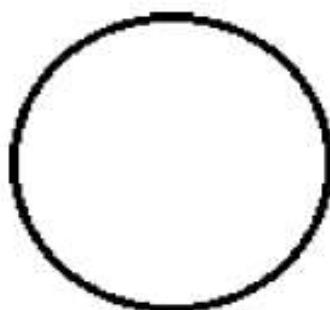
La temperatura dà una misura della **velocità media** delle particelle: quanto maggiore è  $T$ , tanto più veloci sono le particelle (in media).

La **teoria cinetica dei gas** dimostra che  $E_K$  aumenta all'aumentare di  $T$ , infatti essa dipende da  $T$  in modo semplice. **K** è la **costante di Boltzmann** (cost. universale,  $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

Perchè sono importanti queste curve?  
Alcuni processi (reazioni) avvengono solo se le molecole hanno velocità più grandi di un certo valore

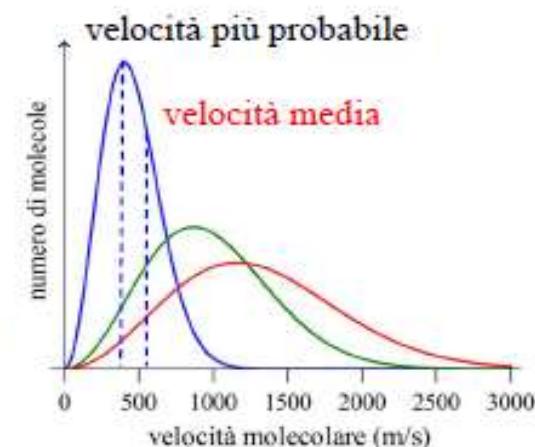
# La teoria cinetica dei gas

- Urti delle particelle:** gli urti sono elastici, ovvero le molecole collidenti (sfere rigide) si scambiano energia ma non perdono energia attraverso processi di attrito. Quindi la loro energia cinetica totale  $E_k$  rimane costante.



urti  
elastici

urti  
anelastici



La frequenza degli urti  $f_{\text{urti}}$  è correlato al cammino libero medio  $\lambda$  e alla velocità media  $v_m$ :

$$\lambda = \frac{v_m}{f_{\text{urti}}} = \frac{RT}{\sqrt{2\pi} d^2 N_A P}$$

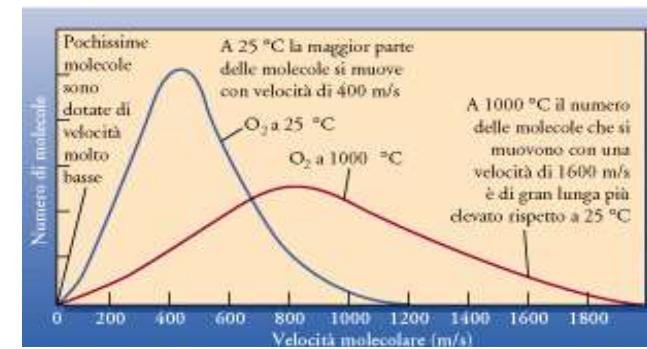
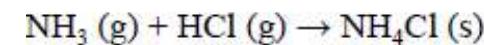
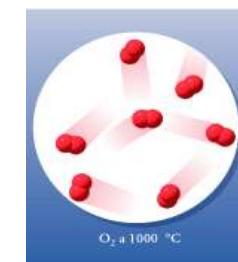
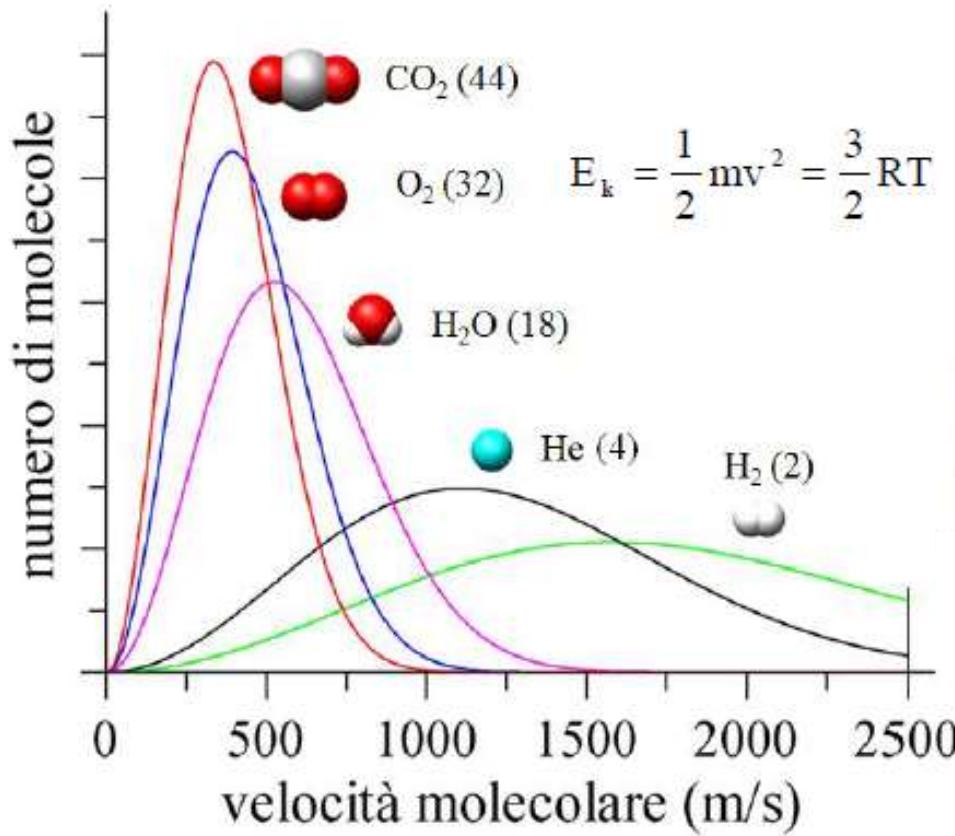
$d$  = diametro dell'atomo  
o molecola

Una molecola di  $N_2$  con un diametro di  $3.7 \cdot 10^{-10}$  m in condizioni standard ( $T = 273.15$  K e  $P = 1$  atm) e una massa molare di 28 g/mol, ha  $\lambda = 6.1 \cdot 10^{-8}$  m (~165 volte il diametro di  $N_2$ ) ha una velocità media di 454.47 m/s e una frequenza di collisione di  $7.4 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup>.

La distribuzione delle velocità e la frequenza degli urti sono concetti essenziali per comprendere la velocità di una reazione chimica.

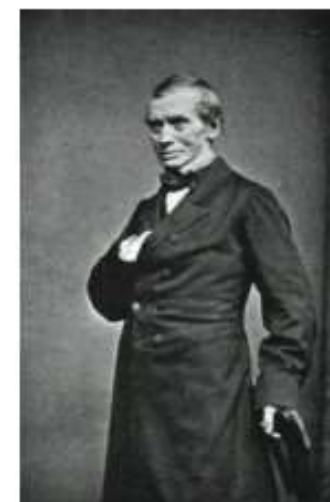
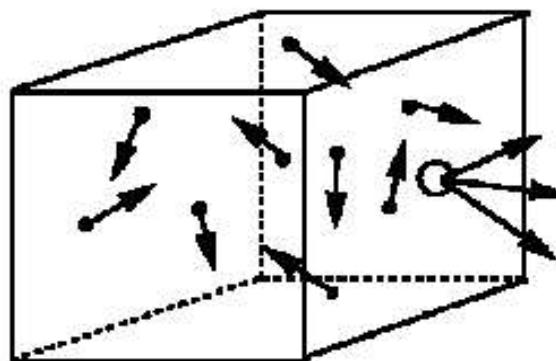
# Distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari: effetto della massa (a T costante)

Le molecole di **massa maggiore** si muovono con una **velocità minore**.



# Effusione gassosa: la legge di Graham

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



Thomas Graham  
1805–1869

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

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

# Effusione gassosa: la legge di Graham

Le molecole di gas H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> effondono attraverso i pori di una barriera porosa. Le molecole di H<sub>2</sub> più leggere con velocità medie maggiori colpiscono la barriera più spesso e la attraversano quindi più rapidamente di quelle di N<sub>2</sub> più pesanti e lente alla stessa temperatura.



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

In accordo con la legge di Graham le molecole di H<sub>2</sub> effondono 3.74 volte più velocemente di quelle di N<sub>2</sub>.

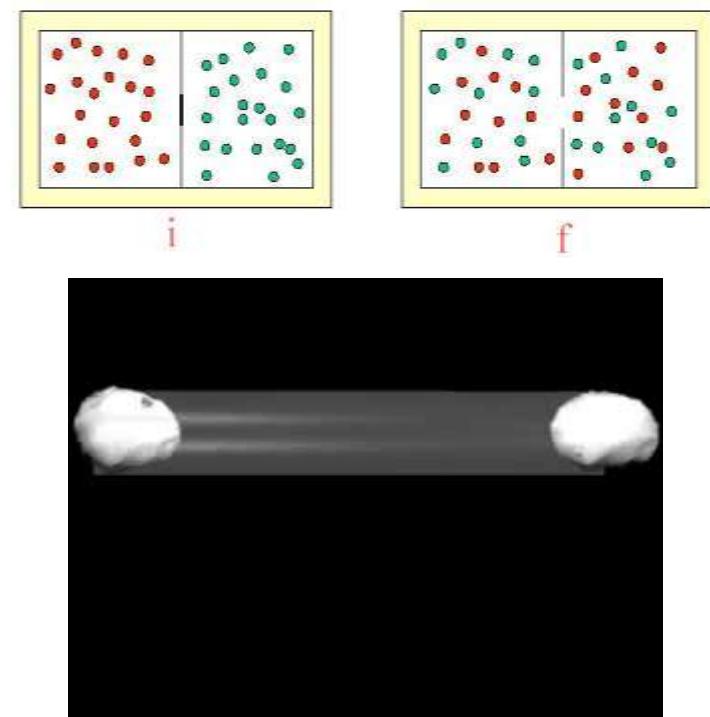
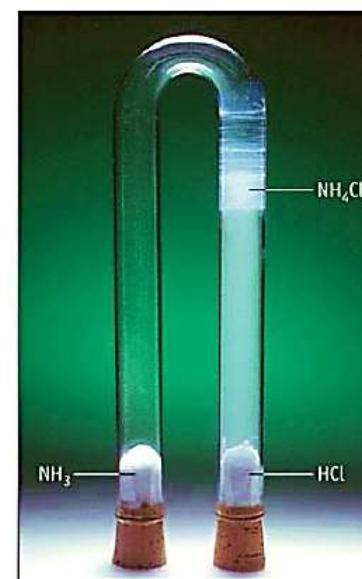
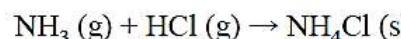
$$v_{H_2} = 3.74 \cdot v_{N_2}$$

# Diffusione gassosa

La velocità di diffusione gassosa è molto più bassa di quella della singola molecola ( $u$ ) a causa delle collisioni molecolari e del risultante moto a zig-zag

**La diffusione gassosa è il processo in cui un gas si mescola con un altro gas per occupare lo spazio con pressione parziale uniforme**

Ad **esempio** mettendo in un tubo a fluire **HCl** da un'estremità e **NH<sub>3</sub>** dall'altra estremità, noteremo che a una certa distanza del tubo si formerà un **anello bianco (NH<sub>4</sub>Cl)**. Questo anello non si trova al centro del tubo ma si trova **più vicino all'estremità dell'acido cloridrico** questo perché **secondo la legge di Graham l'acido cloridrico fluisce più lentamente** dell'ammoniaca non a caso il **peso molecolare dell'acido cloridrico è maggiore** rispetto a quello dell'ammoniaca.



Inoltre **attraverso la legge di Graham** è possibile anche **scoprire il peso molecolare di molecole sconosciute facendole reagire con molecole a PM noto**, questo perché la velocità dei due gas si può ricavare misurando il tempo di inizio del flusso e lo spazio percorso dal gas (nell'esempio precedenza consisteva dall'estremità fino all'anello di sale) così facendo otteniamo  $V_1$  e  $V_2$ , il peso molecolare del mio gas lo conosco quindi attraverso la formula inversa:

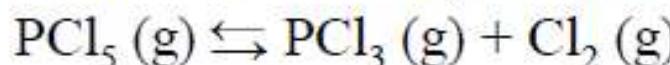
$$M_2 = (V_1/V_2)^2 \times M_1$$

possiamo ricavarci il peso molecolare del gas a noi sconosciuto.



# La dissociazione gassosa

Esistono sostanze gassose che, per effetto del riscaldamento, si trasformano in una o più sostanze gassose diverse. Questa decomposizione è detta **dissociazione gassosa**.



In tal caso l'equazione di stato dei gas ( $PV = nRT$ ) non è più applicabile in quanto il **numero di moli n che vi compare non rappresenta più il numero di moli della stessa sostanza**.

Si definisce **grado di dissociazione  $\alpha$** , il rapporto tra il numero di moli di sostanza **dissociata** e il numero di moli **iniziali** della stessa sostanza:

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissociate}}}{n_{\text{iniziali}}}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

L'equazione di stato dei gas è corretta per un coefficiente (il fattore di Van't Hoff) che permette di calcolare **il numero totale di moli di un sistema gassoso quando si ha dissociazione termica**.

$$PV = [1+\alpha(v-1)] n RT$$

fattore di Van't Hoff

numero di molecole in cui ciascuna molecola si trasforma

# I gas reali

- un gas si comporta (abbastanza) idealmente a  $T$  prossime a quella ambientale e a  $P \leq 1$  atm:  
l'equazione di stato dei gas perfetti correla bene la relazione fra  $n$ ,  $P$ ,  $V$  e  $T$ .
- a  $T$  basse e  $P$  alte, si osservano deviazioni dal comportamento ideale.
- l'origine di queste deviazioni nasce dalla scorrettezza delle assunzioni fatte ( $V$  delle particelle nullo e urti elastici).

Gli atomi e le molecole hanno un **volume finito**, anche allo zero assoluto, ed **interagiscono fra loro**. I gas liquefano!

I fenomeni che causano queste lievi deviazioni in condizioni normali esercitano una influenza che **cresce al decrescere** della temperatura verso il **punto di condensazione del gas**.

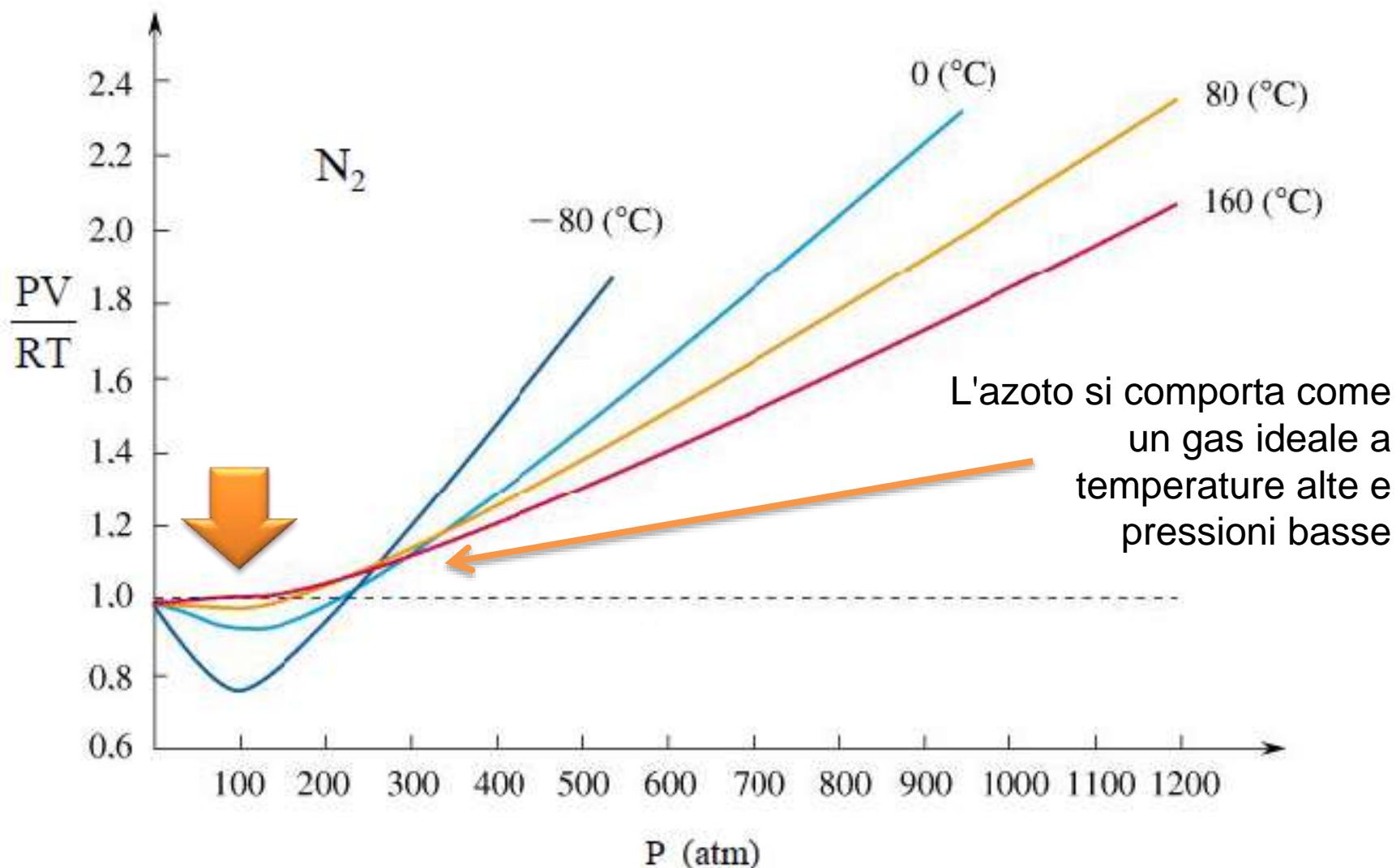
A pressioni maggiori di 10 atm si cominciano ad osservare deviazioni rilevanti dal comportamento ideale di molti gas.

Volumi molari di alcuni gas in condizioni normali (0° C e 1 atm)

gas	V molare (L/mol)	$T_{eb}$ (°C)
He	22.435	-268.9
H <sub>2</sub>	22.432	-252.8
Ne	22.422	-246.1
gas perfetto	22.414	-
Ar	22.397	-185.9
O <sub>2</sub>	22.390	-183.0
CH <sub>4</sub>	22.377	-161.6
CO <sub>2</sub>	22.263	-57.0
Cl <sub>2</sub>	22.184	-34.0
NH <sub>3</sub>	22.079	-33.4

meno  
comprimibili  
più compressibili

# Comportamento di alcuni gas reali al crescere di $P_{ext}$



# Gas perfetti vs. gas reali

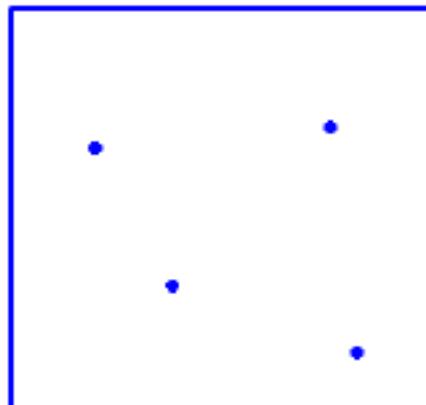
**Il volume delle particelle gassose.** L'influenza della dimensione finita delle molecole riduce il volume effettivo a disposizione del gas di un termine **b** (covolume) che è in relazione con il volume effettivamente occupato dalle molecole.

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

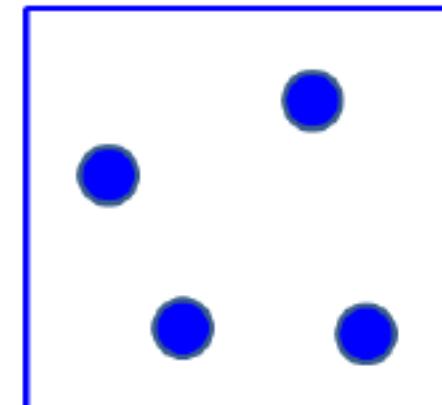
$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - nb$$

← correzione per  
il volume  
molecolare

gas ideale



gas reale

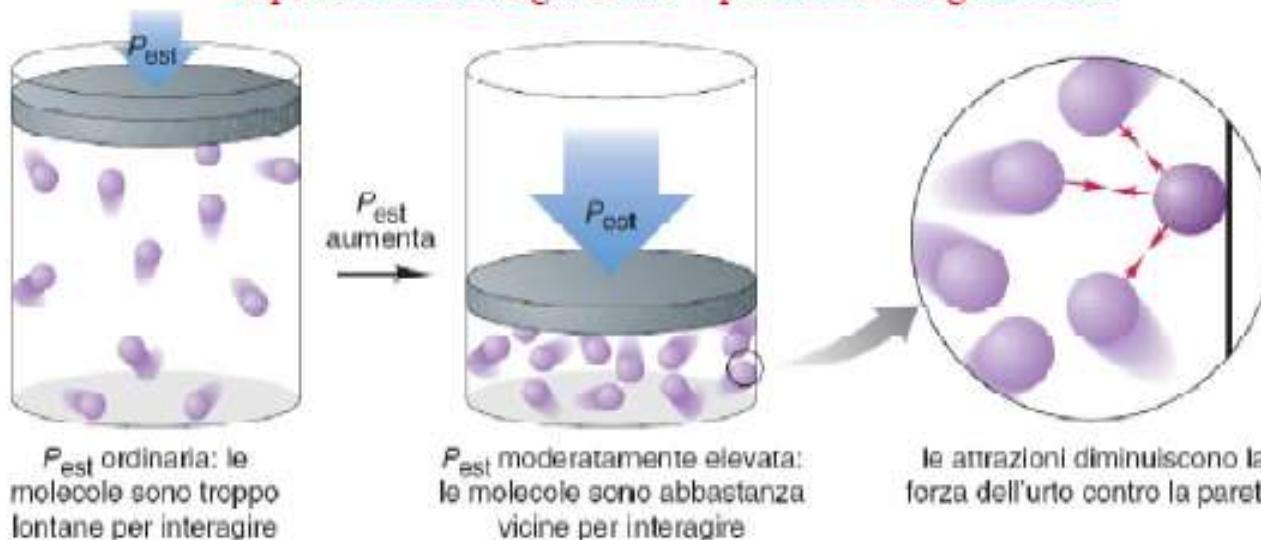


# Gas perfetti vs. gas reali

## Interazioni tra le particelle

Poiché le interazioni esistono, la pressione di un gas reale a parità di condizioni è più bassa di quella di un gas ideale: nell'unità di tempo si ha un minor numero di urti contro le pareti per unità di superficie

La pressione di un gas reale < pressione del gas ideale



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

← correzione per le forze intermolecoalri

# L'equazione di stato dei gas reali:

## L'equazione di van der Waals

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



Johannes Diderik  
van der Waals  
1837-1923

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



$$P V = n R T$$

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



# L'equazione di stato dei gas reali:

## Un semplice esempio

Un recipiente da 1.98 L contiene 215 g (4.89 moli) di ghiaccio secco CO<sub>2</sub> (s). Dopo una permanenza a 26°C (299 K), la CO<sub>2</sub> (s) si trasforma in CO<sub>2</sub> (g). Si misura la pressione (P<sub>osservata</sub>) e la si calcola con l'equazione di stato dei gas perfetti (P<sub>ideale</sub>), ed usando i valori appropriati delle costanti a e b per la CO<sub>2</sub> (a = 3.59 atm L<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>, b = 0.0427 L·mol<sup>-1</sup>) con l'equazione di van der Waals (P<sub>vdw</sub>). Si ottiene:

$$P_{\text{osservata}} = 44.8 \text{ atm} \quad \text{misurata}$$

$$P_{\text{ideale}} = nRT/V = 60.6 \text{ atm} \quad (35\% > \text{di } P_{\text{osservata}})$$

$$P_{\text{vdw}} = 45.9 \text{ atm} \quad (\text{solo } 2.5\% > \text{di } P_{\text{osservata}})$$

$$\left( P_{\text{vdw}} + a \frac{n^2}{V^2} \right) \cdot (V - bn) = nRT \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}} \quad P_{\text{vdw}} = \frac{nRT}{V - bn} - a \frac{n^2}{V^2}$$







## ...alcuni esercizi di riepilogo sulle leggi dei GAS

### La pressione

Quale è la pressione esercitata da una moneta da 1 euro  
(caratterizzata da una massa di 6,81 g e da un raggio di 13,0 mm)?

$$F = m \times g = (6,81 \times 10^{-3} \text{ Kg}) \times (9,81 \text{ m/s}^2) = 6,71 \times 10^{-2} \text{ Kg m/s}^2$$

$$A = \pi r^2 = 3,14 \times (13,0 \times 10^{-3})^2 = 5,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{6,71 \times 10^{-2} \text{ Kg m/s}^2}{5,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 126 \text{ Kg / (ms}^2\text{)}$$





## Conversione Pascal - atmosfera

$$d(Hg) = 13,6 \text{ g/cm}^3 = 13,6 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

$$\begin{aligned} P = h d g &= 0,760 \text{ m} \times 13,6 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3 \times 9,81 \text{ m/s}^2 = \\ &= 1,013 \times 10^5 \text{ Kg/(m s}^2\text{)} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

**Manometro =**

**dispositivo per misurare la pressione di un gas**





## Legge di Boyle o legge delle isotermi

**Problema: Una certa quantità di ossigeno occupa 50,0 L a 15,7 atm.  
Quale volume occuperà a 1,00 atm?**

$$V_i = 50,0 \text{ L} \quad P_i = 15,7 \text{ atm}$$

$$P_i V_i = P_f V_f$$

$$V_f = ? \quad P_f = 1,00 \text{ atm}$$

$$V_f = \frac{P_i V_i}{P_f} = \frac{15,7 \text{ atm} \times 50,0 \text{ L}}{1,00 \text{ atm}} = 785 \text{ L}$$





## Legge di Charles o legge delle isobare

**Problema: Un gas ha un volume di 785 L a 21° C. Quale è il suo volume a 28° C?**

$$\frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i}$$

$$V_f = \frac{V_i}{T_i} \times T_f$$

$$V_i = 785 \text{ L}$$

$$T_i = 21 + 273 = 294 \text{ K}$$

$$V_f = ?$$

$$T_f = 28 + 273 = 301 \text{ K}$$

$$V_f = \frac{V_i}{T_i} \times T_f = 785 \text{ L} \times \frac{301 \text{ K}}{294 \text{ K}} = 804 \text{ L}$$





Un gas occupa 0.8 L a  $-23.00^{\circ}\text{C}$  e 100.0 torr. Quale volume occuperà a  $227.0^{\circ}\text{C}$  e 600.0 torr di pressione?

## Soluzione

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

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1} V_1 = \frac{100}{600} \frac{(273.15 + 227.0)}{(273.15 - 23.0)} 0.8 = 0.26 \text{ L}$$





## La densità

**Problema: Quale è la densità dell'ossigeno, O<sub>2</sub>, a 25° C e a 0,850 atm?**

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$d = \frac{P M_m}{R T} = \frac{0,850 \cancel{\text{atm}} \times 32 \text{ g/mol}}{0,0821 \cancel{\text{L atm}} / (\text{K mol}) \times 298 \cancel{\text{K}}} = 1,11 \text{ g/L}$$





# La densità

**Problema: Quale è il peso molecolare di una sostanza che pesa 0,970 g il cui vapore occupa 200 ml a 99° C e 0,964 atm?**

$$T = 99 + 273 = 372 \text{ K}$$

$$d = \frac{0,970 \text{ g}}{0,200 \text{ L}} = 4,85 \text{ g/L}$$

$$M_m = \frac{d R T}{P} = \frac{4,85 \text{ g/L} \times 0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 372 \text{ K}}{0,964 \text{ atm}} = 154 \text{ g/mol}$$





**Problema: Un composto è costituito dal 54,5% di carbonio, dal 36,4% di ossigeno e dal 9,1% di idrogeno. Determinare la formula molecolare di tale composto sapendo che 0,345 g occupano 120 ml a 100° C e 1,00 atm.**

$$\text{C} \quad \frac{54,5 \text{ g}}{12,0 \text{ g/mol}} = 4,54 \text{ mol} \quad \frac{4,54}{2,28} = 1,99$$

$$\text{H} \quad \frac{9,10 \text{ g}}{1,01 \text{ g/mol}} = 9,01 \text{ mol} \quad \frac{9,01}{2,28} = 3,96 \quad \rightarrow \text{Formula empirica}$$

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

$$\text{O} \quad \frac{36,4 \text{ g}}{16,0 \text{ g/mol}} = 2,28 \text{ mol} \quad \frac{2,28}{2,28} = 1,00 \quad \text{Formula molecolare:}$$

$$d = \frac{0,345 \text{ g}}{0,120 \text{ L}} = 2,87 \text{ g/L}$$

$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$

$$M_m = \frac{d R T}{P} = \frac{2,87 \text{ g/L} \times 0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 373 \text{ K}}{1,00 \text{ atm}} = 87,9 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{87,9}{44,0} = 2,00 \quad \rightarrow \quad (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2 \quad \text{cioè} \quad \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$$





# Stechiometria e volume dei gas

**Usando la legge dei gas ideali è possibile introdurre i volumi (o la pressione) dei gas nei problemi stochiometrici.**

Esempio: Data la reazione



quanti litri di ossigeno è possibile ottenere a 298 K e 1,02 atm da 1,226 g di  $\text{KClO}_3$ ?

$$n_{\text{KClO}_3} = \frac{1,226 \text{ g}}{122,6 \text{ g/mol}} = 0,0100 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,0100 \text{ mol}_{\text{KClO}_3} \times \frac{3 \text{ mol}_{\text{O}_2}}{2 \text{ mol}_{\text{KClO}_3}} = 0,0150 \text{ mol}$$

da  $PV = nRT$  si ricava

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,015 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 298 \text{ K}}{1,02 \text{ atm}} = 0,360 \text{ L}$$

In maniera analoga si risolvono problemi in cui è dato il volume di  $\text{O}_2$  sviluppato e si vuole sapere il peso di  $\text{KClO}_3$  necessario a produrlo





**Esempio** Le automobili sono equipaggiate con gli air-bag che si gonfiano automaticamente in caso di urto. Molti air-bag sono gonfiati con l'azoto,  $N_2$ , che viene prodotto nella reazione chimica tra azoturo di sodio,  $NaN_3$ , e ossido di ferro (III),  $Fe_2O_3$ . La reazione, innescata da una scintilla, è molto veloce



Quanti grammi di azoturo di sodio occorre impiegare per avere 75,0 L di azoto gassoso a 25°C e 748 mmHg?

$$P = 748 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} = 0,984 \text{ atm} \quad V = 75,0 \text{ L}$$

$$T = (25 + 273) \text{ K} = 298 \text{ K} \quad n = ?$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,984 \text{ atm} \times 75,0 \text{ L}}{0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 298 \text{ K}} = 3,02 \text{ mol}$$

$$3,02 \text{ mol}_{N_2} \times \frac{6 \text{ mol}_{NaN_3}}{9 \text{ mol}_{N_2}} = 2,01 \text{ mol}_{NaN_3}$$

