



Chimica
Politecnico di Torino
A.A.2018-2019

Lo stato gassoso

Francesco Savorani

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

Telefono: 011-0904562

E-mail: francesco.savorani@polito.it

Ricevimento: Su appuntamento





Chimica
Politecnico di Torino
A.A.2018-2019

Tutoraggio di Chimica dal 5 Novembre 2018

Aula 2Fiii

Lunedì	11.30 - 14.30
Martedì	11.30 - 14.30
Mercoledì	11.30 - 14.30
Giovedì	11.30 - 14.30
Venerdì	11.30 - 14.30



- Un gas non ha né forma, né volume proprio e può essere compresso ed espanso.
- Le molecole dei gas sono molto distanti tra loro e si muovono continuamente ed in modo caotico.
- La temperatura dei gas è misura della velocità media delle molecole del gas: quanto maggiore è la temperatura, tanto più velocemente si muovono le sue molecole (in media).

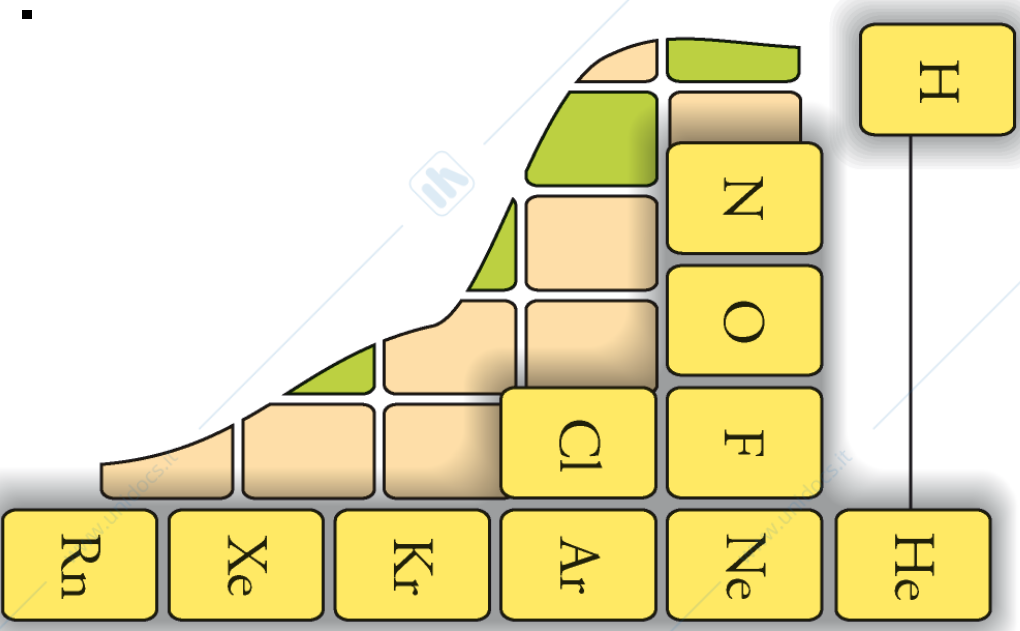


Traiettoria simulata al computer di una particella di gas in 160 nanosecondi

10^{10} urti per molecola per secondo

Distinguere i gas dai liquidi e dai solidi

- Il volume dei gas cambia significativamente con la pressione.
 - Il volume dei solidi e dei liquidi non è apprezzabilmente influenzato dalla pressione.
- Il volume dei gas cambia significativamente con la temperatura.
 - 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 fluiscono liberamente.
- I gas hanno densità relativamente basse.
- I gas sono miscibili in tutte le proporzioni.



La pressione dei gas e sua misurazione

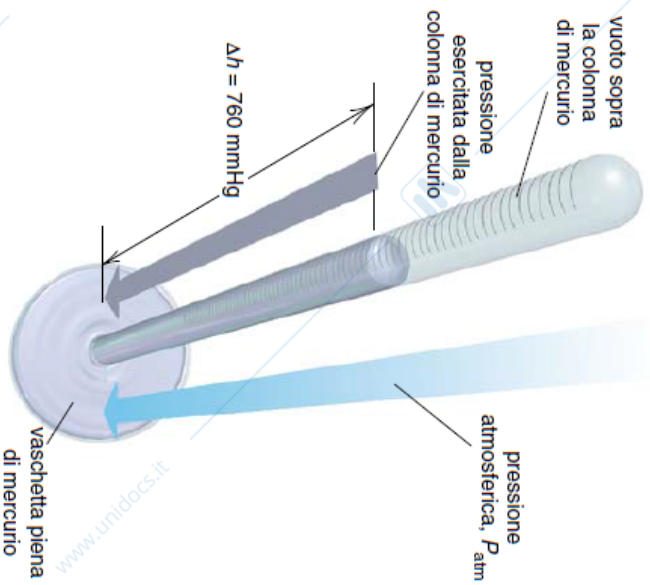
$$\text{Pressione} = \frac{\text{forza (N)}}{\text{superficie (m}^2\text{)}}$$

Unità

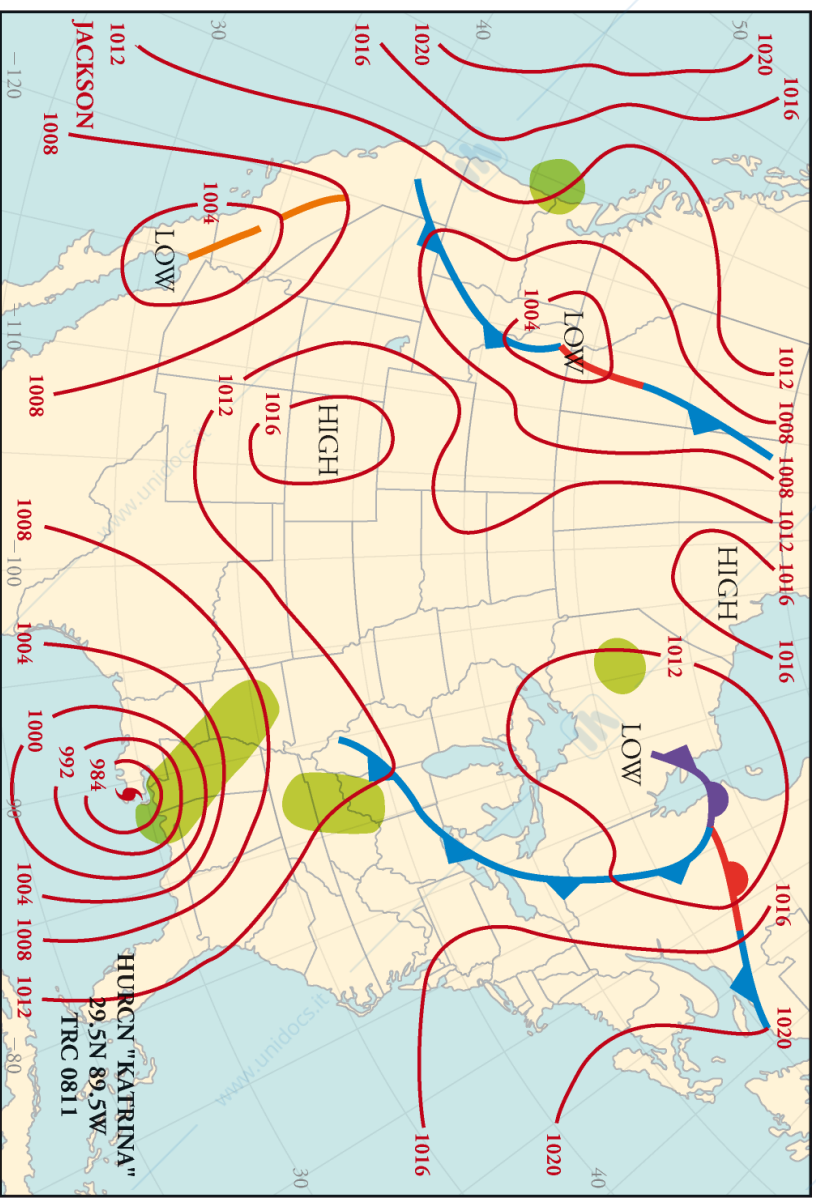
Pressione atmosferica

pascal (Pa); kilopascal (kPa) 1,01325 × 10⁵ Pa; 101,325 kPa
atmosfera (atm) 1 atm*

millimetro di mercurio (mmHg) 760 mmHg* = **760 torr**
bar 1,01325 bar



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

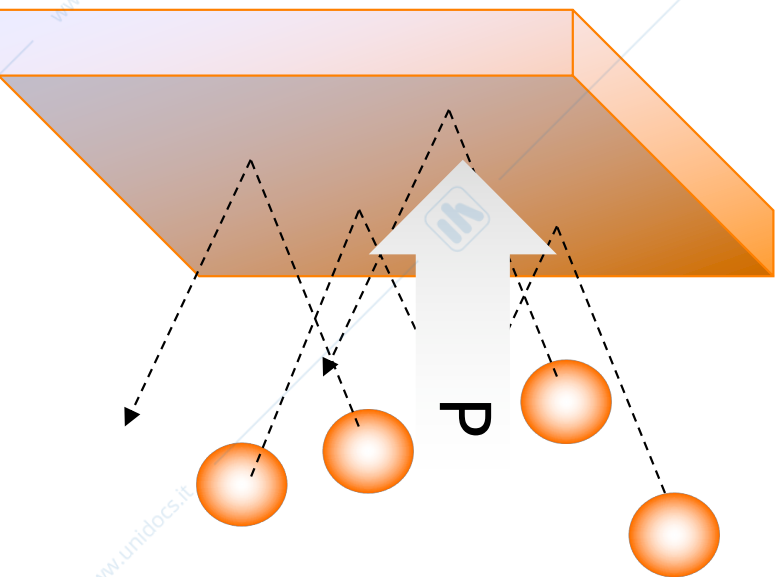


Le leggi dei gas

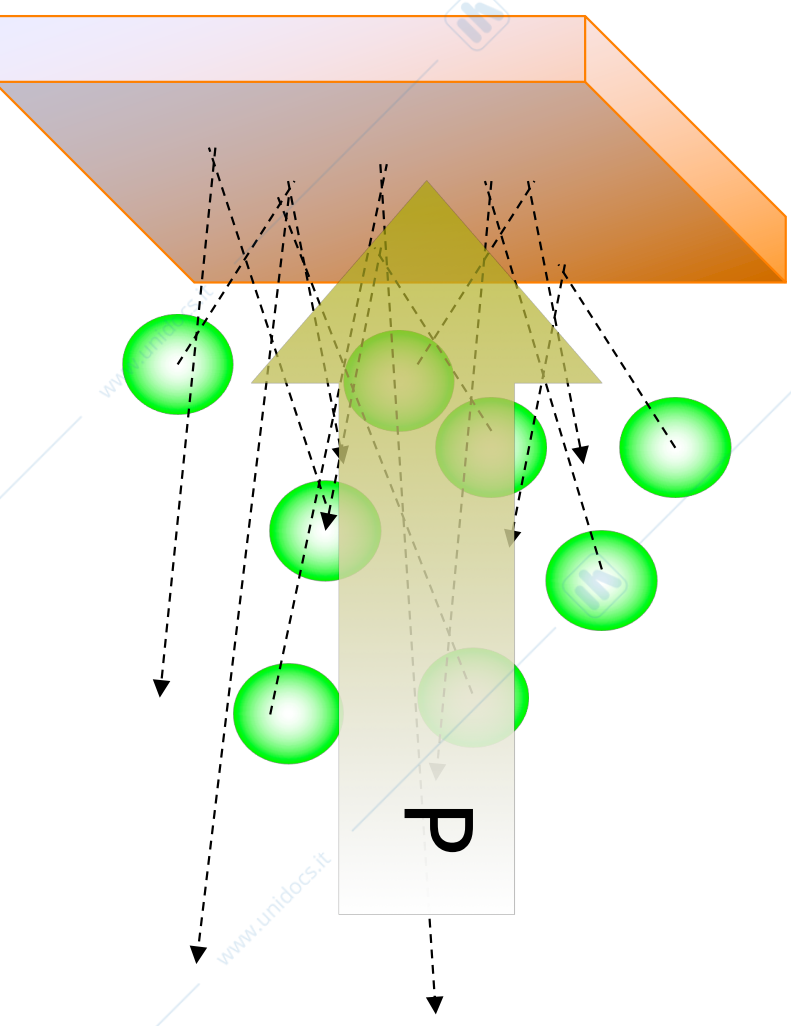
- Le leggi dei gas descrivono il comportamento fisico dei gas mediante 4 variabili:
 - **pressione (P)**
 - **temperatura (T)**
 - **volume (V)**
 - **quantità (numero di moli, n)**
- Un **gas ideale** è un gas per cui le relazioni tra queste variabili sono lineari.
- ***Non esiste nessun gas realmente ideale, ma la maggior parte dei gas si comporta quasi idealmente a pressioni e temperature ordinarie ed approssima il modello ideale ad alte temperature e basse pressioni.***

Si dice **perfetto** o **ideale**, un gas che possa essere descritto come insieme di **particelle puntiformi** (volume trascurabile) che siano **senza interazioni reciproche** ed **abbiano urti perfettamente elastici** fra di loro e con le pareti del recipiente.

Pressione bassa



Pressione alta



Le leggi che stabiliscono le relazioni tra le proprietà dei gas, pressione, volume e temperatura si riferiscono ad un **gas ideale** o **perfetto**, ossia a un modello di gas che deve rispondere ai seguenti requisiti:

1. Le sue particelle sono in continuo movimento secondo **traiettorie rettilinee** regolate dalle leggi del caso.
2. Le sue particelle (*puntiformi*) hanno un **volume proprio** (*covolume*) **trascurabile** rispetto al volume a disposizione del gas stesso.
3. Tra le particelle **non esistono interazioni**.
4. Gli **urti** delle particelle sono **elastici**, ossia non comportano perdita di energia (si conserva la quantità di moto).

Le leggi storiche dei gas ideali

Legge di BOYLE
(isoterma)

$$P \cdot V = k \quad (T, n \text{ cost.})$$
$$V = k/P$$



Legge di CHARLES
(isobara)

$$V = kT \quad (P, n \text{ cost.})$$



Legge di GAY-LUSSAC
(isocora)

$$P = kT \quad (V, n \text{ cost.})$$



Legge di AVOGADRO

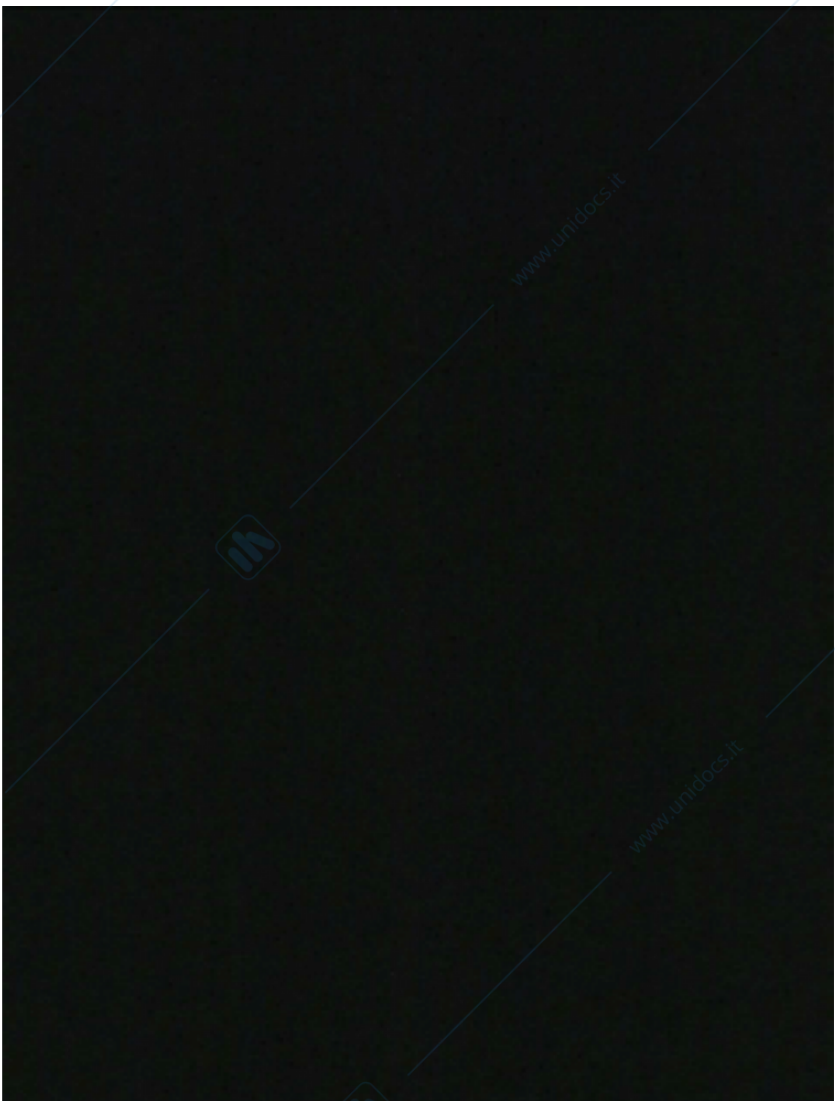
$$V = k \cdot n \quad (P, T \text{ cost.})$$



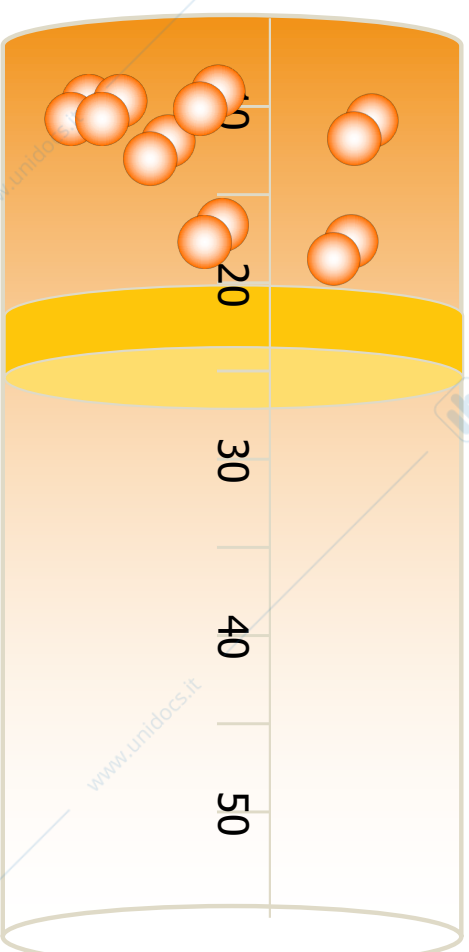


Chimica
Politecnico di Torino
A.A.2018-2019

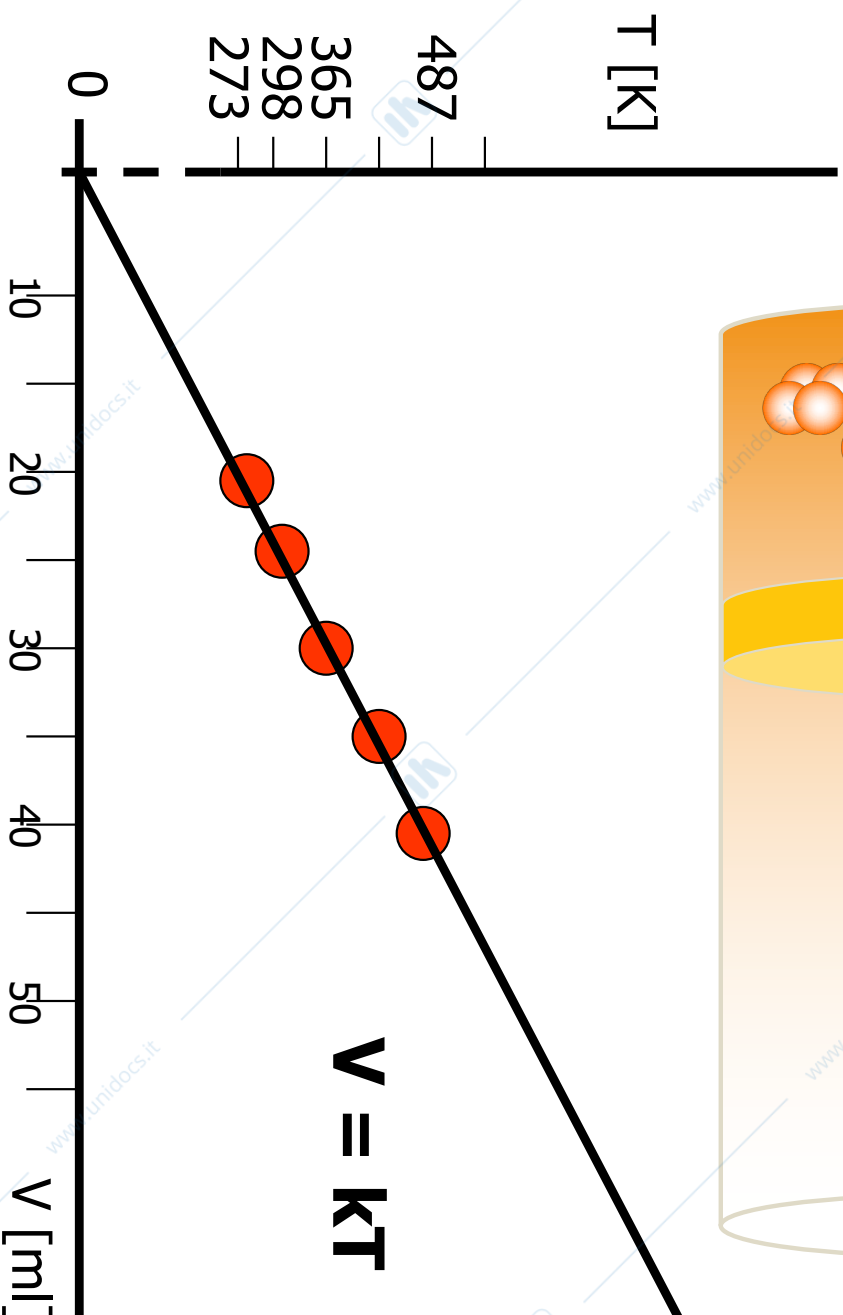
La legge di Charles (isobara): esempio applicativo



487 K

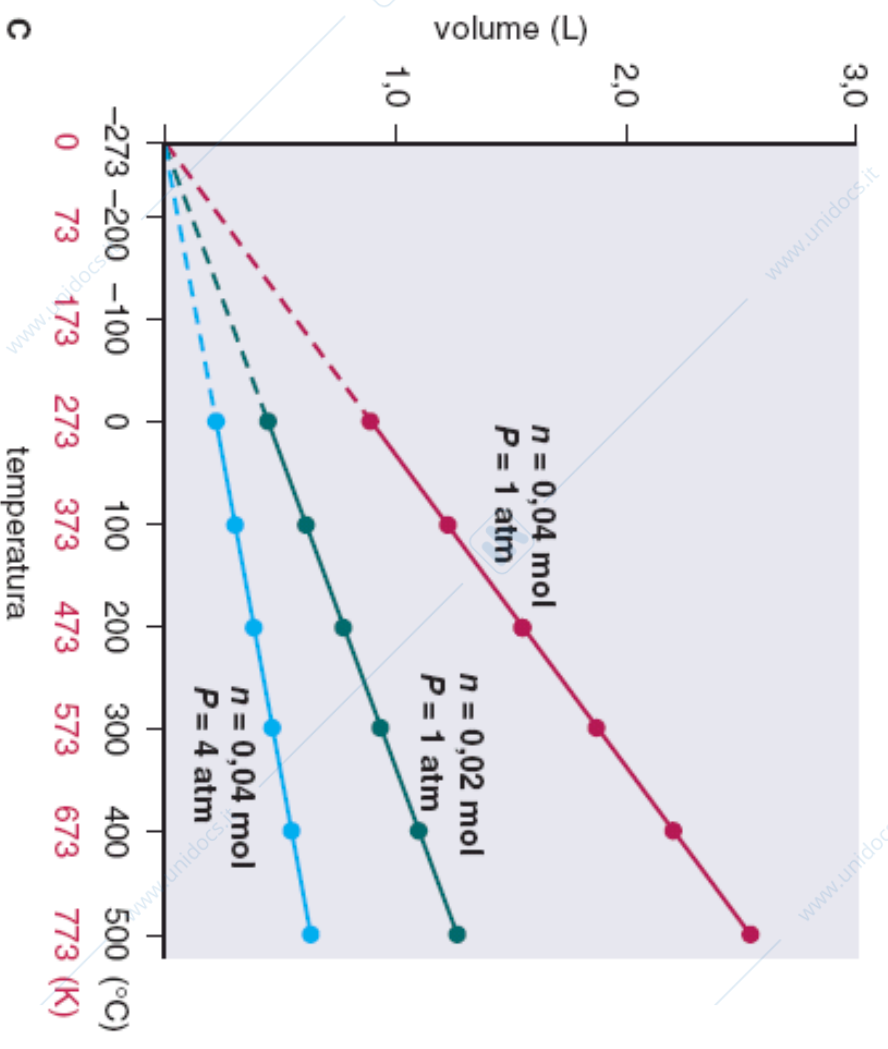
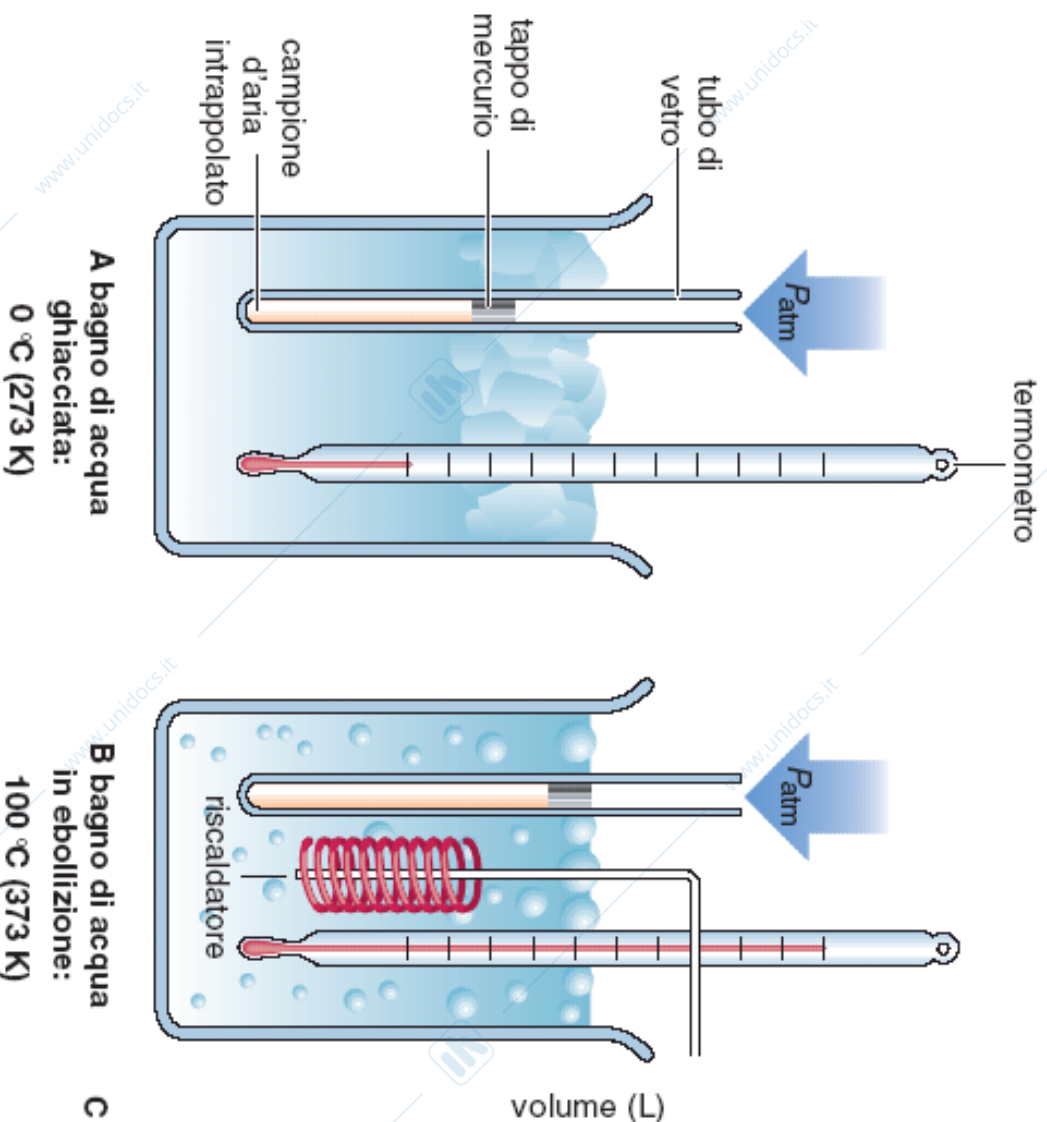


$P = 1 \text{ atm}$
 $N = 0.01 \text{ mol}$



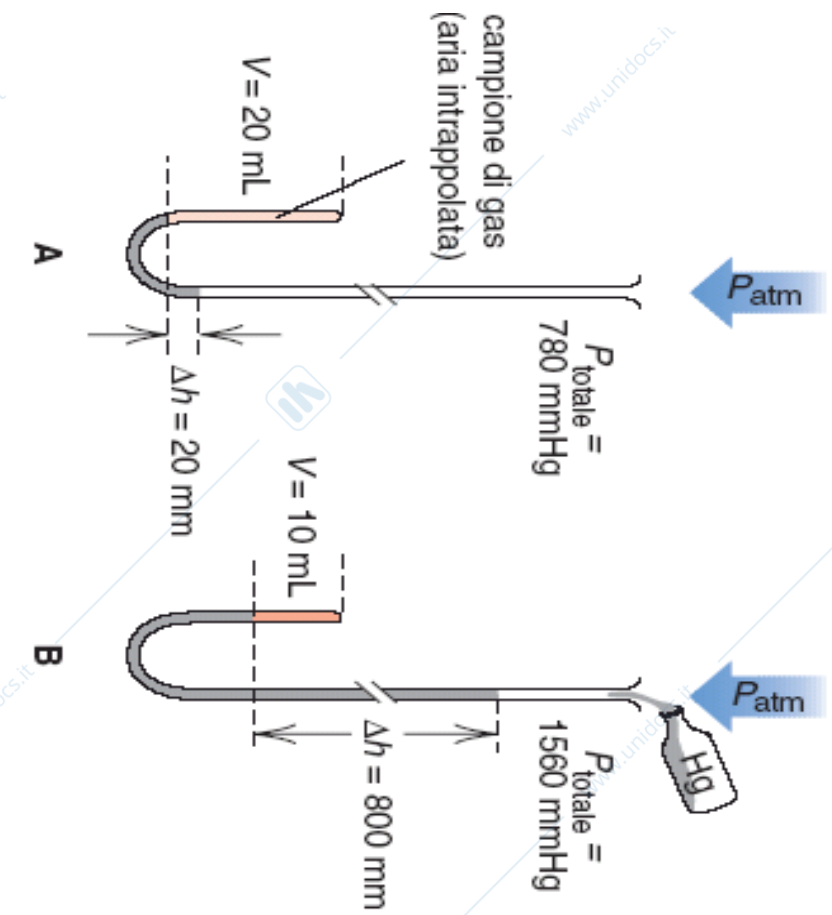
effetto della massa e della pressione

relazione tra volume e temperatura di un gas:
temperatura assoluta in gradi Kelvin (K)

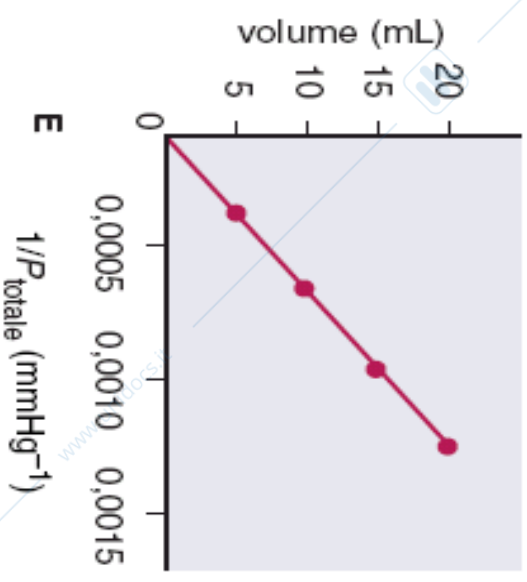
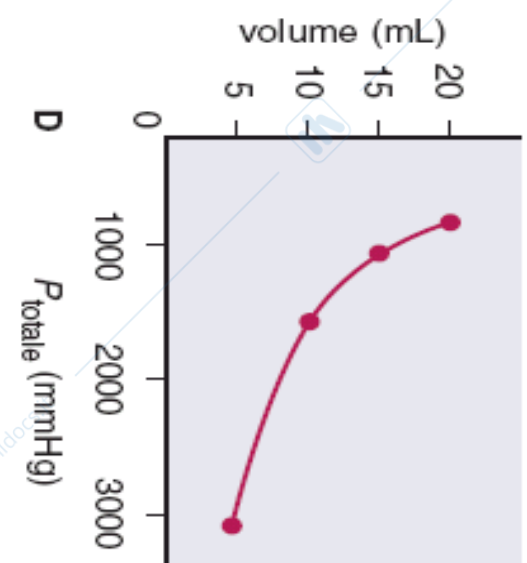


La legge di Boyle: effetto della pressione sul volume a $T=k$

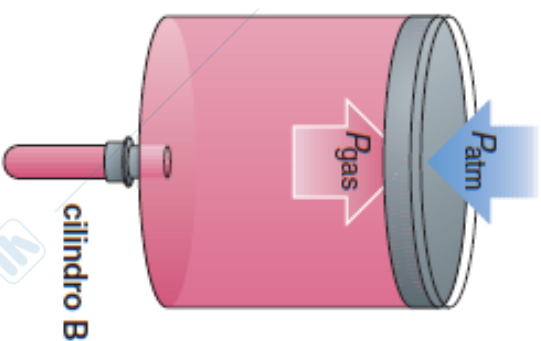
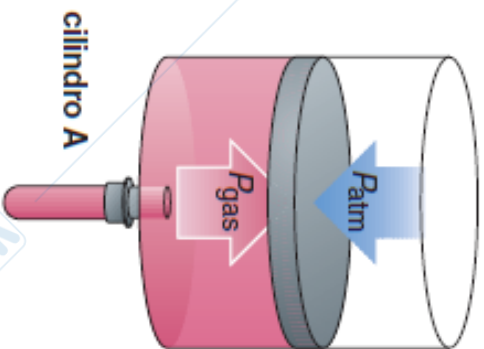
relazione tra volume e pressione di un gas



$V \text{ (mL)}$	$P \text{ (mmHg)}$		$1/P_{totale}$	PV
	$\Delta h + P_{atm} = P_{totale}$	P_{totale}		
20,0	20,0	780	0,00128	$1,56 \times 10^4$
15,0	278	760	0,000963	$1,56 \times 10^4$
10,0	800	760	0,000641	$1,56 \times 10^4$
5,0	2352	760	0,000321	$1,56 \times 10^4$



A una data pressione e a una data temperatura, il volume occupato da un gas è **direttamente** proporzionale alla quantità di gas.



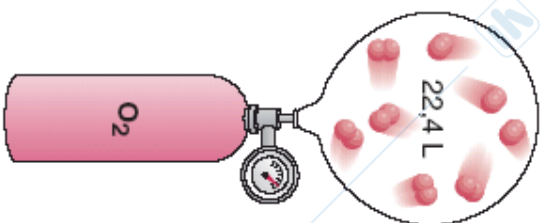
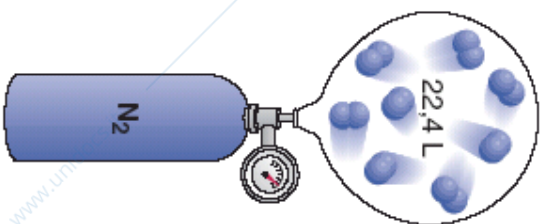
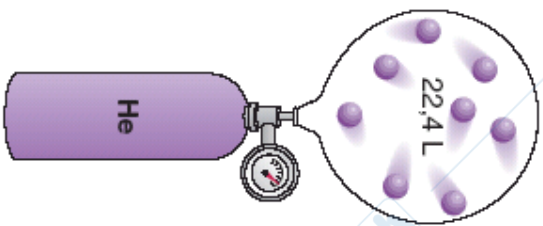
$$V \propto n \quad \frac{V}{n} = \text{costante}$$

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

Principio di Avogadro:

“nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di particelle”

Volume molare Normale (o standard)



$V = 22,414 \text{ L}$
a Condizioni **Normali**
(0,0 °C e 1,0 atm.)

$n = 1 \text{ mol}$	$n = 1 \text{ mol}$	$n = 1 \text{ mol}$
$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$	$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$	$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$
$T = 0 \text{ °C (273 K)}$	$T = 0 \text{ °C (273 K)}$	$T = 0 \text{ °C (273 K)}$
$V = 22,4 \text{ L}$	$V = 22,4 \text{ L}$	$V = 22,4 \text{ L}$
numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$	numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$	numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$
massa = 4,003 g	massa = 28,02 g	massa = 32,00 g
$d = 0,179 \text{ g/L}$	$d = 1,25 \text{ g/L}$	$d = 1,43 \text{ g/L}$

Idrogeno	22.43
Azoto	22.40
Ossigeno	22.39
Metano	22.38
Ammoniaca	22.14
Monossido di carbonio	22.40
Protossido d'azoto	22.27
Anidride carbonica	22.26

Volume molare in litri di alcuni gas in condizioni normali



Equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT$$

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

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273,15 \text{ K}} = \frac{0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left[\frac{8,314 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

L'equazione di stato dei gas perfetti deriva dalla combinazione delle leggi storiche dei gas:



Nel caso di variazione delle condizioni di un gas possiamo usare:

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

L'equazione di stato e la densità dei gas

La densità di un gas è

- direttamente proporzionale alla sua **massa molare**
- inversamente proporzionale alla **temperatura**

$$\text{densità (d)} = \frac{m}{V} \quad \text{e} \quad \text{moli (n)} = \frac{m}{\mathcal{M}}$$

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



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

Calcolo della
massa molare
dalle leggi dei gas

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

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

Miscela di gas: legge di Dalton (1/2)

- Tutte le sostanze allo stato gassoso si mescolano facilmente tra loro formando quasi sempre miscele omogenee.
- Ogni gas in una miscela si comporta come se fosse l'unico gas presente (se non avvengono reazioni chimiche)

Si considerino tre gas aventi $P_i \rightarrow$ **pressione parziale** = la pressione che il gas eserciterebbe se fosse da solo

$$P_1 = n_1 RT/V$$

$$P_2 = n_2 RT/V$$

$$P_3 = n_3 RT/V$$

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3$$

$P_1, P_2, P_3 =$ pressioni parziali

$$P_{\text{tot}} = (n_1 + n_2 + n_3) RT/V = n_{\text{tot}} RT/V$$

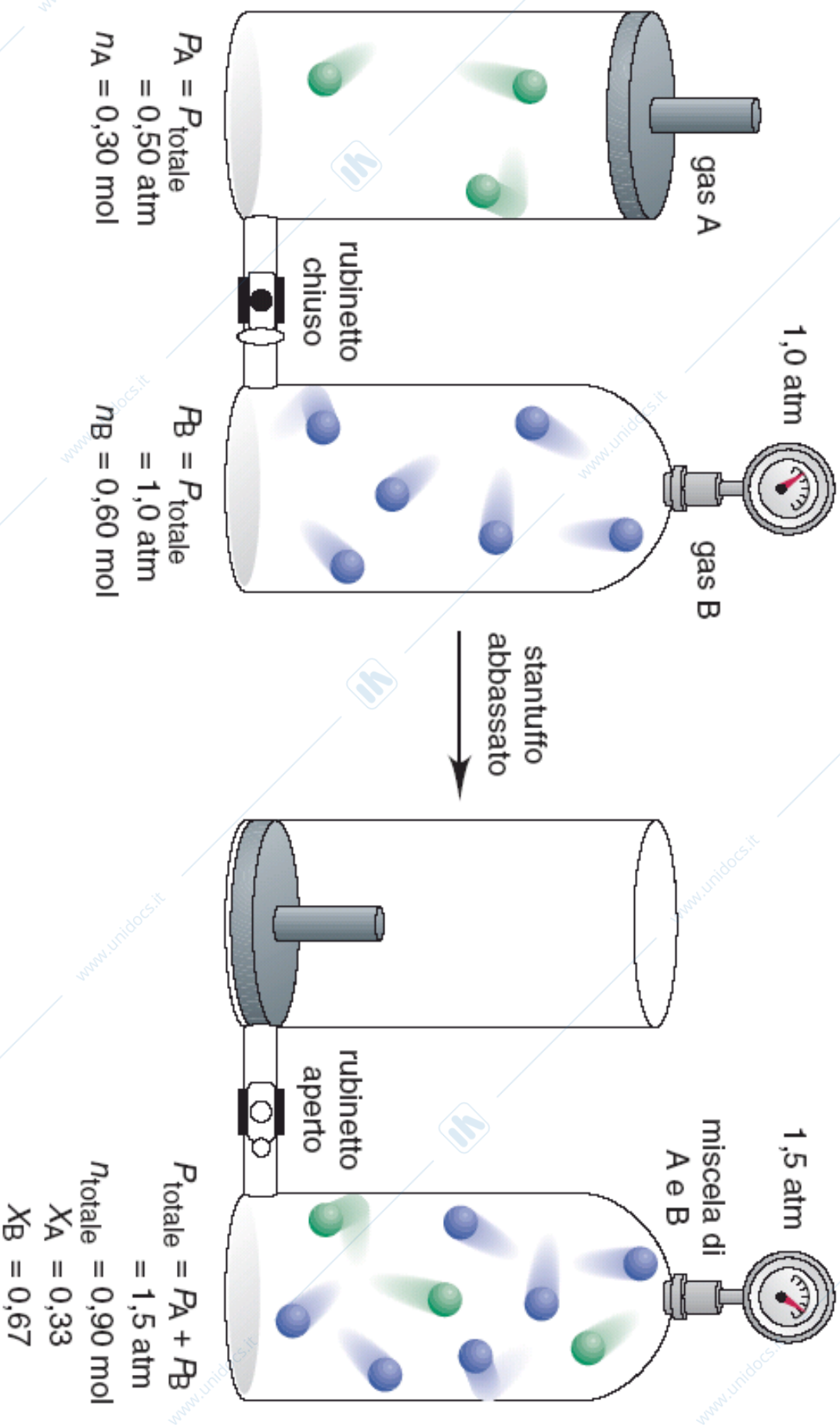
$$\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_i RT}{n_{\text{tot}} RT}$$

$$\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = X_i$$

Frazione molare

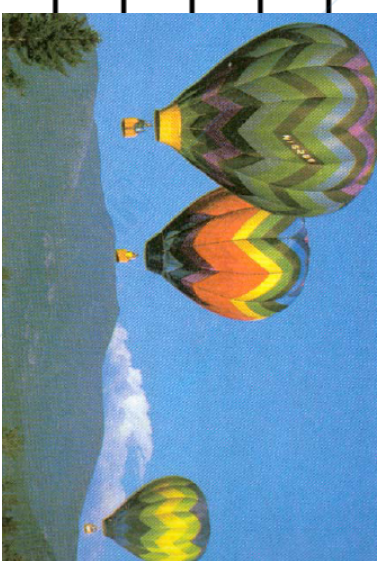
$$P_i = P_{\text{tot}} \cdot X_i$$

Descrizione molecolare della legge di Dalton delle pressioni parziali



Composizione dell'aria

Nome del gas	Formula	Proporzione % in volume o ppm
<u>Azoto</u>	N ₂	78,08 %
<u>Ossigeno</u>	O ₂	20,95 %
<u>Argon</u>	Ar	0,934 %
<u>Diossido di carbonio</u>	CO ₂	388 ppm (agosto 2010)
<u>Neon</u>	Ne	18,18 ppm
<u>Elio</u>	He	5,24 ppm
<u>Monossido di azoto</u>	NO	5 ppm
<u>Kripton</u>	Kr	1,14 ppm
<u>Metano</u>	CH ₄	1-2 ppm
<u>Idrogeno</u>	H ₂	0,5 ppm
<u>Ossido di diazoto</u>	N ₂ O	0,5 ppm
<u>Xeno</u>	Xe	0,087 ppm
<u>Diossido di azoto</u>	NO ₂	0,02 ppm
<u>Ozono</u>	O ₃	0 - 0,01 ppm
<u>Radon</u>	Rn	6,0×10 ⁻¹⁴ ppm



$$PM(\text{medio}) = (21 \cdot 15,9994 \cdot 2 + 78 \cdot 14,0067 \cdot 2 + 1 \cdot 39,948) / 100 = 28,97 \text{ uma}$$

$$\text{densità} = d = g/V = M \cdot P / (R \cdot T) = 28,97 \cdot 1,00 / (0,082 \cdot 273,15) = 1,293 \text{ g/L}$$

Modi di esprimere la composizione di una miscela gassosa

Frazione molare e pressione parziale (Dalton):

$$\chi_1 = \frac{p_1 V}{P_{tot} V} = \frac{n_1 RT}{(n_1 + n_2 + n_3) RT} \quad p_1 = \frac{P_{tot} n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = P_{tot} \cdot \chi_1$$

Legge di **AMMAGAT**, analoga a Dalton ma per i volumi

$$V_1 = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3) \cdot V_{tot} = V_{tot} \cdot \chi_1$$

Percentuale in volume per il gas 1:

$$\%_{v1} = (V_1 / V_{tot}) \cdot 100 = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3) \cdot 100 = \chi_1 \cdot 100$$

Percentuale in peso per il gas 1:

$$\%_{m1} = (m_1 / m_{tot}) \cdot 100$$

- La velocità media delle molecole di un gas dipende dalla energia di movimento (en. cinetica) che ciascuna molecola possiede $E_c = \frac{1}{2} m v^2$.
- La **teoria cinetica** dei gas mostra che l'energia cinetica media E_c aumenta con l'aumentare della temperatura secondo:

$$E_c = \frac{3}{2} kT \quad (\text{per tutti i gas})$$

se $T(\text{kelvin}) = 0$ anche $E(\text{cinetica}) = 0$.

$k =$ costante di

Boltzmann

$$= 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$= R/N_A$$

$R =$ costante universale dei gas

$N_A =$ Numero di Avogadro

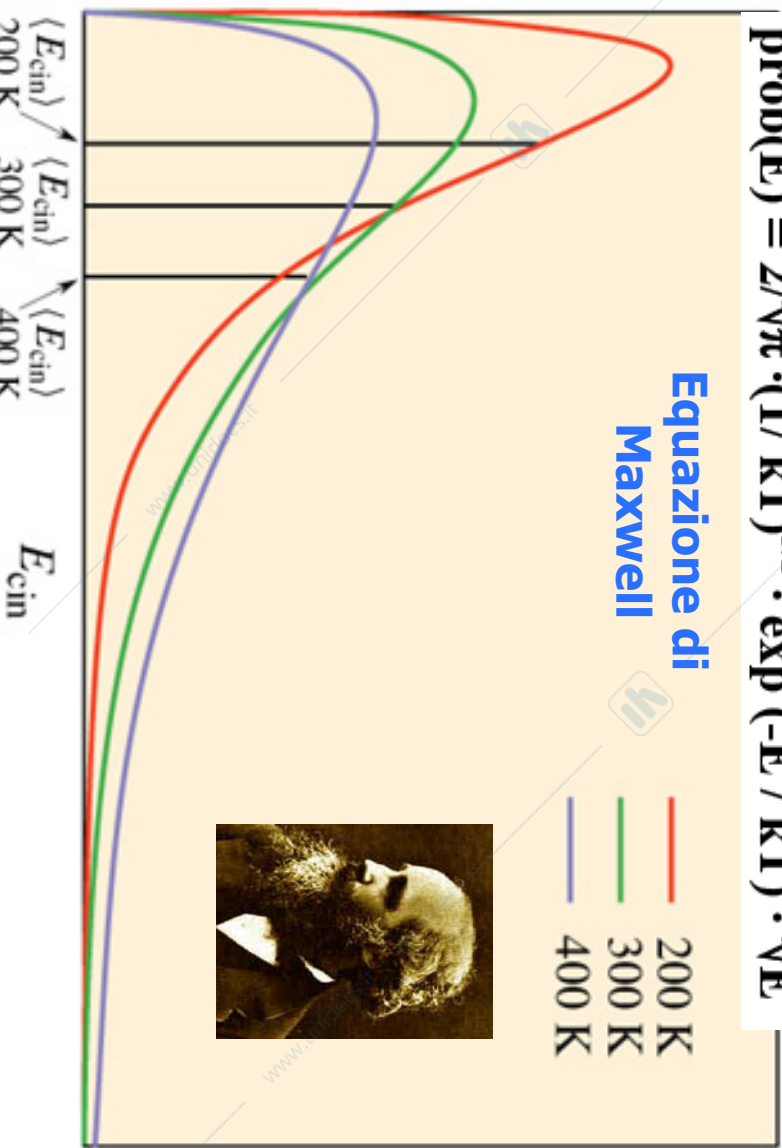
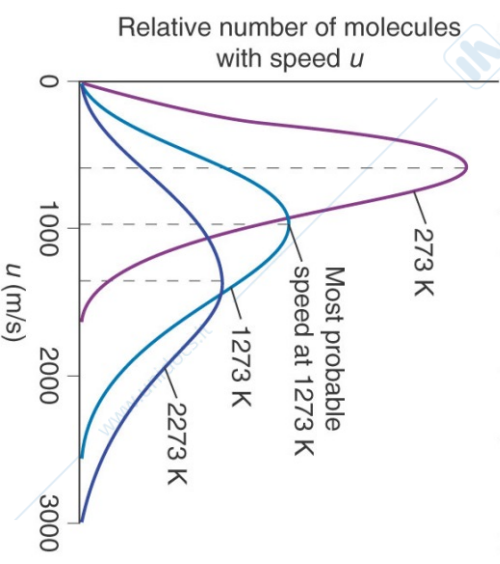


α

$$\text{prob}(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot (1/kT)^{3/2} \cdot \exp(-E/kT) \cdot \sqrt{E}$$

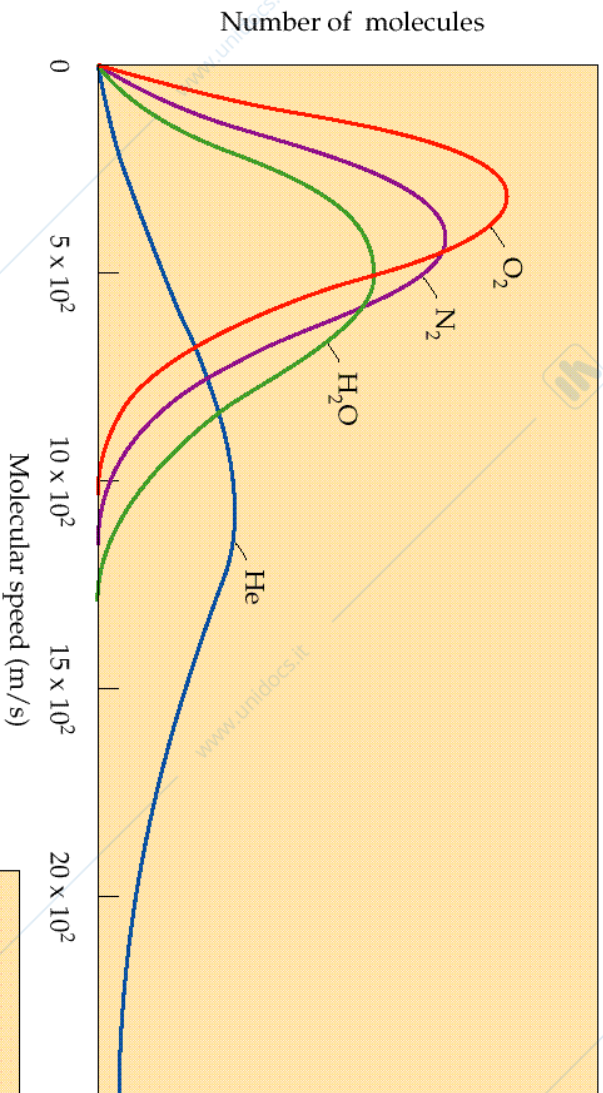
Equazione di Maxwell

200 K
300 K
400 K



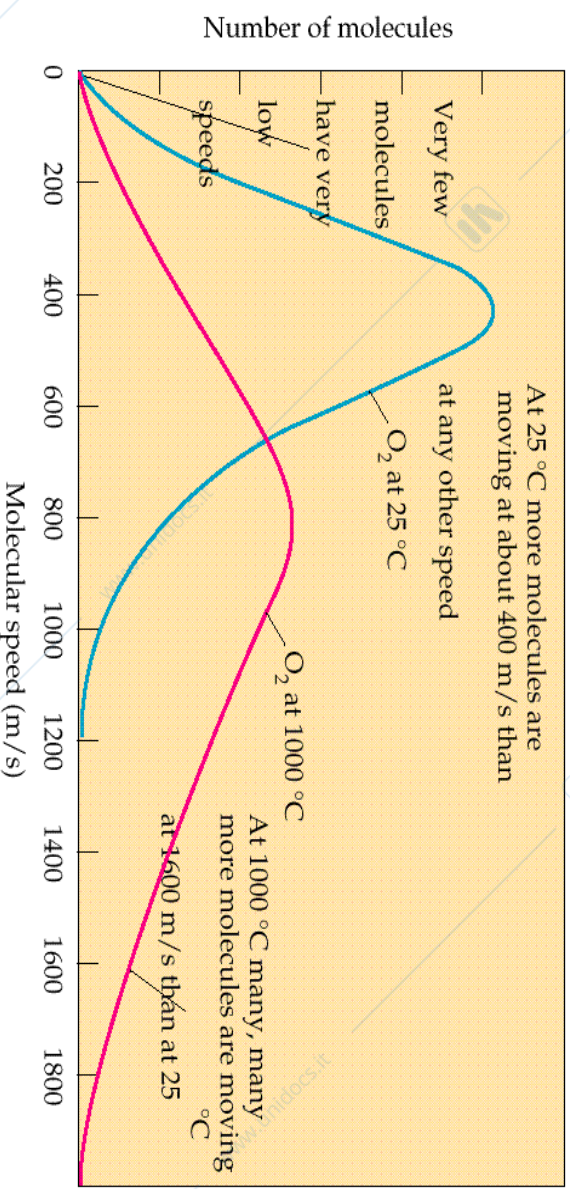
Teoria cinetica dei gas (2/2)

Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann



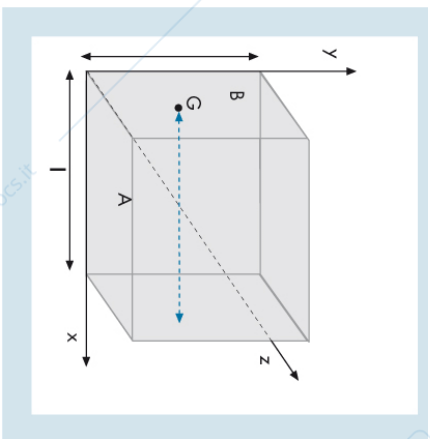
La funzione di distribuzione delle velocità dipende dalla massa e varia da gas a gas

Aumentando la T, le curve si allargano ma l'area sottesa rimane costante (è il numero di particelle totali).

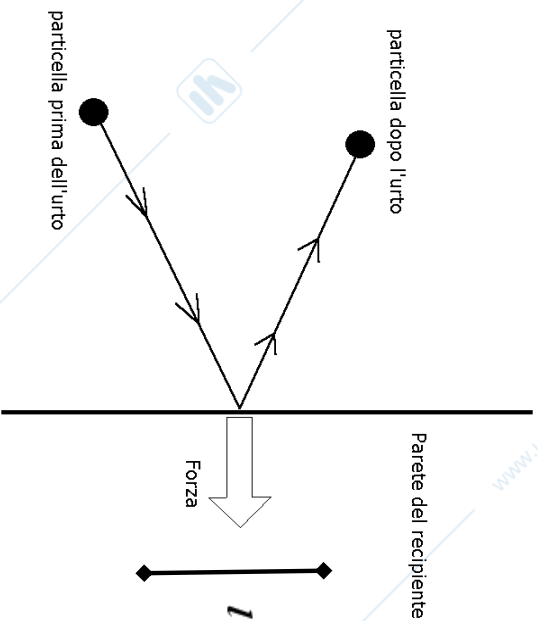


Dalla teoria degli urti alla legge dei gas perfetti

Rappresentazione di un recipiente cubico contenente una sola particella di gas, G, di massa m e di velocità v lungo la direzione determinata dall'asse x.



Edises
Palmisano, Schiavello
Fondamenti di Chimica, III Ed.



$$\Delta \text{totale quantità di moto} = \frac{\Delta t}{\Delta t} = 1/3 \cdot N \cdot m \cdot v_{(\text{media})}^2 / l$$

$$P \cdot l^2 = 1/3 \cdot N \cdot m \cdot v^2 / l$$

$$P \cdot V = 1/3 \cdot N \cdot m \cdot v^2$$

$$P \cdot V = 1/3 \cdot N \cdot m \cdot v^2 = \text{cost} \cdot T$$

$$v_{(\text{quad. media})} = \sqrt{3RT/m}$$

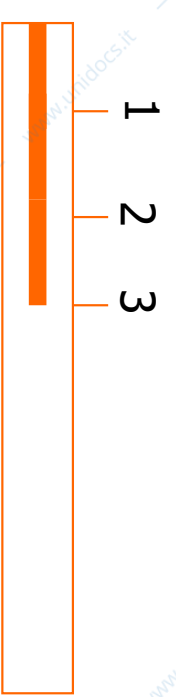
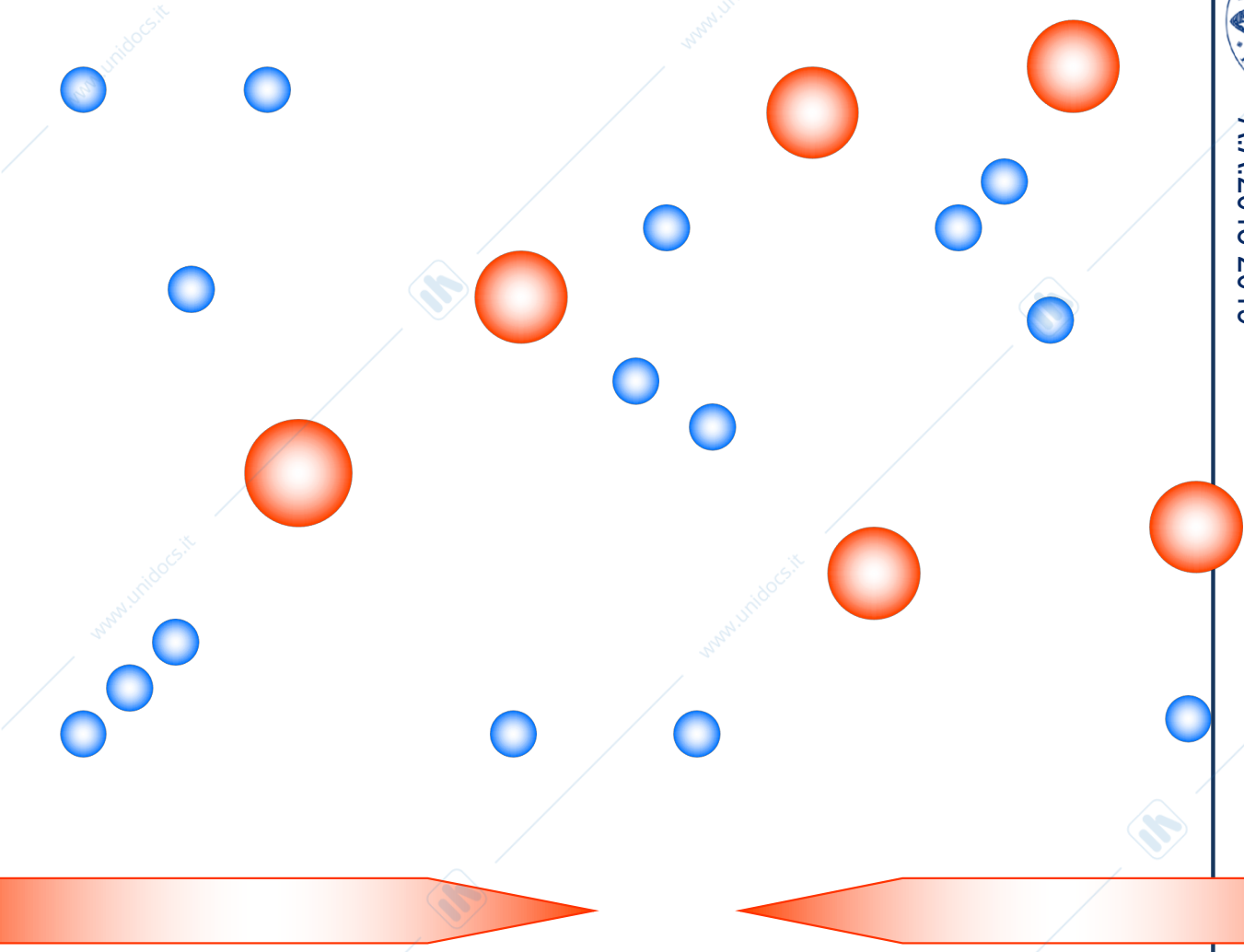
$$PV = nRT$$

$$R = P_0 \cdot V_0 / T_0 = 1 \cdot 22,414 / 273,15 = 0,0821 = 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$R = 101325 \cdot 22,414 / (1000 \cdot 273,15) = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Legge di Graham ($1/2$)



L'effusione è il processo per cui un gas fuoriesce dal recipiente attraverso un piccolo orifizio, trasferendosi in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto. La **diffusione** è invece semplicemente la velocità con cui i gas si muovono in un altro gas.

La velocità di effusione di un gas, come quella di diffusione, è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molecolare (MM):

$$\text{velocità di effusione} \propto \frac{1}{\sqrt{MM}} \quad \rightarrow \quad \frac{\text{velocità}A}{\text{velocità}B} = \frac{\sqrt{MM_B}}{\sqrt{MM_A}}$$

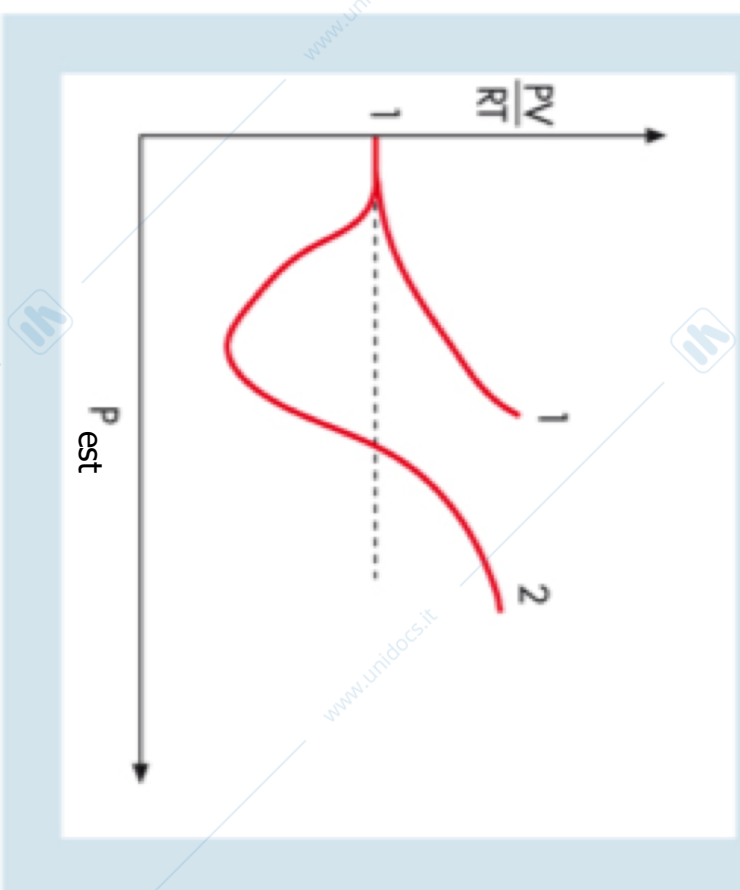
possiamo trovare MM_B sapendo MM_A

Sperimentalmente, si può dimostrare che

$$\text{velocità di effusione} \propto \sqrt{T}$$

Quindi anche $\text{velocità media} \propto \sqrt{\frac{T}{MM}}$

Gas reali: deviazioni dal comportamento dei gas perfetti

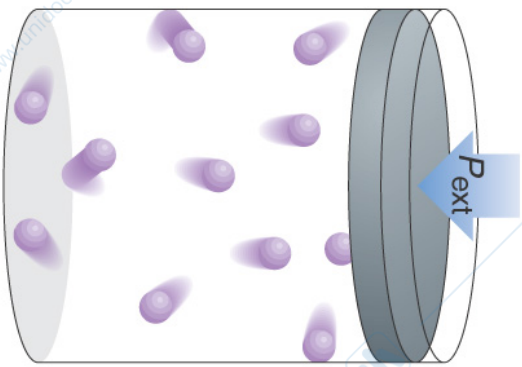


La variazione di volume (il suo fattore di compressibilità PV/RT per 1 mole di gas) di un gas reale in funzione della pressione applicata (P_{est}) non segue l'andamento che avrebbe un gas ideale (linea tratteggiata) ma può avere andamenti anche differenti fra loro (curve 1 e 2 nel grafico)

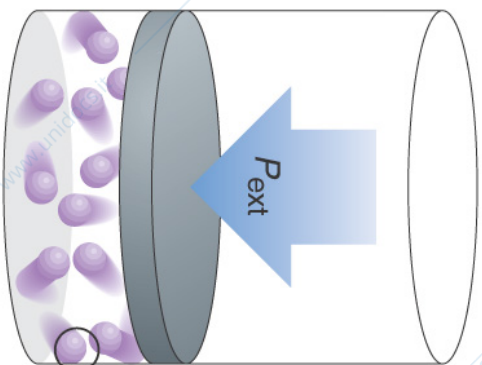
Come mai?

Cosa induce i comportamenti differenti delle curve 1 e 2?

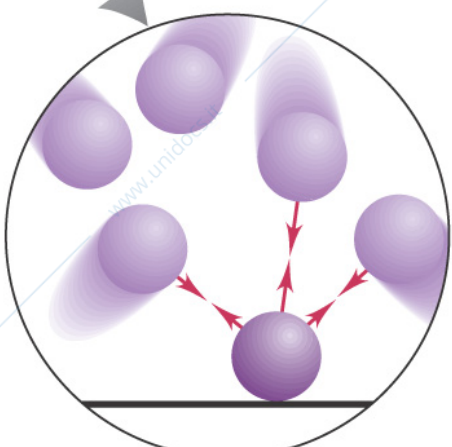
Gas reali: deviazioni dal comportamento dei gas perfetti



Ordinary P_{ext} :
molecules too far
apart to interact

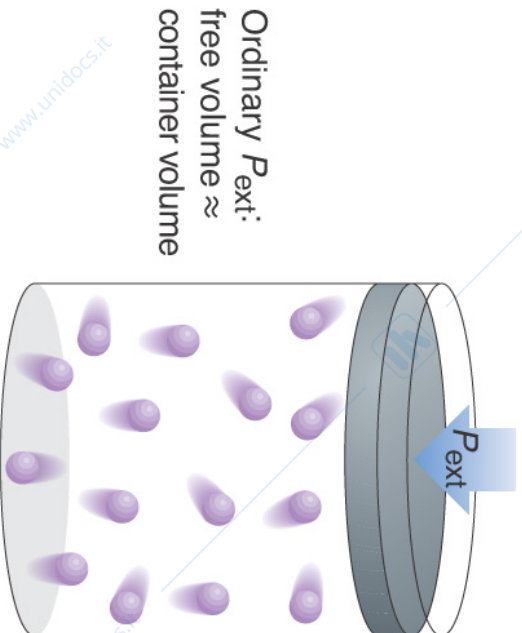


Moderately high P_{ext} :
molecules close
enough to interact

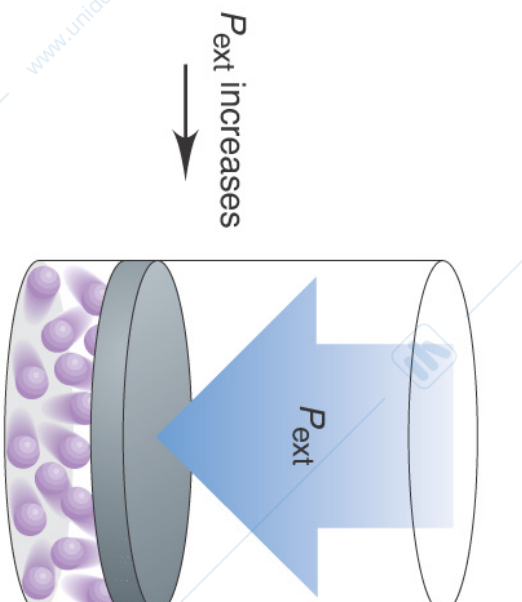


Attractions lower
force of collision
with wall

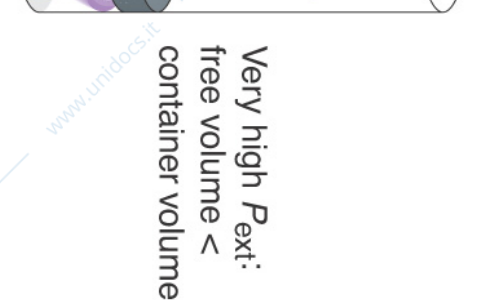
Effetto delle attrazioni intermolecolari sulla pressione misurata di un gas



Ordinary P_{ext} :
free volume \approx
container volume



P_{ext} increases



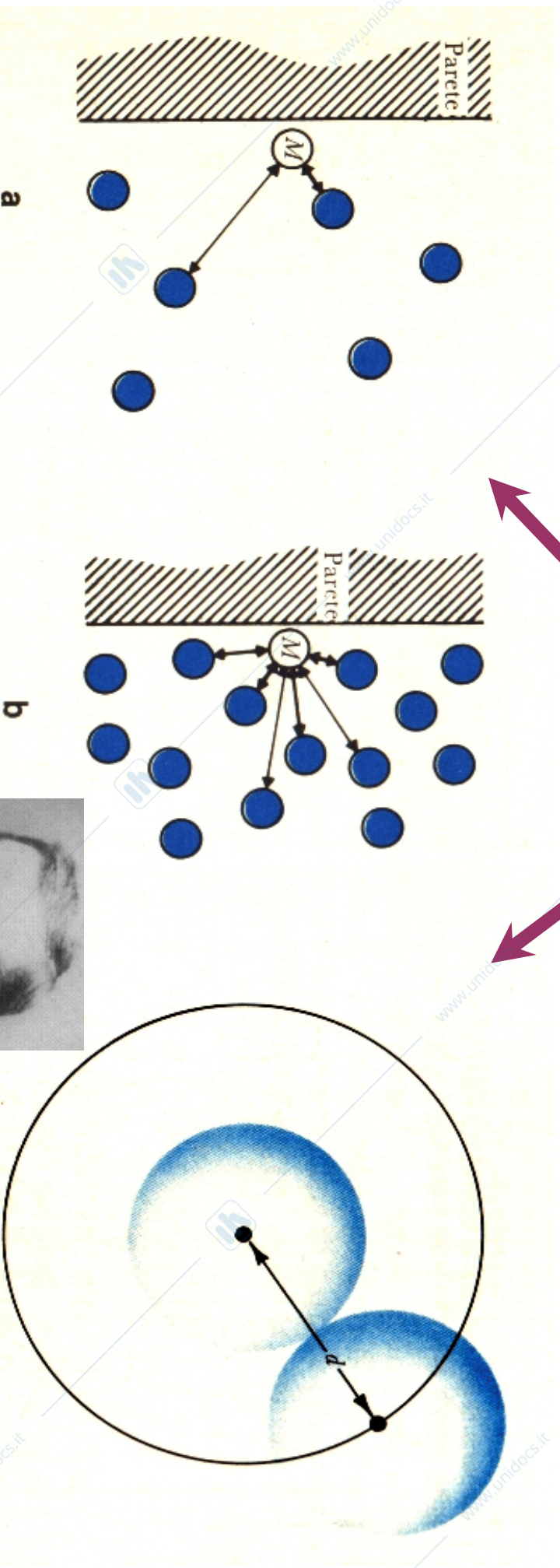
Very high P_{ext} :
free volume $<$
container volume

Effetto del volume molecolare sul volume misurato di un gas

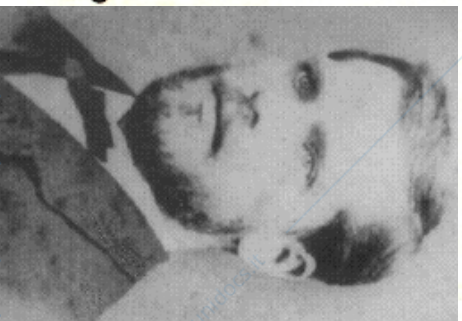
$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

$a(n/V)^2 =$ pressione interna

$b =$ covolume



Riduzione della pressione di un gas reale come risultato delle attrazioni intermolecolari. **a.** Gas a bassa densità. **b.** Gas ad alta densità. Una molecola M in un gas ad alta densità colpisce la parete con un impatto più piccolo rispetto a quello in un gas a minore densità, poiché le attrazioni delle molecole vicine riducono la forza dell'impatto stesso.



I centri di due molecole non possono avvicinarsi ad una distanza inferiore al diametro di una data molecola. Per ciascuna molecola il volume, da cui le altre sono escluse, è $\frac{4}{3}\pi d^3$ oppure 8 volte il volume molecolare di $\frac{d^3}{6}$.

Costanti di van der Waals e valori critici per alcuni gas.

Gas	a	b	T_c (K)	P_c (atm)
He	0,034	0,0237	5	2
Ne	0,211	0,0171	44	26
Ar	1,345	0,0322	151	48
Kr	2,318	0,0398	210	54
H ₂	0,244	0,0266	33	13
N ₂	1,390	0,0391	126	34
O ₂	1,360	0,0318	154	50
CO ₂	3,600	0,0430	304	73
Cl ₂	6,490	0,0560	417	76
H ₂ O	5,464	0,0305	647	218
NH ₃	4,170	0,0371	405	111
CH ₄	2,253	0,0418	191	46

La **temperatura critica** è la temperatura sopra la quale una sostanza non può esistere allo stato liquido, neanche se sottoposta a compressione. La **pressione critica** è la pressione al di sotto della quale una sostanza può trasformarsi in vapore in presenza del liquido corrispondente. Al di sopra della P_c la trasformazione del liquido in gas avviene senza passaggio per la fase di vapore.

O Fattore di comprimibilità $Z = PV/RT = V_{\text{effettivo}}/V_{\text{ideale}}$

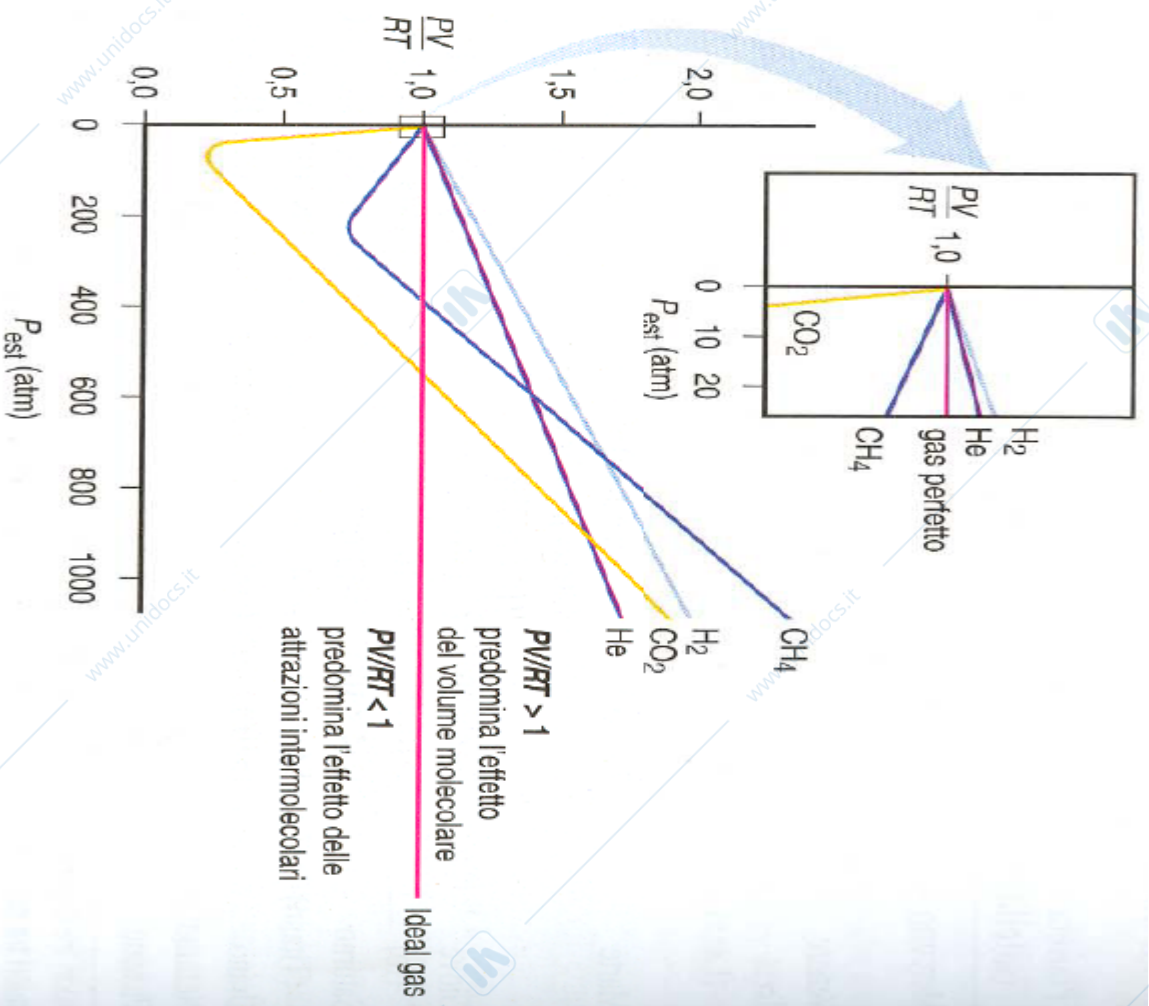
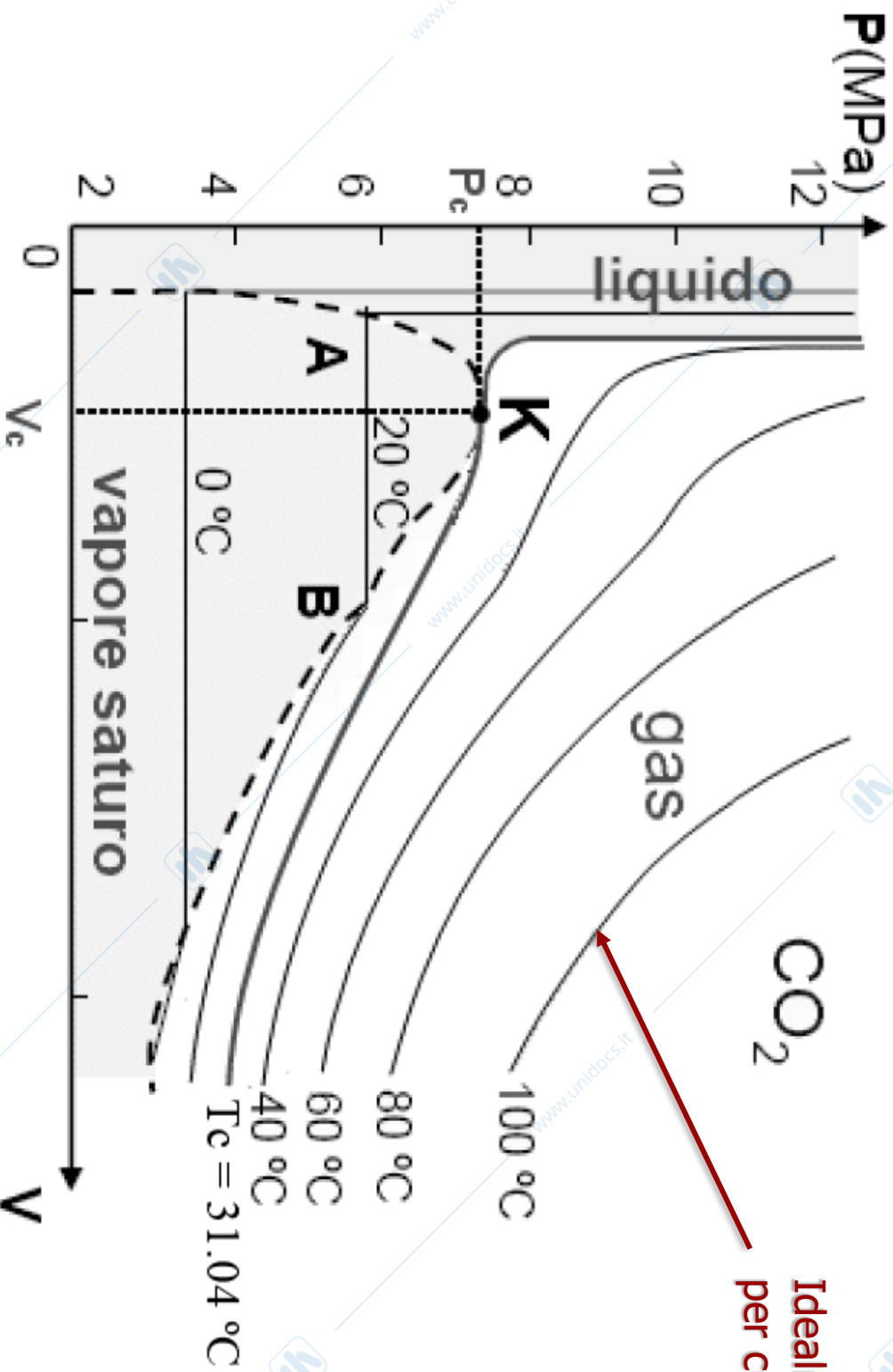


Grafico dell'andamento del fattore di comprimibilità di 1 mole di diversi gas.

Nei gas formati da atomi più piccoli (H_2 , He , Ne) l'effetto del covolume predomina sin dalle basse pressioni mentre per i gas formati da atomi più grandi (CH_4 , CO_2) dapprima predominano le attrazioni intermolecolari.

- Quando un gas si trova a basse T e P elevate, non si possono trascurare le forze intermolecolari, quindi si può avere la LIQUEFAZIONE, un passaggio di stato da gas a liquido.
- Ogni sistema gassoso è caratterizzato da una temperatura critica T_c : a $T > T_c$ il gas non può essere liquefatto aumentando la P .
- **VAPORE**: è un aeriforme che si trova al di sotto della sua T_c (può essere liquefatto a quella T aumentando la pressione: ad esempio, vapor acqua).
- **GAS**: è un aeriforme che si trova al di sopra della sua T_c (non può essere liquefatto per compressione a quella T : esempio O_2 dell'aria.)

Diagramma (PV) di Andrews della CO₂



Idealmemente $PV=k$
per cui iperboli equilateri

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27b \cdot R}$$

Transizione liquido-vapore: A = punto di ebollizione
B = punto di rugiada

Le coordinate del flesso sono correlabili con i coefficienti della equazione di Van der Waals.