

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Insegnamento di **Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO

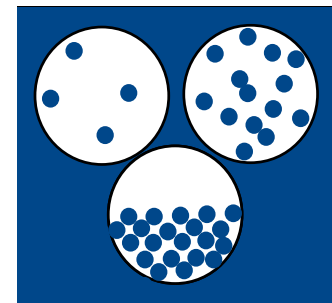


## Stato Gassoso (cap. 10)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>





## Caratteristiche dei Gas

- Spesso le sostanze gassose a T ambiente e P atmosferica hanno **bassi pesi molecolari** e sono composte da elementi non metallici:  
 $H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, CH_4, HCl, H_2S$
- Il termine **vapore** si riferisce alla fase gas di sostanze che a temperature ambiente e pressione atmosferica sono liquidi o solidi.
- I gas assumono la forma e il volume del loro contenitore.
- I gas, a differenza dei liquidi o solidi, sono **facilmente comprimibili**.
- Le **miscele di gas** formano una fase omogenea.
- Molte proprietà dei gas discendono dalle piccole dimensioni delle molecole gassose rispetto al volume totale a disposizione.
  - Le molecole in un campione di gas sono molto distanti tra loro.
  - **Il comportamento fisico di differenti sostanze gassose è molto simile.**

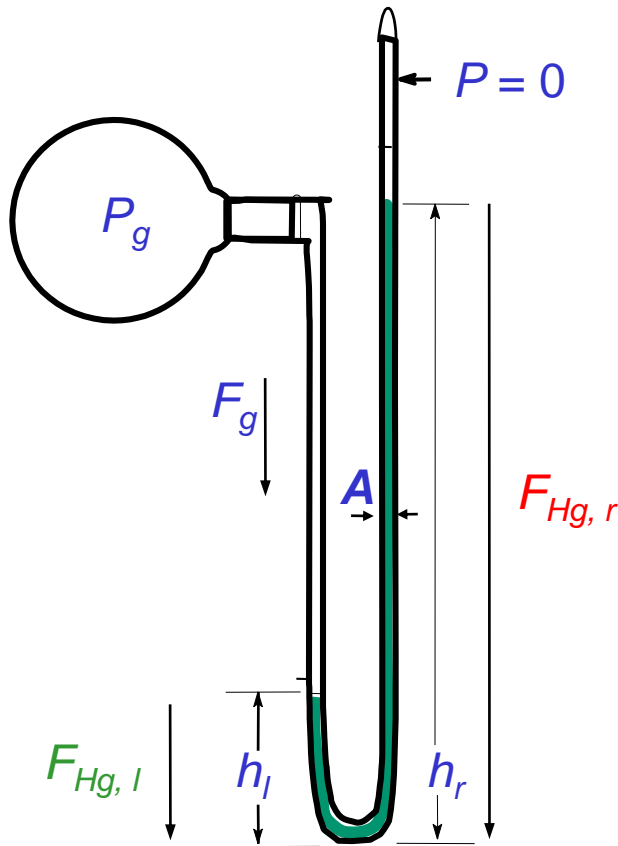


Gas	% in volume
N <sub>2</sub>	78.09
O <sub>2</sub>	20.94
Ar	0.93
CO <sub>2</sub>	0.04
He, Ne, Kr, Xe	0.002
CH <sub>4</sub>	0.00015
H <sub>2</sub>	0.00005
Tutto il resto	<0.00004





# Misura della Pressione di un Gas con Manometro a Estremità Chiusa



$$F_g + F_{Hg,l} = F_{Hg,r}$$

$$P_g A = F_g$$

$$P_g A + m_{Hg,l} g = m_{Hg,r} g$$

$$P_g A + V_{Hg,l} g \rho_{Hg} = V_{Hg,r} g \rho_{Hg}$$

$$P_g A + h_l A g \rho_{Hg} = h_r A g \rho_{Hg}$$

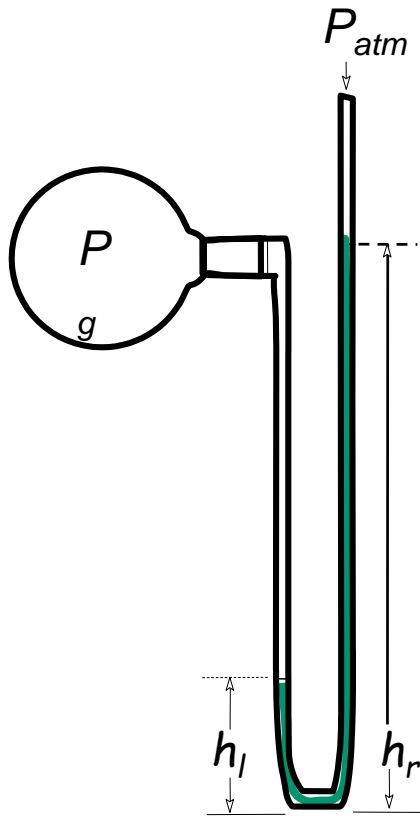
$$P_g = \frac{h_r A g \rho_{Hg} - h_l A g \rho_{Hg}}{A} = (h_r - h_l) g \rho_{Hg}$$

Perciò, la pressione del gas,  $P_g$ , è direttamente proporzionale alla altezza netta della colonna di Hg,  $h = h_r - h_l$



# Misura della Pressione di un Gas con Manometro a Estremità Aperta

Si deve tenere conto della pressione atmosferica!



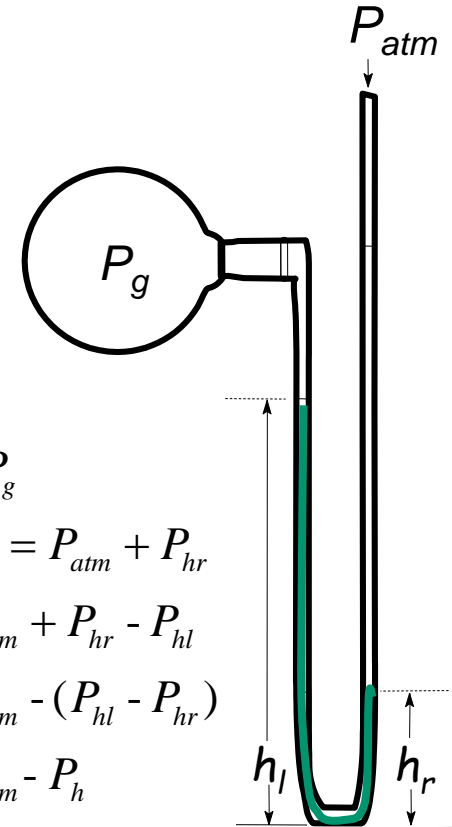
$$P_g > P_{atm}$$

$$P_g + P_{hl} = P_{atm} + P_{hr}$$

$$P_g = P_{atm} + P_{hr} - P_{hl}$$

$$P_g = P_{atm} + (P_{hl} - P_{hr})$$

$$P_g = P_{atm} + P_h$$



$$P_{atm} > P_g$$

$$P_g + P_{hl} = P_{atm} + P_{hr}$$

$$P_g = P_{atm} + P_{hr} - P_{hl}$$

$$P_g = P_{atm} - (P_{hl} - P_{hr})$$

$$P_g = P_{atm} - P_h$$

## Altre Unità di Misura della Pressione

**Pressione Atmosferica** : Per definizione l'atmosfera standard sosterrà una colonna di mercurio in un tubo chiuso di altezza  $760 \text{ mmHg}$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$P_{1 \text{ atm}} = 0.760 \text{ m} \times 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 13.6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{(100 \text{ cm})^3}{\text{m}^3}$$

$$P_{1 \text{ atm}} \approx 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

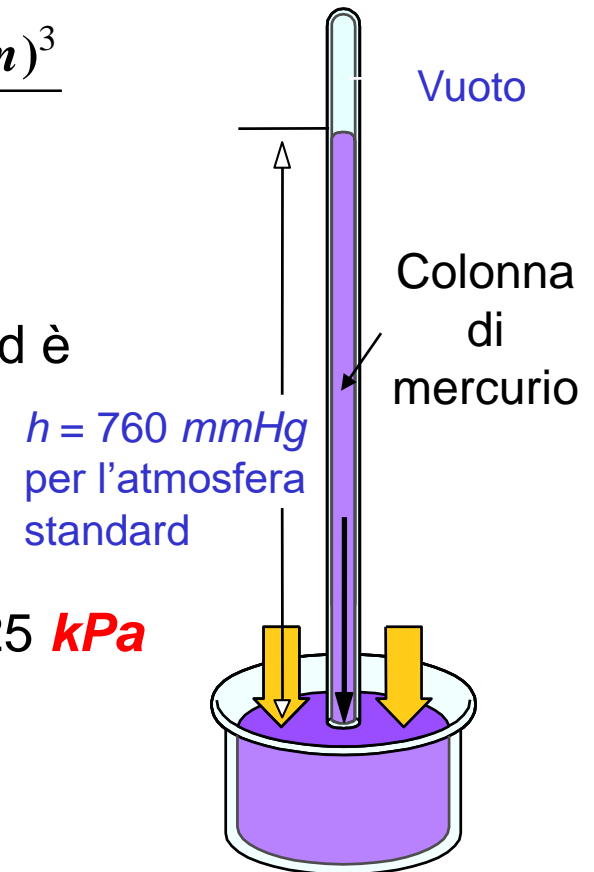
- La definizione corrente dell'atmosfera standard è

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

- Altre utili conversioni sono

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 101.325 \text{ kPa}$$

$$= 14.7 \text{ psi} \rightarrow \text{Pounds in}^{-2}$$

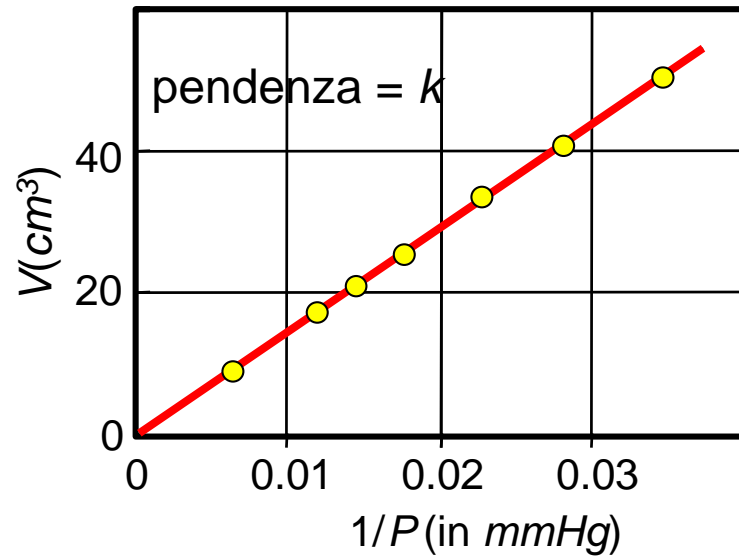
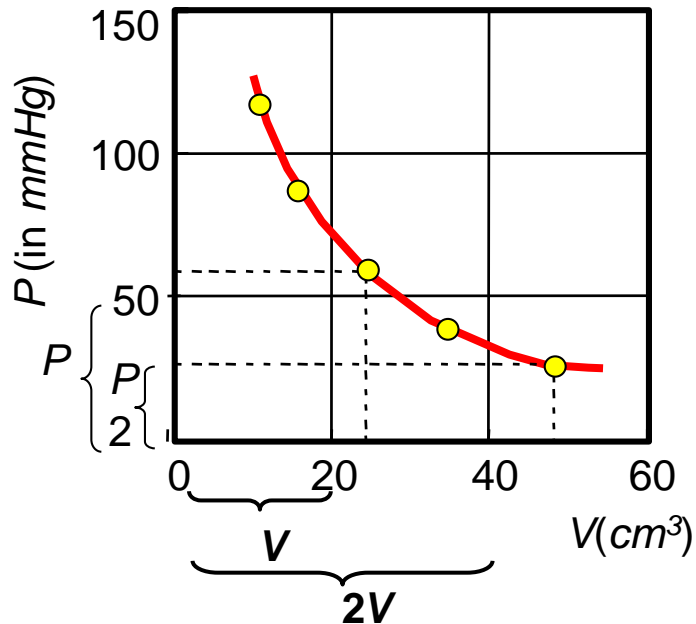


# La Relazione Pressione - Volume: Legge di Boyle

Per una quantità fissa di gas a temperatura costante se si aumenta la pressione il volume diminuisce.

**Pressione × Volume = Costante** ( $T = \text{costante}$ )

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \quad (T = \text{costante}) \quad V \propto 1/P \quad (T = \text{costante})$$



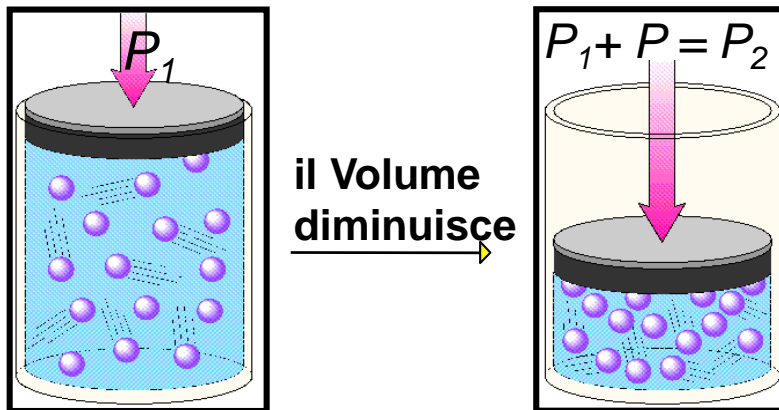


## Esempio di Applicazione della Legge di Boyle

**Problema:** Un gas a 255 Torr e 555 mL viene compresso a 325 mL.  
Qual è il nuovo valore di  $P$ ?

**Soluzione:**  $P_1V_1 = P_2V_2$   
 $255 \text{ torr} \times 555 \text{ mL} = P_2 \times 325 \text{ mL}$   
 $P_2 = \frac{255 \text{ torr} \times 555 \text{ mL}}{325 \text{ mL}} = 435 \text{ torr}$

**Si noti:** diminuire il volume significa che la pressione deve aumentare e viceversa.  
Tipico: pompa per bicicletta





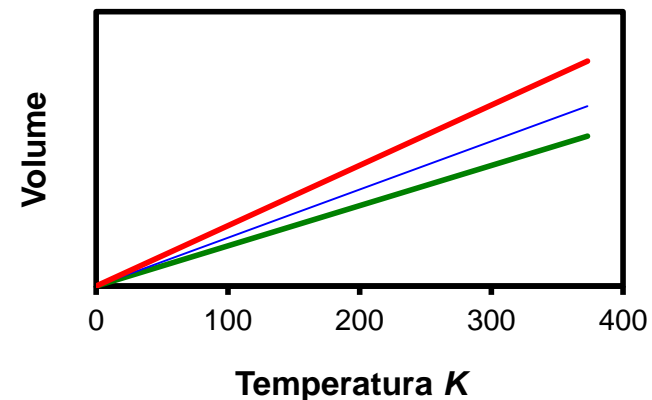
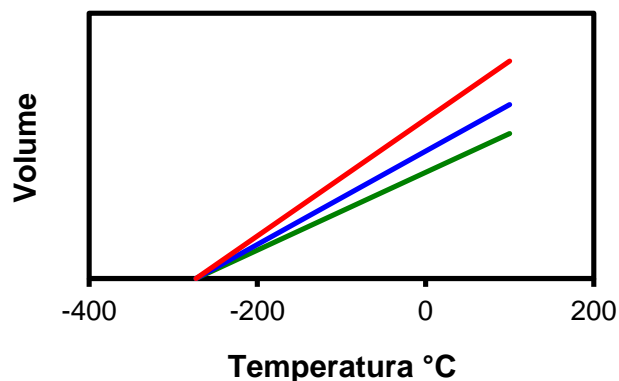
## Relazione Temperatura - Volume: Legge di Charles

Per una fissa quantità di gas a pressione costante, si trova che aumentando la temperatura aumenta il volume.

$$V \propto T \quad (P = \text{costante})$$

$$K = \text{°C} + 273$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = C' \quad (P = \text{costante})$$



Grafici del volume vs. temperatura per differenti quantità dello stesso gas a pressione costante. Se si converte la scale temperature alla scale  $K$ , il volume ( $V$ ) risulta direttamente proporzionale alla temperatura ( $T$ ).

## Esempio di Applicazione della Legge di Charles

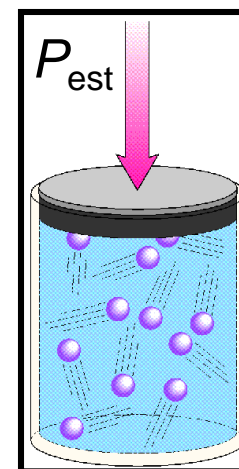
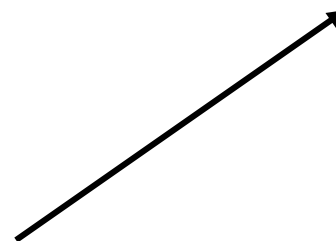
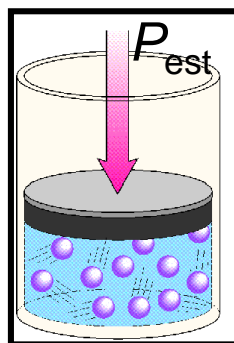
**Problema:** Se un gas ha un volume  $V$  di  $255 \text{ mL}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e si varia la temperatura a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , quale è il nuovo volume ?

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{si noti: } T \text{ sono in } K!)$$

$$T_1 = 20 + 273 \text{ K} = 293 \text{ K}; T_2 = 40 + 273 \text{ K} = 313 \text{ K}$$

$$\frac{255 \text{ mL}}{293 \text{ K}} = \frac{V_2}{313 \text{ K}}$$

$$V_2 = 255 \text{ mL} \times \frac{313 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 272 \text{ mL}$$



Si fornisce energia (calore)



## Visualizzazione della Legge di Charles



*Dei palloni riempiti d'aria vengono introdotti in azoto liquido (77 K). A tale bassa temperatura, il volume si contrae significativamente. Quando i palloni si riscaldano di nuovo a temperatura ambiente, riprendono il loro volume originale.*

## Leggi Combinate di Charles e Boyle

**Problema:** Un campione di He che si trova a  $P = 621$  torr e occupa  $375$  mL a  $25$  °C subisce un cambio di temperatura in modo che la nuova  $P$  è  $760$  torr e occupa  $300$  mL. Qual è la nuova temperatura?

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

$$V \propto T$$

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

$$V = C'' \frac{T}{P}$$

$$\frac{PV}{T} = C''$$

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

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

$$\frac{621 \text{ torr} \times 375 \text{ mL}}{298 \text{ K}} = \frac{760 \text{ torr} \times 300 \text{ mL}}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{760 \text{ torr} \times 300 \text{ mL} \times 298 \text{ K}}{621 \text{ torr} \times 375 \text{ mL}} = 292 \text{ K} \equiv 19 \text{ °C}$$

Questo origina una seconda legge - La relazione Pressione - Temperatura

**Legge di Gay-Lussac**

$$\frac{P}{T} = C'''$$

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

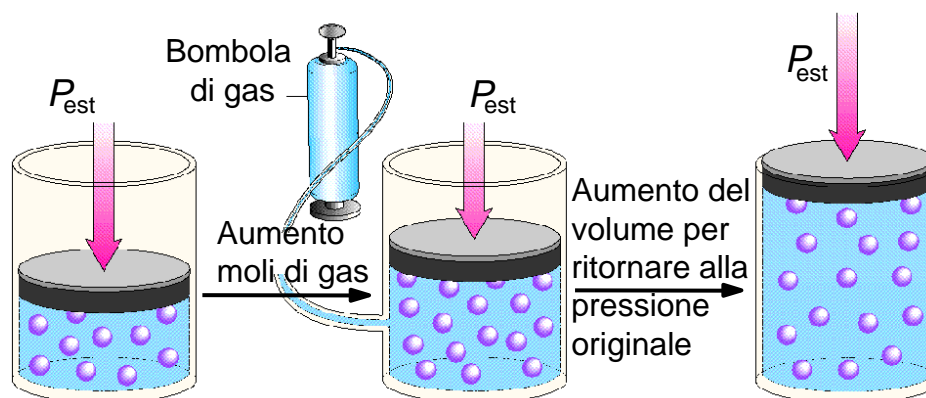


- A temperatura e pressione costante, il volume di un gas è direttamente proporzionale alla quantità di gas.
- **Per un dato gas, raddoppiare la massa del gas corrisponde a raddoppiarne il volume.**

$$V \propto n \quad n = \text{numero di moli}$$

$$V = C''n$$

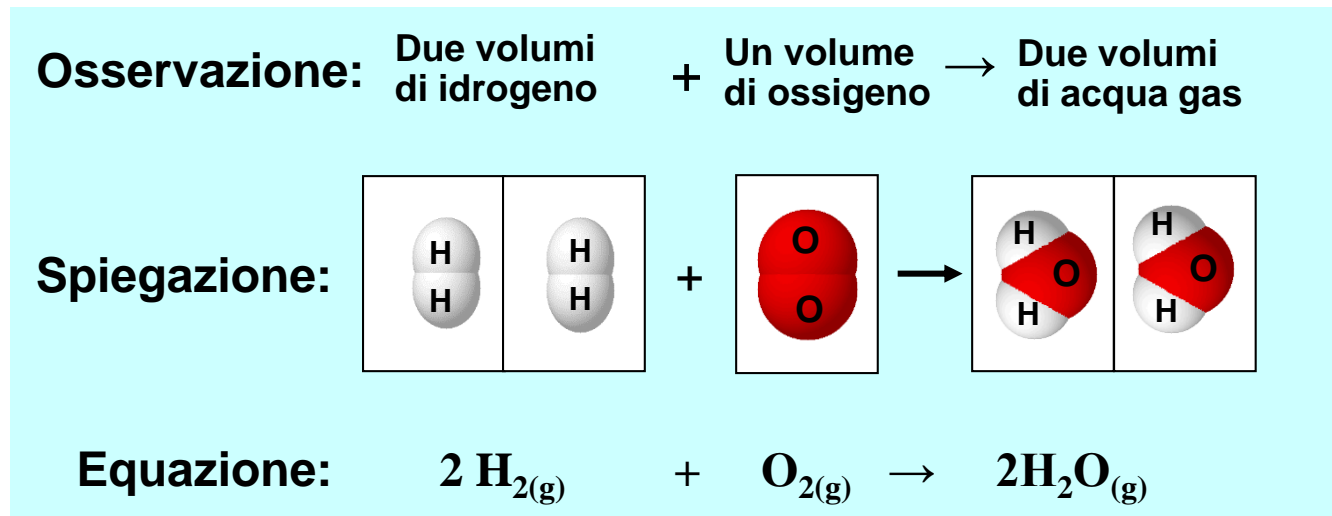
- La legge di Avogadro dice che volumi uguali di gas alla stessa temperatura e pressione contengono lo stesso numero di moli di gas.



## Legge di Avogadro

La combinazione delle leggi di Gay-Lussac e di Avogadro sui volumi dei gas impone che ad una certa temperatura e pressione i volumi di gas che reagiscono devono stare tra loro come rapporti di piccoli numeri complessivi.

**Si dimostra che 22.4 L di qualsiasi gas (ideale) a 0°C contiene  $6.02 \times 10^{23}$  molecole di gas ( $N_A$  = Numero di Avogadro).**





## Legge del Gas Ideale

Combina le quattro leggi dei gas in una sola equazione:

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

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

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

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

$$PV = nRT$$

**R è la costante  
dei gas**

**T deve essere in Kelvin**

**Molti problemi sulle leggi dei gas implicano L, atm. e moli come unità per le variabili.**

$$R = 0.08206 \frac{L \text{ atm}}{K \text{ mol}}$$

$$R = 62.36 \frac{L \text{ torr}}{K \text{ mol}}$$

**poiché PV ha le unità di energia**

$$R = 8.314 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

$$R = 1.987 \frac{cal}{K \text{ mol}}$$





## Equazione di Stato dei Gas Ideali

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$R$  = costante universale dei gas  
=  $0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$P$  = pressione in *atm*

$V$  = volume in *Litri*

$n$  = *moli*

$T$  = temperatura in *Kelvin*

Legge ben seguita a  $P < 1 \text{ atm!}$

## Legge dei Gas Ideali - Osservazioni

La legge dei gas ideali è una legge **limite** in quanto è valida sotto una determinata serie delle condizioni limitanti.

- Molti gas seguono questa legge a temperature che sono alte rispetto alla temperatura di ebollizione della sostanza e a pressioni abbastanza basse, 1 *atm* o meno. (lontano dal punto triplo)
- I gas deviano da questa equazione quando la temperatura è vicina al punto di ebollizione della sostanza o pressione elevata.

### Esempio

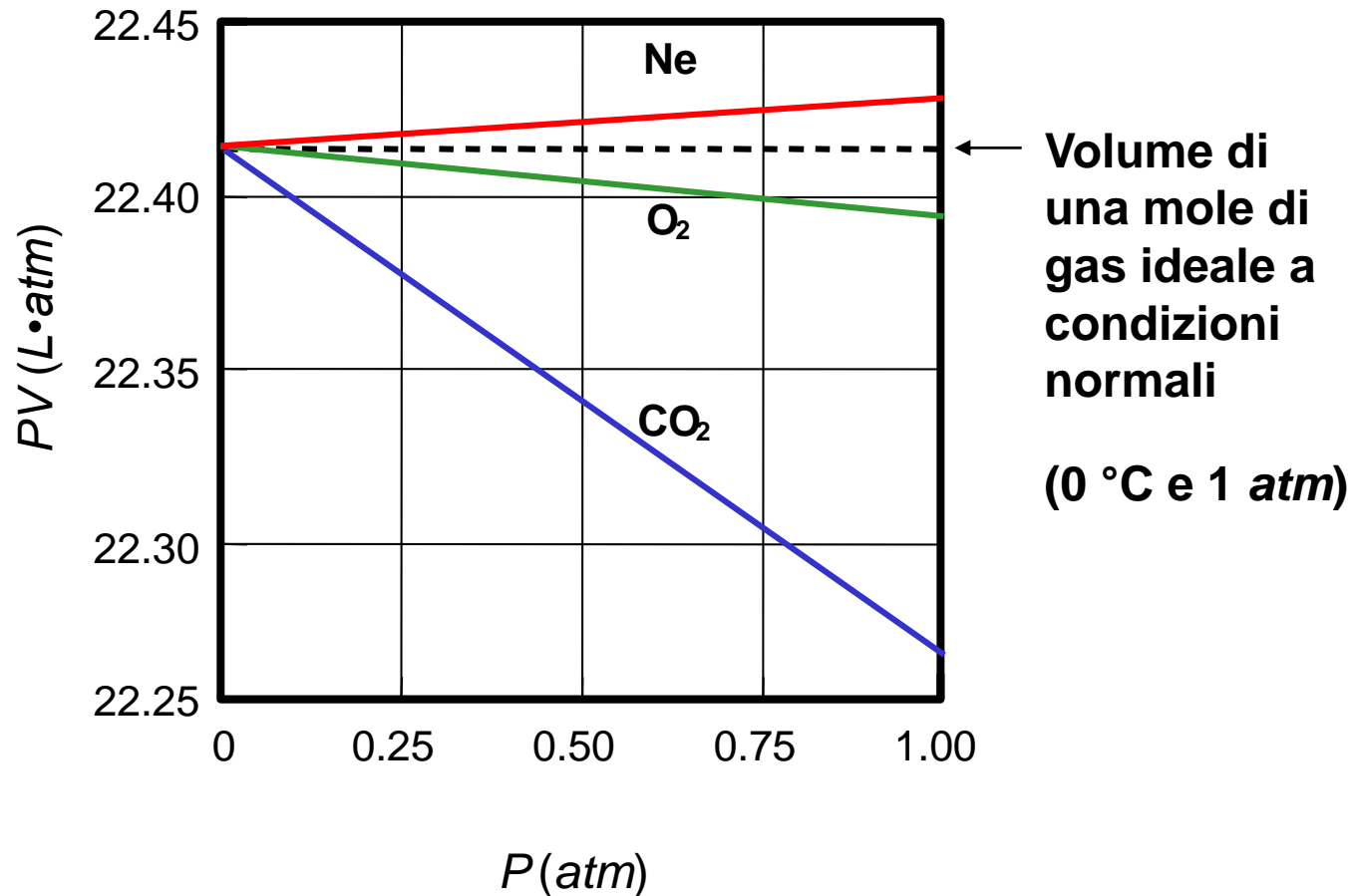
Quale massa di  $N_2$  è contenuta in 500 mL a 610 torr e 25 °C?

$$PV = nRT$$

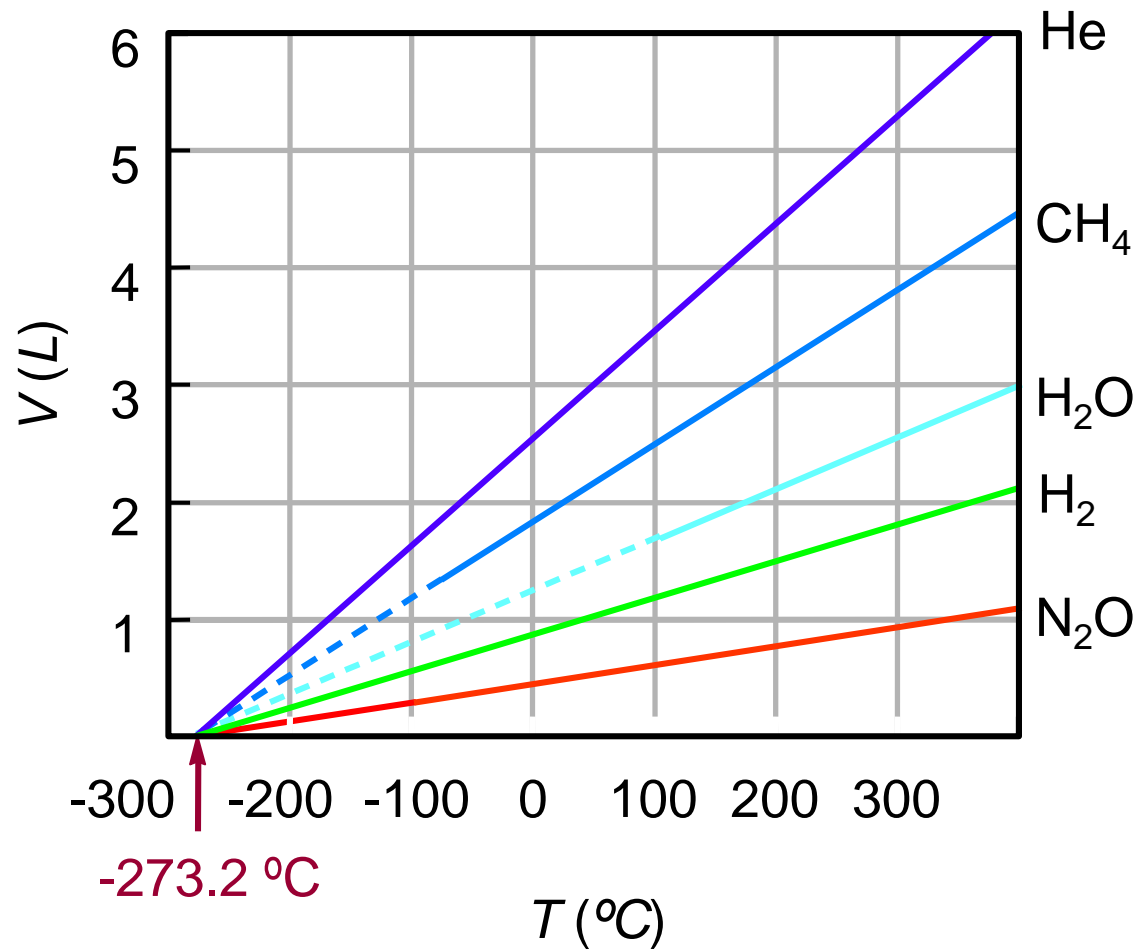
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{610 \text{ torr}}{760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}}} \times 0.500 \text{ L}}{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 298 \text{ K}} = 0.0164 \text{ mol}$$

$$\text{massa } N_2 = 0.0164 \text{ mol} \times \frac{28.0 \text{ g}}{\text{mol}} = 0.460 \text{ g}$$

# 1 mole di Gas (Ideale vs. Reale) a 0°C



# Legge di Charles per Gas Reali



## Densità e Massa Molare di un Gas Ideale

La Densità è la massa per unità di volume.

Si può recuperare la densità del gas trasponendo l'equazione dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad \left( \frac{n}{V} \text{ ha unità } \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

moltiplicando i lati dell'equazione per il peso molecolare ( $MW$ )

$$\frac{n(MW)}{V} = \frac{P(MW)}{RT} \quad \frac{n(MW)}{V} \text{ ha le unità della densità: } \frac{\text{mol} \times \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\text{L}}$$

$$d = \frac{P(MW)}{RT}$$

riarrangiando, si può calcolare il peso molecolare dalla densità del gas:

$$\text{(peso molecolare)} = \frac{RTd}{P}$$

## Esempio di Determinazione del MW di Gas

**Problema:** Nella tecnica del bulbo di Dumas per determinare il peso molecolare di un liquido sconosciuto, si vaporizza il campione di un liquido che bolle sotto i 100 °C in un bagno ad acqua e si determina la massa di vapori richiesti per riempire il bulbo. Dai seguenti dati, calcolare il peso molecolare del liquido sconosciuto: massa del vapore sconosciuto, 1.012 g; volume del bulbo, 354 cm<sup>3</sup>; pressione, 742 torr; temperatura, 99 °C.

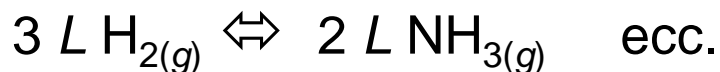
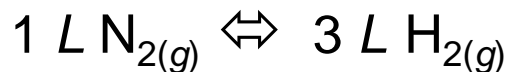
$$(\text{peso molecolare}) = \frac{RTd}{P} = \frac{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 372 \text{ K} \frac{1.012 \text{ g}}{0.354 \text{ L}}}{\frac{742 \text{ torr}}{760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}}}} = 89.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

## Stechiometria di Reazioni Implicanti Gas

- **La legge di Avogadro dice** che volumi uguali di gas alla stessa temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole.
- **Applicazione alla stechiometria:** i coefficienti nelle equazioni bilanciate possono rappresentare i **volumi delle sostanze** gassose come anche le moli o le molecole.
  - **Esempio:**  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$

Ad una certa temperatura e pressione, 1 L di  $\text{N}_{2(g)}$  reagisce con 3 L di  $\text{H}_{2(g)}$  a produrre 2 L  $\text{NH}_{3(g)}$ .

Si possono scrivere equivalenze o rapporti stechiometrici tra **volumi**



## Esempio di Applicazione della Legge dei Gas

**Problema:** Quale volume di  $\text{NH}_{3(g)}$  si produce a  $1.00 \text{ atm}$  e  $0.00 \text{ }^\circ\text{C}$  da  $10.0 \text{ L N}_{2(g)}$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ torr}$  e  $18.0 \text{ L H}_{2(g)}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $350 \text{ torr}$ ?

- Un modo per risolvere il problema è di convertire il  $V$  di  $\text{N}_{2(g)}$  e  $\text{H}_{2(g)}$  ad una comune  $T$  e  $P$ : usare la  $T$  e  $P$  a cui si forma il prodotto  $\text{NH}_{3(g)}$ .

dalla stechiometria :  $\frac{3 \text{ L H}_2}{1 \text{ L N}_2} \times 6.79 \text{ L N}_2 = 20.4 \text{ L H}_2$

poiché ci sono solo  $4.78 \text{ L H}_2$ , questo è l'agente limitante

dalla stechiometria :  $\frac{2 \text{ L NH}_3}{3 \text{ L H}_2} \times 4.78 \text{ L H}_2 = 3.19 \text{ L NH}_3$

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

$$\text{per N}_2 : \frac{800 \text{ torr} \times 10 \text{ L}}{423 \text{ K}} = \frac{760 \text{ torr} \times V_{\text{N}_2}}{273 \text{ K}}$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{800 \text{ torr} \times 10 \text{ L} \times 273 \text{ K}}{423 \text{ K} \times 760 \text{ torr}} = 6.79 \text{ L}$$

$$\text{per H}_2 : \frac{350 \text{ torr} \times 18 \text{ L}}{473 \text{ K}} = \frac{760 \text{ torr} \times V_{\text{H}_2}}{273 \text{ K}}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{350 \text{ torr} \times 18 \text{ L} \times 273 \text{ K}}{473 \text{ K} \times 760 \text{ torr}} = 4.78 \text{ L}$$

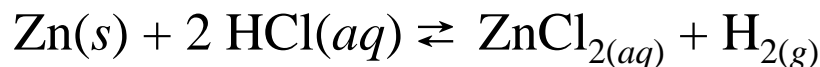
**Un altro modo di risolvere il problema sarebbe quello di convertire i volumi in moli, calcolare il numero di moli di  $\text{NH}_3$  prodotte e convertirle in litri di  $\text{NH}_3$  a  $1.00 \text{ atm}$  e  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .**



## Esempio (2)

- Calcolare il volume di gas prodotto in una reazione chimica.

**Problema:** Quale volume di  $\text{H}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $610\text{ torr}$  si produce da  $3.00\text{ g}$  di  $\text{Zn}$ ?



$$1 \text{ mol H}_2 \Leftrightarrow 1 \text{ mol Zn}$$

$$\text{mol Zn} = \frac{3.00 \text{ g Zn}}{65.39 \frac{\text{g Zn}}{\text{mol Zn}}} = 0.0459 \text{ mol Zn}$$

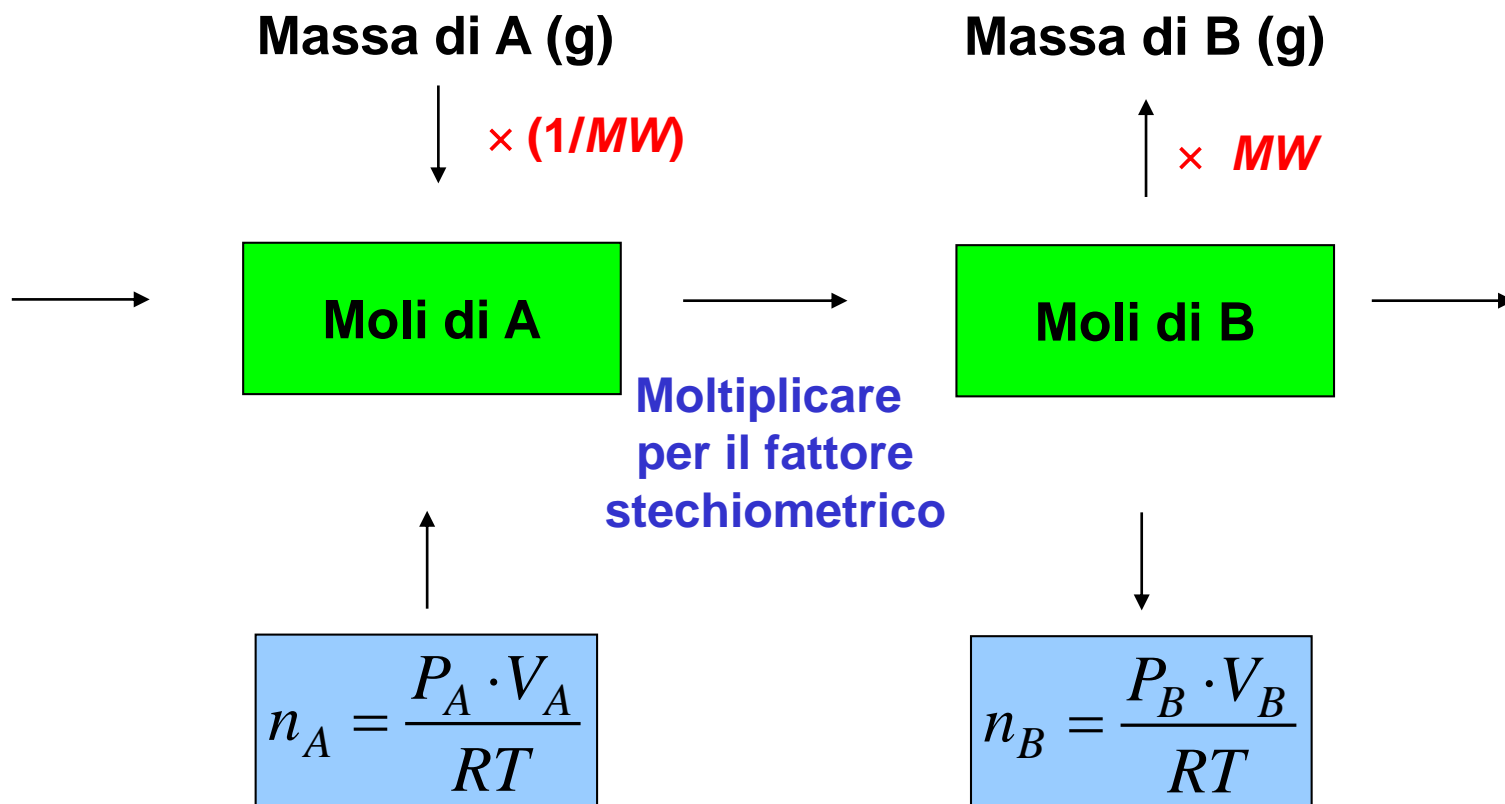
$$0.0459 \text{ mol Zn} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0.0459 \text{ mol H}_2$$

$$PV = nRT$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.0459 \text{ mol} \times 0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 298 \text{ K}}{\frac{610 \text{ torr}}{760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}}}} = 1.40 \text{ L H}_2$$



# Leggi dei Gas e Stechiometria



## Miscele di Gas e Pressioni Parziali

- **La pressione parziale di un gas** è la pressione che sarebbe esercitata da un singolo gas in una miscela di gas in assenza degli altri.
- **La Legge di Dalton delle Pressioni Parziali dice** che la pressione totale esercitata da una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali di ciascun gas nella miscela.

$$P_{totale} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

- L'equazione sussiste perché ogni gas ideale in una miscela si comporta indipendentemente - ogni molecola ha comportamento identico.
- Se ogni gas nella miscela si comporta da gas ideale

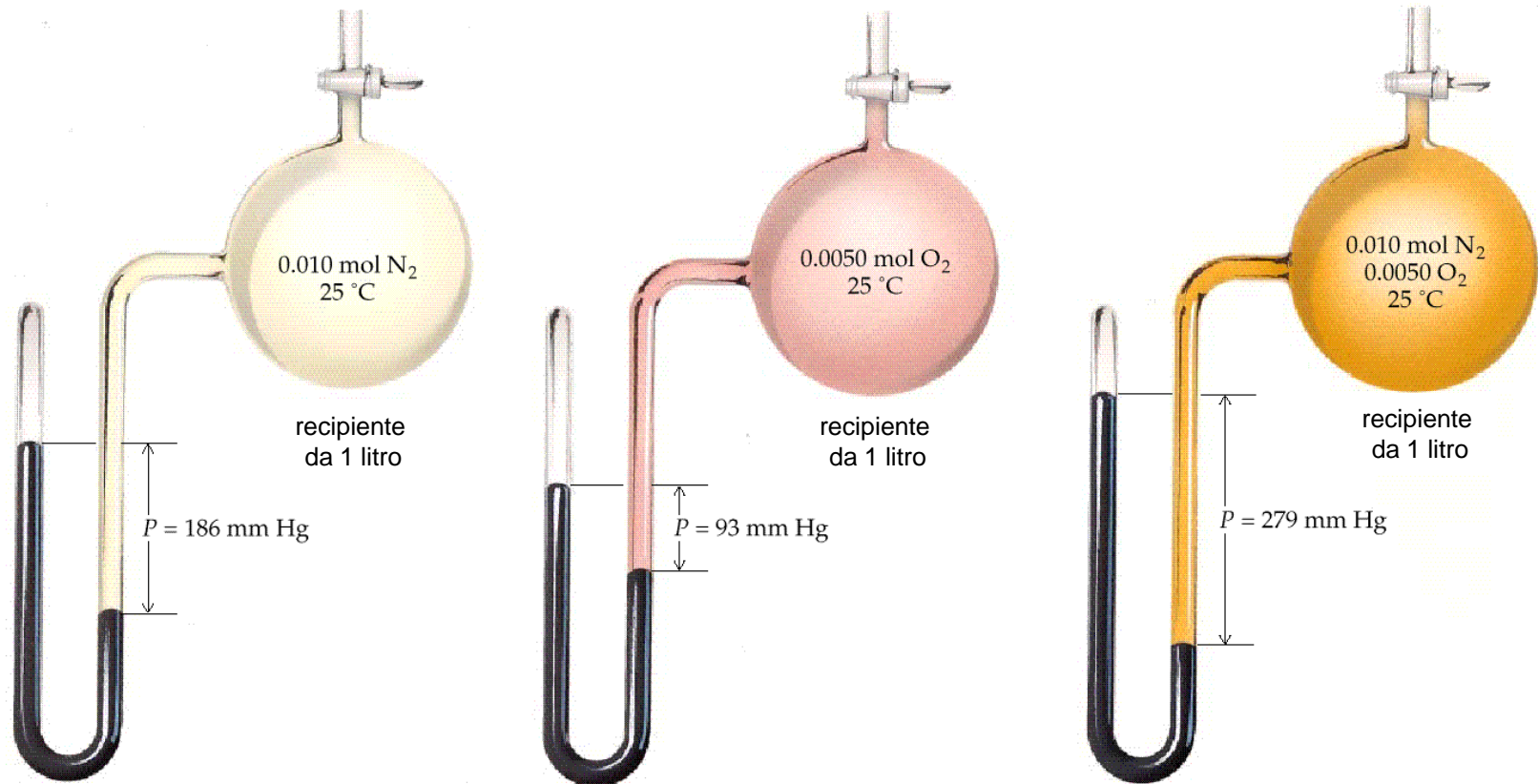
$$P_1 = n_1 \left( \frac{RT}{V} \right), \quad P_2 = n_2 \left( \frac{RT}{V} \right), \quad P_3 = n_3 \left( \frac{RT}{V} \right), \quad \dots$$

$$P_i = n_i \left( \frac{RT}{V} \right) = \left( \frac{n_i}{\sum n_i} \right) P_{totale} = \chi_i P_{totale}$$

In una miscela, tutti i gas sono alla stessa  $T$  e sono contenuti nello stesso  $V$

$$P_{totale} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = n_{totale} \frac{RT}{V} \quad n_{totale} = \sum n_i$$

# Visualizzazione della Legge sulle Miscele di Gas



## Pressioni Parziali in Miscela di Gas

### Problema:

Quale è la pressione totale esercitata da una miscela di 2.00 g H<sub>2</sub> e 8.00 g di N<sub>2</sub> a 273 K in un contenitore di 10.0 L?

$$P_{\text{totale}} = n_{\text{totale}} \frac{RT}{V}$$

trovare il numero di moli di ciascun gas

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2.00 \text{ g H}_2}{2.00 \frac{\text{g H}_2}{\text{mol H}_2}} = 1.00 \text{ mol H}_2$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{8.00 \text{ g N}_2}{28.00 \frac{\text{g N}_2}{\text{mol N}_2}} = 0.286 \text{ mol N}_2$$

$$P_{\text{totale}} = (1.00 + 0.286) \text{ mol} \frac{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 273 \text{ K}}{10.0 \text{ L}} = 2.88 \text{ atm}$$

incidentalmente

$$P_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ mol H}_2 \frac{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 273 \text{ K}}{10.0 \text{ L}} = 2.24 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 0.286 \text{ mol N}_2 \frac{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 273 \text{ K}}{10.0 \text{ L}} = 0.64 \text{ atm}$$

$$P_{\text{totale}} = 2.24 \text{ atm} + 0.64 \text{ atm} = 2.88 \text{ atm}$$

## Pressioni Parziali e Frazioni Molari

Il rapporto tra la pressione parziale di un gas e la pressione totale di una miscela fornisce il rapporto tra le moli di un gas e le moli totali di gas nella miscela.

$$\frac{P_1}{P_{totale}} = \frac{n_1 \frac{RT}{V}}{n_{totale} \frac{RT}{V}} = \frac{n_1}{n_{totale}} = \chi_1$$

$$P_1 = \left( \frac{n_1}{n_{totale}} \right) P_{totale} = \chi_1 P_{totale}$$

- $\chi_1$  è la frazione molare del gas 1 nella miscela
- La pressione parziale di un gas è la frazione molare per la pressione totale.

**Problema:** La pressione totale di un ambiente è 1220 *torr* e la miscela di gas è composta da 82 *moli* percento di N<sub>2</sub>, 12 *moli* percento di Ar e 6.0 *moli* percento di CH<sub>4</sub>. Quale è la pressione parziale di ciascun gas?

$$P_{N_2} = \chi_{N_2} P_{totale} = 0.82 \times 1220 \text{ torr} = 1000 \text{ torr}$$

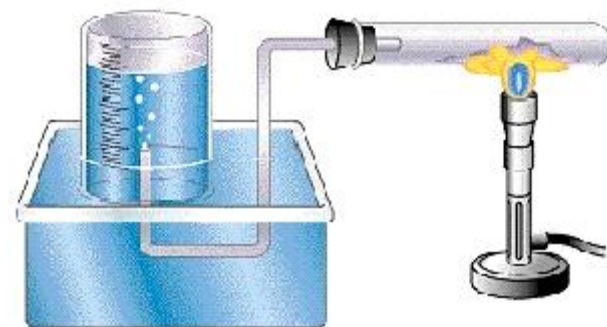
$$P_{Ar} = \chi_{Ar} P_{totale} = 0.12 \times 1220 \text{ torr} = 146 \text{ torr}$$

$$P_{CH_4} = \chi_{CH_4} P_{totale} = 0.06 \times 1220 \text{ torr} = 73 \text{ torr}$$

## Raccolta di Gas su Acqua

Una pratica comune di laboratorio è di produrre un gas con certe reazioni chimiche e spostare l'acqua da un contenitore.

- Ciò consente di raccogliere il gas senza mescolarlo con l'aria
- Il volume dell'acqua spostata permette la determinazione del volume del gas prodotto nella reazione.
- Tuttavia, il gas è saturo di vapore acqueo
- Se il gas è raccolto in questo modo la  $P$  della miscela gas/vapore acqueo è la  $P$  atmosferica



$$P_{\text{atm}} = P_{\text{gas}} + P_{\text{acqua}} \quad P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{acqua}}$$

$P_{\text{acqua}}$  è la tensione di vapore dell'acqua alla  $T$  del sistema

## Esempio di Misure su Gas Umidi

**Problema:**  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  si decompone dando  $\text{N}_2(\text{g})$ . Un campione di  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  è decomposto e si raccoglie su acqua a  $26^\circ\text{C}$  e  $745 \text{ torr}$  un volume di  $511 \text{ ml}$  di  $\text{N}_2$ . Quanti grammi di  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  sono stati decomposti?



$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{acqua}} = 745 \text{ torr} - 25 \text{ torr} = 720 \text{ torr}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{720 \text{ torr}}{760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}}} \times 0.511 \text{ L}}{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 299 \text{ K}} = 0.01980 \text{ mol N}_2$$

Tensione di vapore di  $\text{H}_2\text{O}$  a  $26^\circ\text{C}$

$$\text{massa NH}_4\text{NO}_2 = 0.01980 \text{ mol N}_2 \times \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_2}{1 \text{ mol N}_2} \times 64.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.27 \text{ g}$$



TABELLA Tensione di Vapore dell'Acqua a Varie Temperature

Temperatura °C	Tensione di vapore torr	Temperatura °C	Tensione di vapore torr
-10	2.1	21	18.7
-9	2.3	22	19.8
-8	2.5	23	21.1
-7	2.7	24	22.4
-6	2.9	25	23.8
-5	3.2	26	25.2
-4	3.4	27	26.7
-3	3.7	28	28.3
-2	4.0	29	30.0
-1	4.3	30	31.8
0	4.6	31	33.7
1	4.9	32	35.7
2	5.3	33	37.7
3	5.7	34	39.9
4	6.1	35	42.2
5	6.5	36	44.6
6	7.0	37	47.1
7	7.5	38	49.7
8	8.0	39	52.4
9	8.6	40	55.3
10	9.2	41	58.3
11	9.8	42	61.5
12	10.5	43	64.8
13	11.2	44	68.3
14	12.0	45	71.9
15	12.8	46	75.7
16	13.6	47	79.6
17	14.5	48	83.7
18	15.5	49	88.0
19	16.5	50	92.5
20	17.5		

19.8



## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas

Spiega perché i gas seguono le leggi precedentemente descritte.

- **Postulati della teoria**

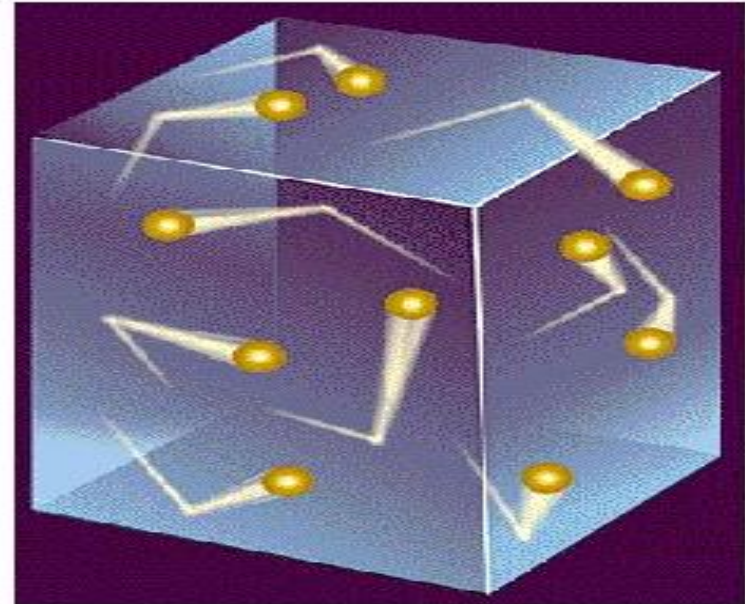
- I gas sono costituiti da un grande numero di molecole che sono in costante e casuale movimento.
- Il volume delle molecole di gas è trascurabile in confronto al volume totale del contenitore.
- Le forze attrattive e repulsive tra le molecole di gas sono trascurabili
- Le collisioni tra molecole di gas sono perfettamente elastiche: nelle collisioni le molecole scambiano energia, ma la loro energia media rimane costante a temperatura costante e non varia nel tempo (equilibrio termico).
- L'energia cinetica media delle molecole di gas è proporzionale alla temperatura assoluta e indipendente dal tipo di molecola di gas.



## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas - Nota

La teoria cinetica molecolare fornisce una comprensione della pressione e della temperatura a livello molecolare.

La pressione di un gas deriva dal numero di collisioni per unità di tempo sulle pareti del contenitore.



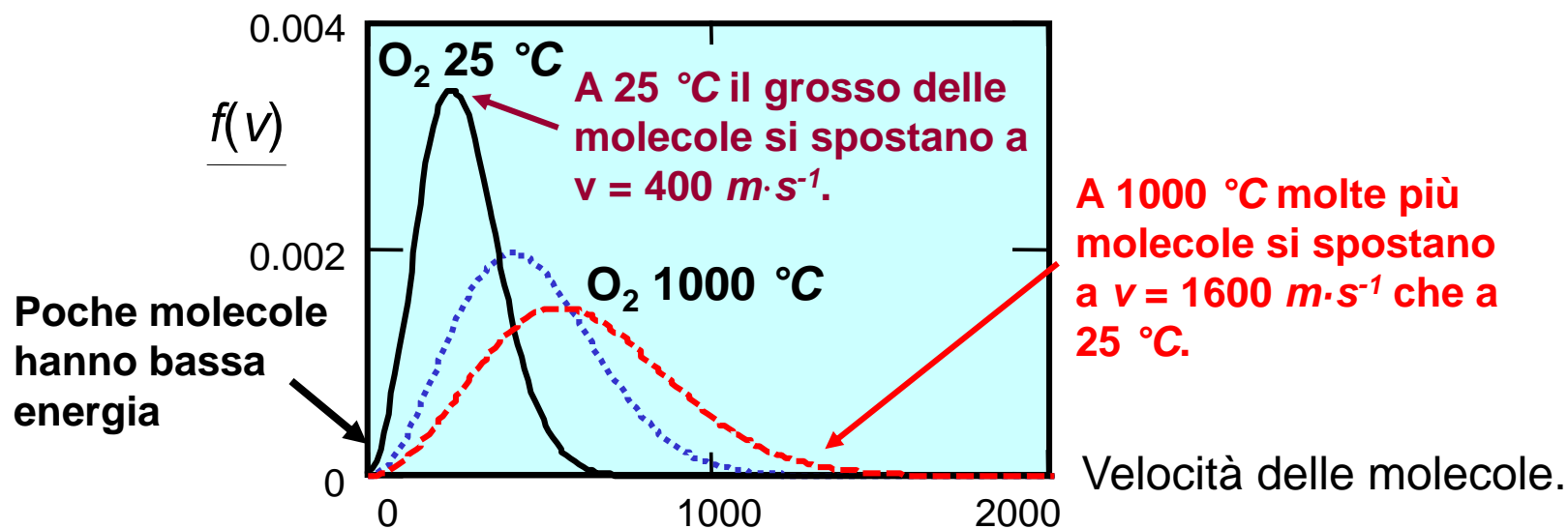


## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas - Osservazioni

- Quanto forti sono le collisioni molecole/parete.
- Le molecole di gas hanno una energia cinetica media.
- Ogni molecola possiede una diversa energia.
- In qualsiasi campione di gas si ha una distribuzione delle singole energie delle molecole di gas.
- Al crescere della temperatura, l'energia cinetica media delle molecole di gas aumenta – la distribuzione si sposta verso velocità superiori.
- La distribuzione delle velocità e delle energie delle molecole di gas segue la legge di Maxwell-Boltzmann.

## Distribuzione delle Velocità Molecolari

- Le molecole non possiedono tutte la stessa velocità - esiste una distribuzione nelle velocità delle molecole in un gas a  $T$  costante.
- Se la temperatura aumenta la distribuzione si sposta verso velocità superiori.
- La velocità quadratica media ( $q_m$ ) è la velocità di una molecola che possiede un'energia cinetica media.





$$f(v) := 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{m1}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T1} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left( \frac{-v^2 \cdot m1}{2 \cdot T1 \cdot k} \right)$$

## Dove le costanti valgono:

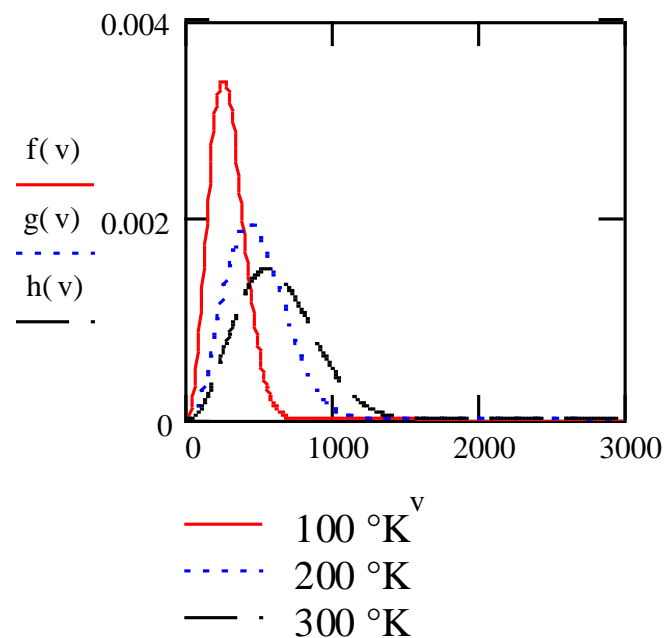
Unità di massa atomica:  $1.660540210^{-27} \cdot \text{kg}$

Costante di Boltzmann:  $k := 1.38065810^{-23} \cdot \frac{\text{joule}}{\text{K}}$

MW = 28.02 u.m.a.      $m1 := \frac{28.01 \cdot 10^{-3}}{(6.023 \cdot 10^{23})}$

$4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{m1}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T1} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.56 \times 10^{-7}$       $\left( \frac{m1}{2 \cdot T1 \cdot k} \right) = 1.684 \times 10^{-5}$

$T1 = 100\text{K}, 200\text{K}, 300\text{K}$



## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (2)

- La velocità quadratica media ( $q_m$ ) è la radice quadrata della somma dei quadrati delle velocità delle molecole in un campione di gas.
- L'energia cinetica media ( $\varepsilon$ ) si calcola dalla velocità  $q_m$  ( $\varepsilon = 1/2 mu^2$ )
- $m$  è costante per un certo gas, per cui se si aggiunge energia ad un gas,  $u$  deve aumentare.
- **La pressione è causata dalle collisioni con le pareti del recipiente**
  - Più velocemente si muovono le molecole maggiore sarà la forza di collisione contro le pareti del recipiente.
  - Più velocemente si muovono le molecole più spesso esse collideranno con le pareti del recipiente.
- **La temperatura è una misura dell'energia cinetica media di un gas.**
  - Più alta è la temperatura più velocemente si muovono le molecole.

$$(\varepsilon)_{media} = \frac{3}{2}RT$$

## Relazione Velocità $q_m$ - Temperatura

$$F_i \propto \text{impulso}$$

$$P \propto \text{impulso} \times \text{velocità}$$

impulso  $\propto m \cdot \bar{v}$ , velocità  $\propto$  no. di molecole  $\times$  velocità media

$$m \cdot \bar{v} \times \frac{N}{V} \bar{v}$$

$$P \propto m \bar{v}^2 \frac{N}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3} N_{AV} m \bar{v}^2 = RT$$

$$PV = \frac{1}{3} M_{molare} \bar{v}^2 = RT$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{M_{molare}} = kT$$

Per una mole di gas

V = volume molare

$N_{AV}$  = N° Avogadro

T = temp. Assoluta

R = cost. gas ideale

$M_{molare}$  = MW

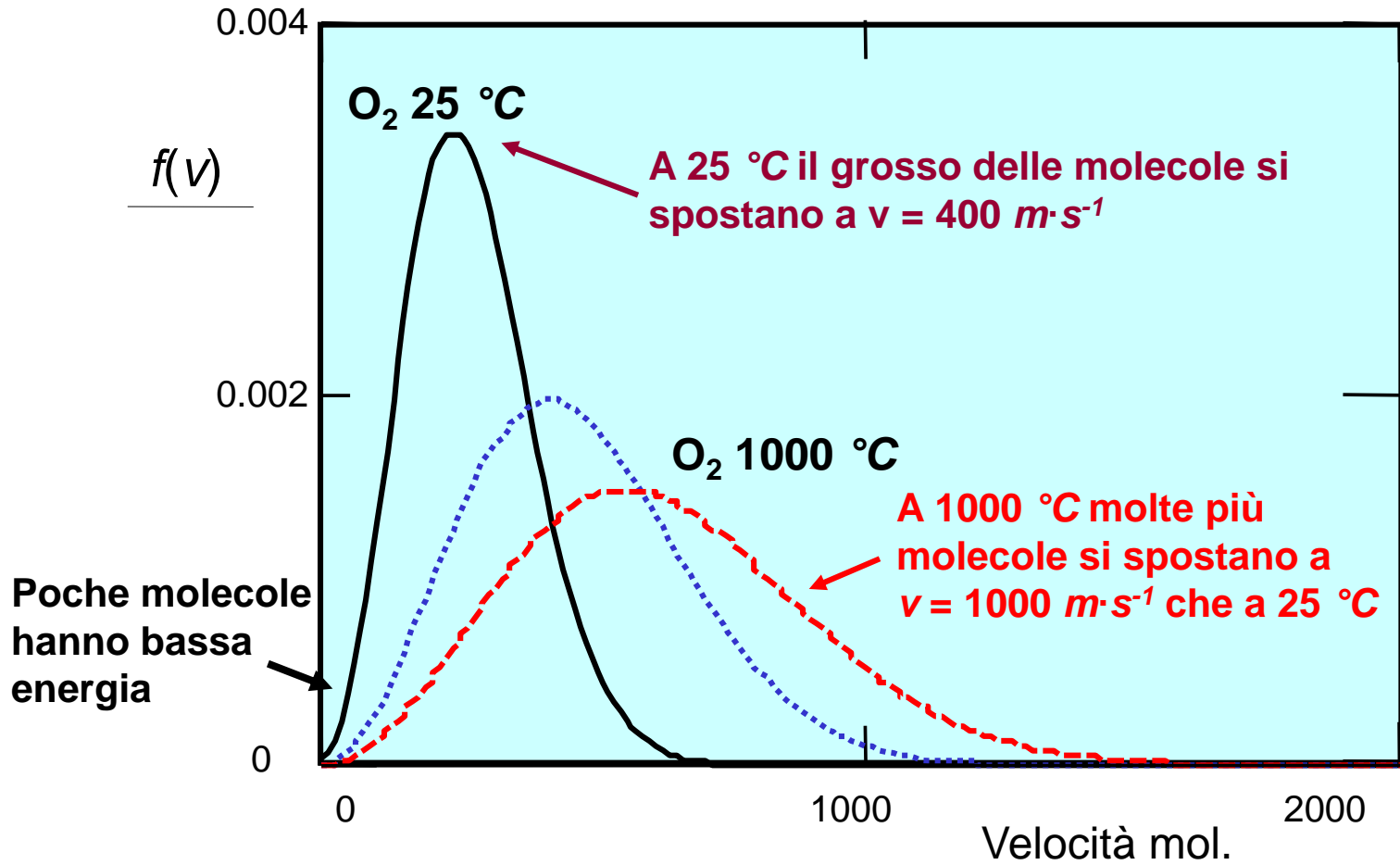
K = cost. di Boltzmann





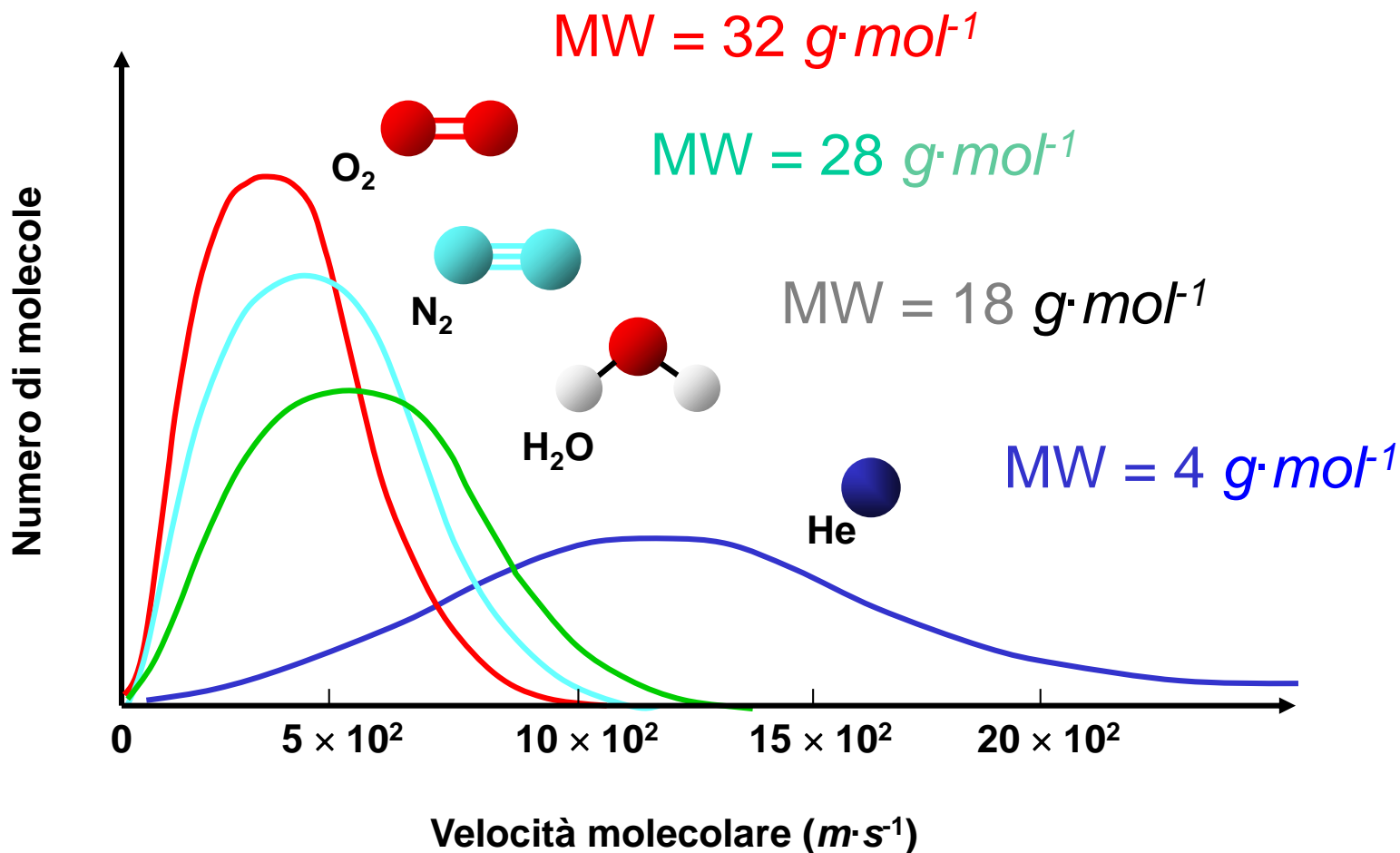
# Curve di Maxwell-Boltzmann

## Distribuzione delle Velocità: $\propto T$





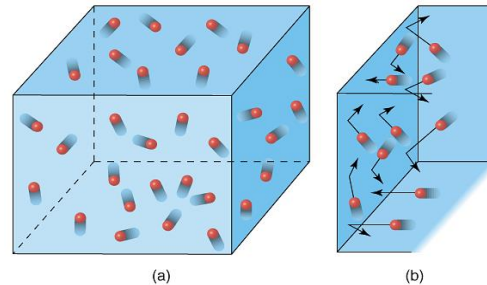
# Influenza del Struttura Molecolare sulla Distribuzione delle Velocità: $\propto 1/MW$



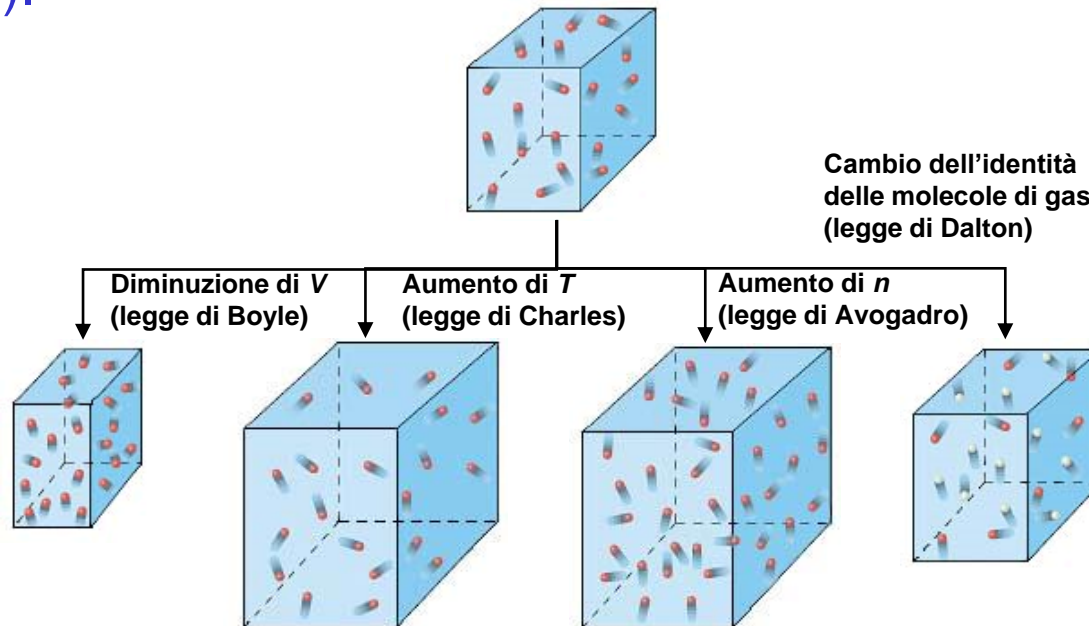


# Leggi dei Gas Ideali e TCM

Il gas è un grande insieme di particelle che caoticamente si muovono in un volume (spazio per lo più vuoto).



Le collisioni con la parete esercita una forza per unità di area → Pressione





## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (3)

- **Spiegazione della Legge di Boyle - Relaz. Pressione - Volume**
  - A  $T$  costante le molecole di gas hanno una particolare velocità  $q_m$ .
  - Se aumenta il volume del contenitore, aumenta anche la distanza che le molecole percorrono prima di una collisione con la parete.
  - Se aumenta il volume, il numero di collisioni per unità di tempo diminuisce, per cui la pressione cala.
- **Spiegazione della Legge di Gay-Lussac - Relaz.  $T - P$** 
  - A  $V$  e  $T$  costante, il numero di collisioni per unità di tempo con le pareti è costante per cui la pressione è costante.
  - Se la temperatura aumenta a  $V$  costante, l'energia cinetica, ed anche la velocità  $q_m$  delle molecole di gas aumenta.
  - Il numero di collisioni con le pareti per unità di tempo aumenta e la forza delle collisioni aumenta per cui  $P$  cresce al crescere di  $T$ .



## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (4)

- **Spiegazione della Legge di Charles - Relaz.  $V - T$** 
  - Aumentando  $T$  un gas ad una certa pressione aumenta l'energia cinetica media delle molecole di gas e perciò la velocità  $q_m$ .
  - Questo fa aumentare il numero di collisioni con le pareti per unità di tempo e aumenta la forza delle collisioni.
  - Per mantenere  $P$  costante  $V$  deve aumentare per aumentare la distanza che le molecole percorrono tra le collisioni e ridurre il numero di collisioni con le pareti per unità di tempo.
  - Perciò,  $V$  aumenta con la temperatura a pressione costante.
- **Spiegazione della Legge di Avogadro - Relaz.  $V - n$** 
  - Aumentando il numero di molecole in un contenitore a  $T$  costante aumenterà il numero di collisioni per unità di tempo con le pareti.
  - Per mantenere  $P$  costante, il  $V$  del contenitore deve aumentare per mantenere il numero di collisioni con le pareti costanti.



## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (5)

- Siccome L'energia cinetica media delle molecole di gas =  $1/2 mu^2$   
due gas differenti con differenti valori di  $m$  alla stessa  $T$ , e quindi alla stessa  $\varepsilon$  devono rispettare la relazione:

$$\varepsilon_1 = 1/2 m_1 u_1^2 = 1/2 m_2 u_2^2 = \varepsilon_2 \qquad \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

poiché la massa molare è proporzionale alla massa molecolare (MW)

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{(\text{massa molare})_2}{(\text{massa molare})_1}}$$

e si può dimostrare

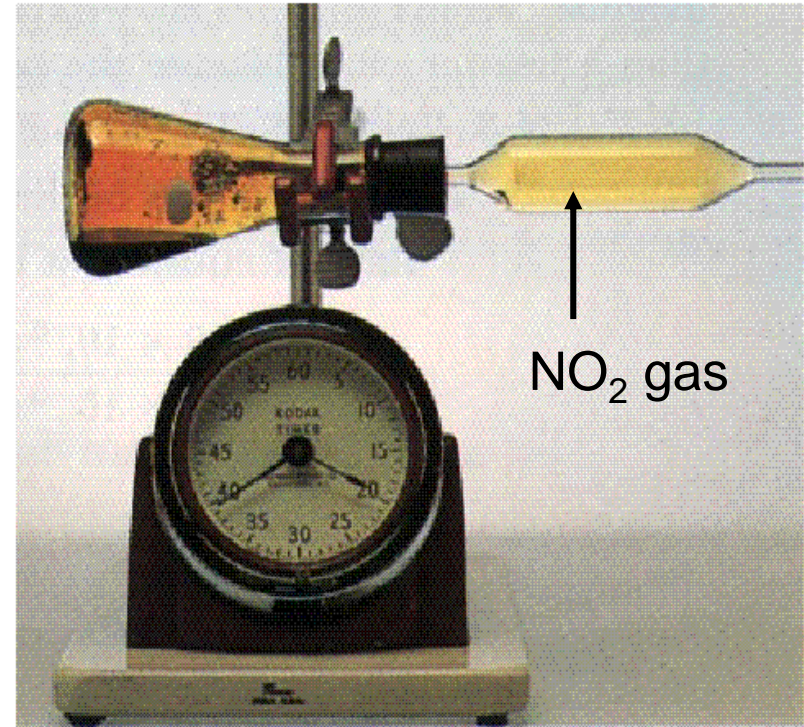
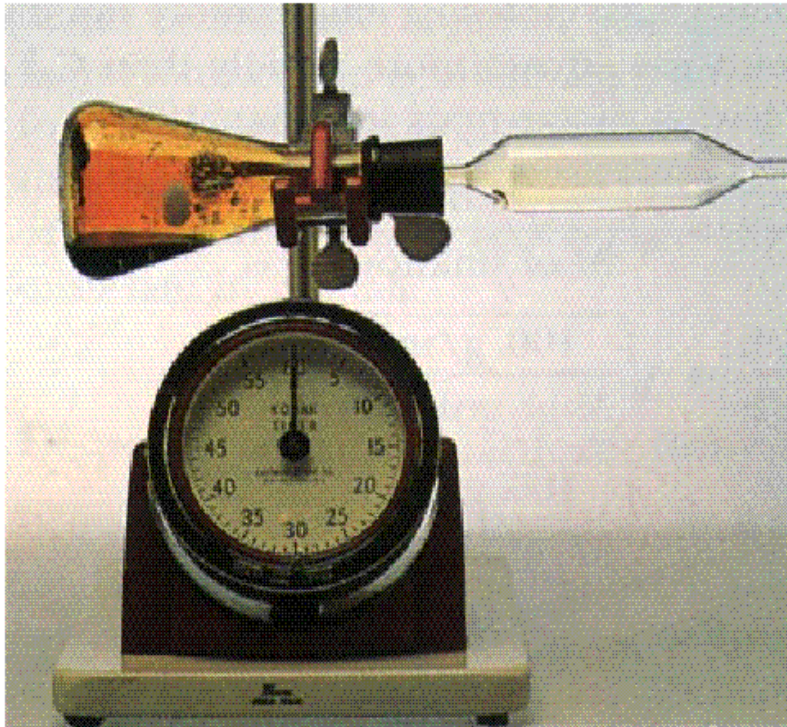
$$u = \sqrt{\frac{3RT}{(\text{massa molare})}}$$

Fissata  $T$ , maggiore è la massa molare, più bassa è la velocità  $q_m$ .



## Diffusione ed Effusione

La diffusione è il mescolamento di due o più gas a seguito del movimento caotico delle molecole, l'effusione è analoga ma si verifica da un sottile buco.



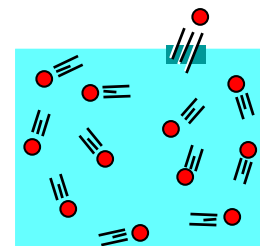
## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (6)

- **Legge di Graham della Effusione:** l'effusione è il passaggio di molecole di gas attraverso un piccolo orifizio da una zona a pressione elevata al vuoto.
  - Maggiore è la velocità  $q_m$  delle molecole, maggiore è la velocità di diffusione.

**Velocità di diffusione =  $r \times u$**

Per due gas:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{(\text{massa molare})_2}{(\text{massa molare})_1}}$$



**Problema:**  $H_2$  diffonde 2.9 volte più velocemente di un gas sconosciuto alla stessa temperatura. Quale è la massa molare di questo gas?

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{2.9}{1} = \sqrt{\frac{(\text{massa molare})_{\text{sconosciuto}}}{2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$(\text{massa molare})_{\text{sconosciuto}} = \left(\frac{2.9}{1}\right)^2 2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$





## Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (7)

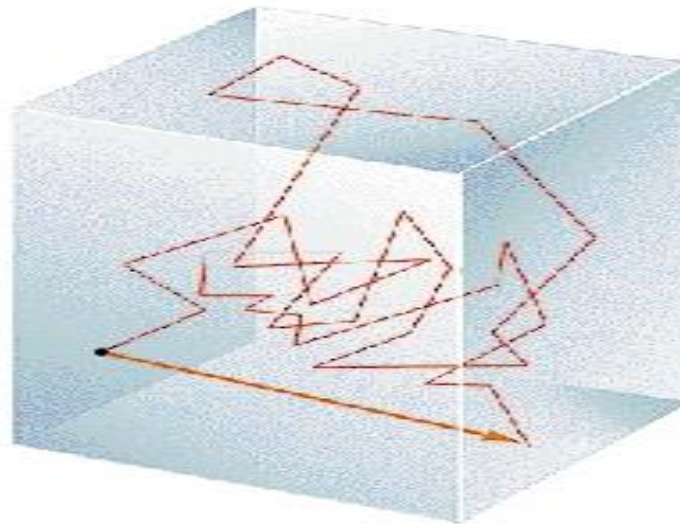
- **Diffusione e Libero Cammino Medio**
  - **La Diffusione** è il processo per cui le molecole si muovono da un'area di alta concentrazione ad un area di concentrazione inferiore.
  - La velocità di diffusione può essere approssimata dalla legge di Graham
  - La diffusione non è istantanea anche se le velocità  $q_m$  sono migliaia di *metri/secondo* in quanto le molecole di gas in condizioni “normali” subiscono molte collisioni al secondo -  $\sim 10^{10}/s$  a 1 *atm* e 25 °C.
  - La distanza media percorsa dalle molecole tra una collisione e l'altra in condizioni “normali” è di 10 *nm*. Questo è il **libero cammino medio**.

$$\frac{\text{Distanza percorsa dal gas 1}}{\text{Distanza percorsa dal gas 2}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$



## Diffusione e Libero Cammino Medio

A livello del mare, il libero cammino medio è  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ cm}$ .

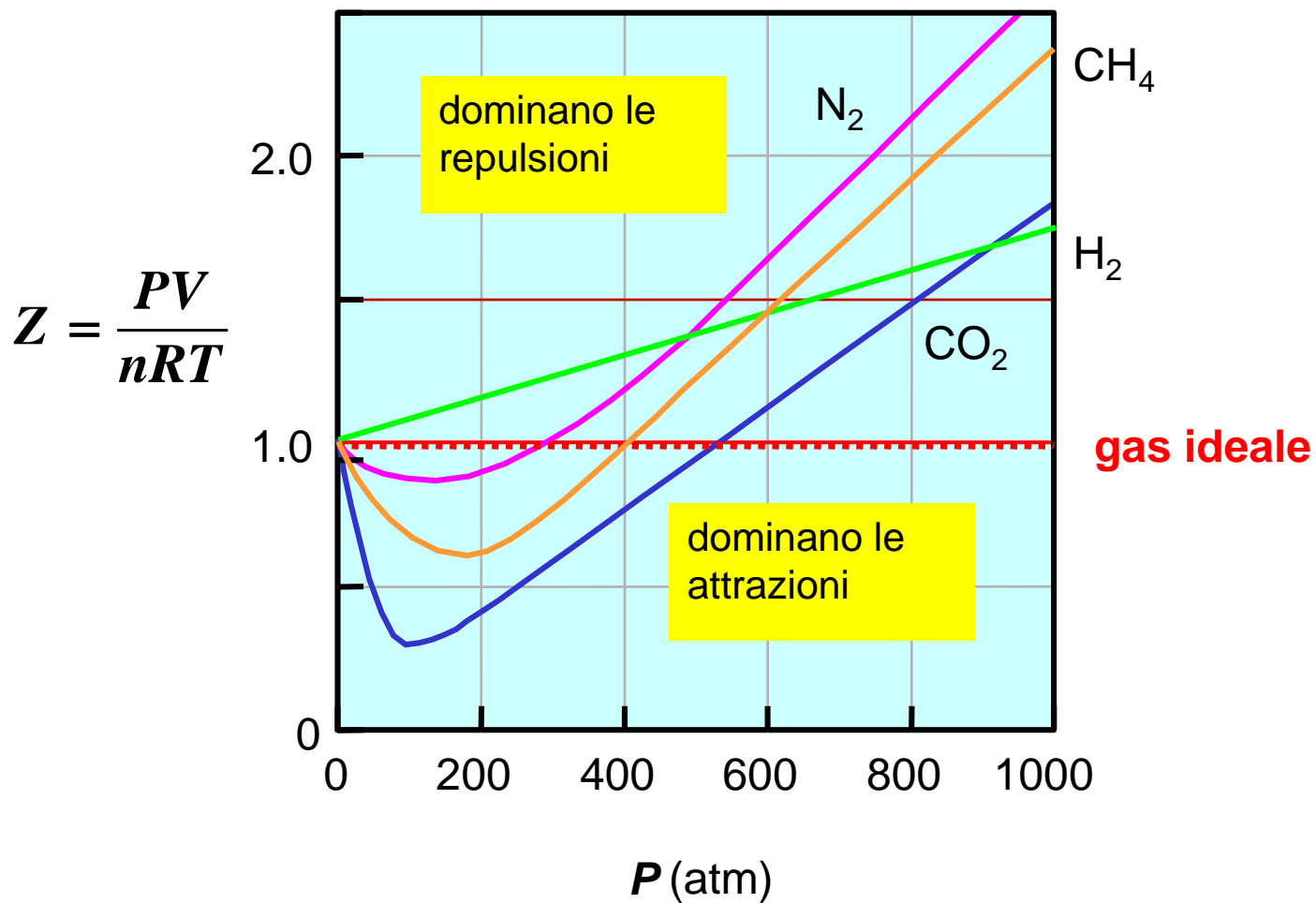




- Ad **alte pressioni**, le molecole di gas sono abbastanza vicine che:
  - il loro volume non è più una piccola frazione del volume occupato.
  - le forze attrattive tra le molecole di gas diventano importanti.
    - L'attrazione tra le molecole alle pareti del contenitore con le altre riduce la forza di impatto di queste con la parete e perciò si riduce  $P$ .
      - Questo abbassa  $PV/RT$  sotto il valore atteso di 1
      - A pressioni molto alte, il volume molecolare aumenta il termine  $PV/RT$  sopra il valore atteso perché le molecole di gas non sono molto comprimibili.
- A **basse temperature**, le molecole di gas non possiedono altrettanta energia cinetica di quella che hanno ad alte temperature.
  - E' sempre più difficile per le molecole a bassa temperatura superare le forze attrattive e il termine  $PV/RT$  risulta minore dell'atteso a basse  $P$ .
  - Ad alte  $T$  e  $P$ ,  $PV/RT$  è superiore al suo valore ideale perché il volume delle molecole di gas diventa importante.

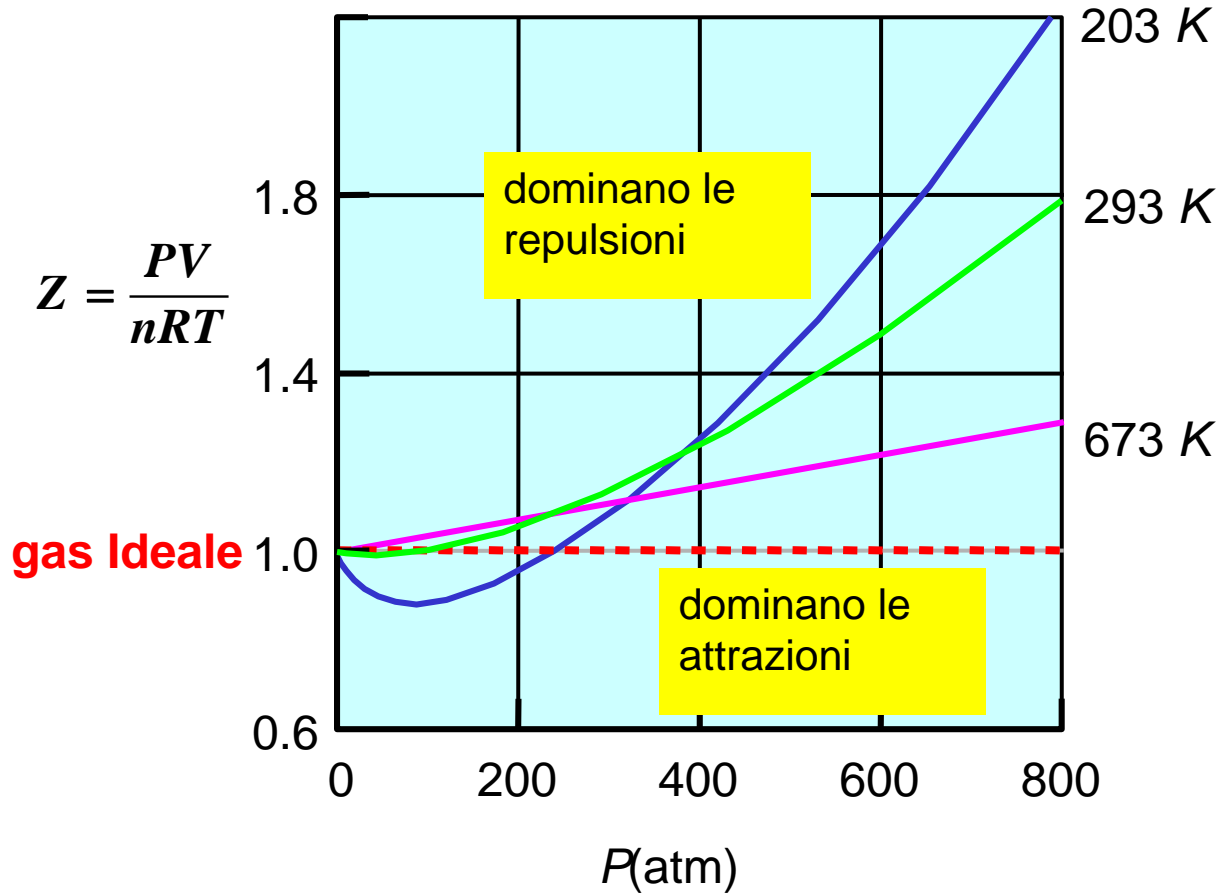


# Fattore di Compressibilità Z - Deviazione dall'Idealità ad Alte Pressioni





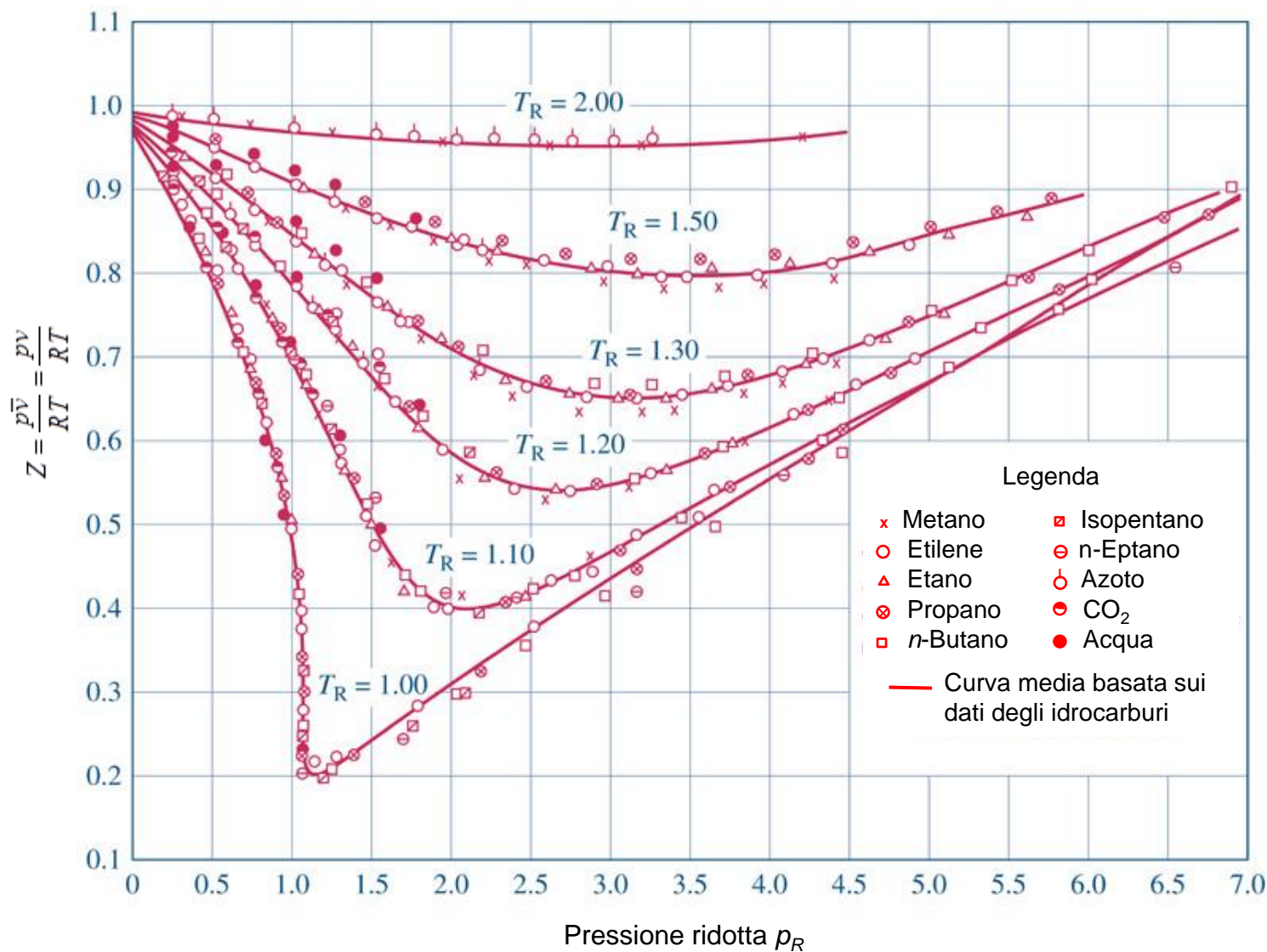
# Fattore di Compressibilità Z - Non Idealità alle Basse Temperature



Per ogni gas, esiste una specifica T (la *temperatura di Boyle*) a cui le forze attrattive e repulsive si bilanciano esattamente a pressione zero.



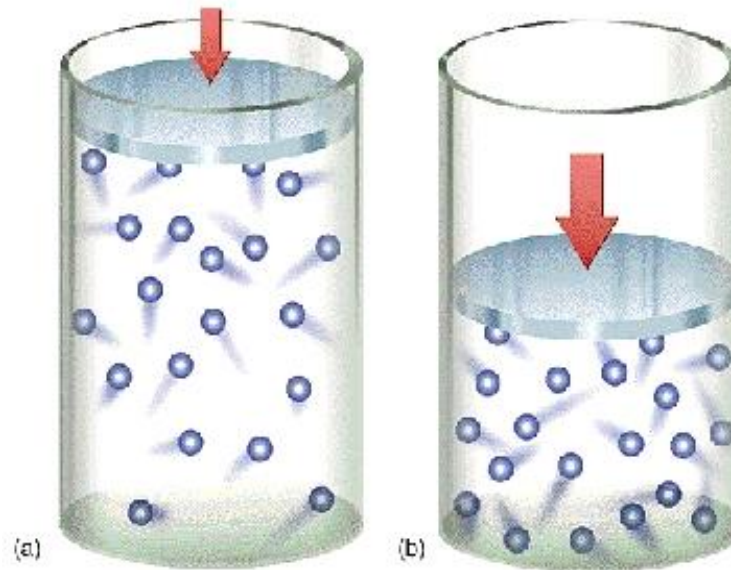
# Fattore di Compressibilità Z per vari Idrocarburi in funzione delle variabili ridotte



$$P_R = P/P_c$$

$$T_R = T/T_c$$

c = critica



- Le attrazioni tra le molecole riducono il volume a bassa  $T$
- Ad alte pressioni il volume intrinseco delle molecole non è più trascurabile.



## Equazione di Stato di “van der Waals”

- Si parte dalla legge dei gas ideali  $PV = n \cdot R \cdot T$
- Si corregge tale equazione per l'effetto del volume molecolare (covolume) e per l'attrazione tra le molecole:

pressione effettiva

volume effettivo

$$\left( \underbrace{P + a \frac{N^2}{V^2}}_{\text{pressione gas ideale}} \right) \cdot \underbrace{(V - nb)}_{\text{volume gas ideale}} = nRT \quad \circ \quad P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Il volume in cui le molecole sono libere di muoversi è diminuito rispetto al  $V$  complessivo del volume per mole di molecole gas ( $\sim b$ ) per  $n$

La pressione è diminuita a seguito delle attrazioni tra le molecole ad alta  $P$ . Per coppie di molecole interagenti l'effetto varia come il quadrato della densità molare. Il valore di  $a$  indica quanto fortemente le molecole di un gas si attraggono tra loro.



## Applicazioni della Legge di van der Waals

**Problema:** 1.000 mole di gas ideale a 22.41 L e 0.00 °C esercita una pressione di 1.000 atm. Usare l'equazione di van der Waals per calcolare la pressione di 1.000 mole di Cl<sub>2</sub> gassoso a 0.00 °C e con V di 22.41 L .  
(a = 6.49 L<sup>2</sup>·atm·mol<sup>-2</sup> e b = 0.0562 L·mol)

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

$$P = \frac{1.000 \text{ mol} \times 0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 273 \text{ K}}{22.41 \text{ L} - 1.000 \text{ mol} \times 0.0562 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{(1.000 \text{ mol})^2 \times 6.49 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2}}{(22.41 \text{ L})^2}$$

$$P = 1.003 \text{ atm} - 0.013 \text{ atm} = 0.990 \text{ atm}$$

Il valore di 1.003 atm include: a) una correzione della pressione per il covolume e b) una correzione della pressione per l'attrazione molecolare.

L'attrazione molecolare tra le molecole di Cl<sub>2</sub> a 1 atm e 0.0 °C è la ragione principale per cui questo gas devia dall'idealità.

## Costanti di van der Waals di Alcuni Gas

- “a” e “b” hanno **valori specifici** per particolari gas.
- Per es. “a” è maggiore per un gas che possiede rilevanti forze intermolecolari
- “b” aumenta con la dimensione molecolare.
- Come  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 0$ , l’equazione di van der Waals si avvicina alla  $PV = nRT$ .
- Minori sono “a” e “b”, più il gas si avvicina al comportamento ideale.
- La legge dei gas ideali generalmente dà risultati decenti a bassa  $P$  e alta  $T$ .

Gas	<b>a</b> (atm·L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> )	<b>b</b> (L·mol)
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0511
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428
NH <sub>3</sub>	4.17	0.0371
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305
CF <sub>4</sub>	4.04	0.0633
CCl <sub>4</sub>	20.01	0.1281



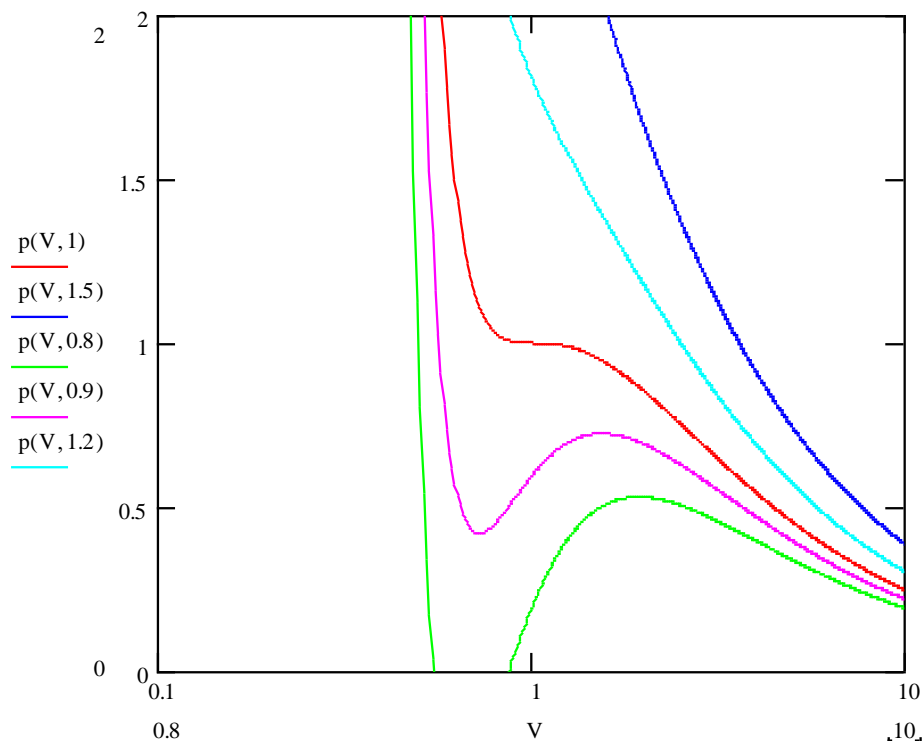
Le isoterme del grafico sottostante sono riportate usando le variabili ridotte ( $X/X_{critica}$ ):

$$P_r = p / p_c; \quad V_r = V_m / V_c; \quad T_r = T / T_c$$

$$p(V, T) := \frac{8 \cdot T}{3 \cdot V - 1} - \frac{3}{V^2}$$

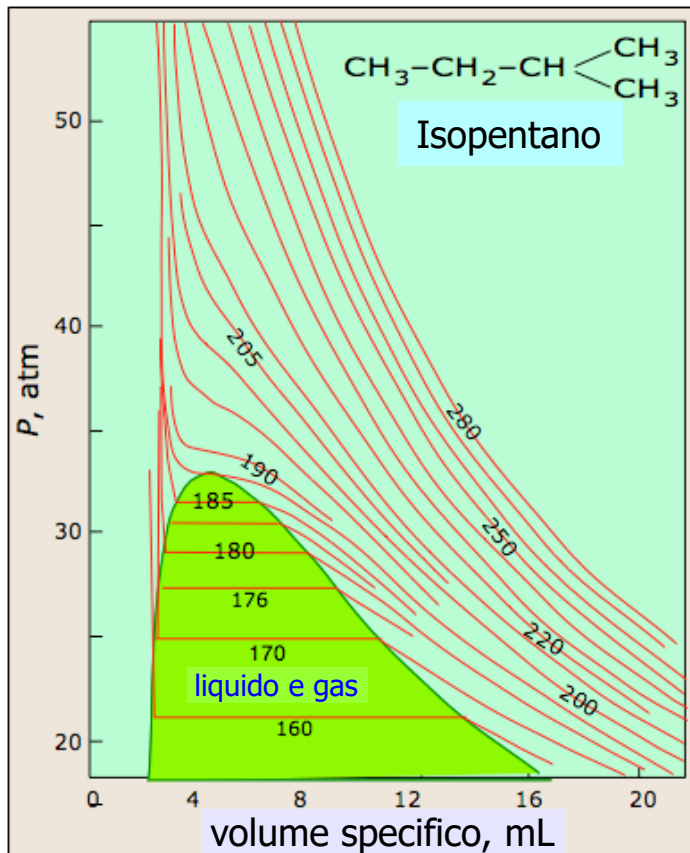
V := 0.41, 0.42, 10 Intervallo dei volumi ridotti  
T                      Temperatura ridotta scelta

**La pressione ottenuta è la pressione ridotta in funzione del volume ridotto per la temperatura ridotta scelta.**



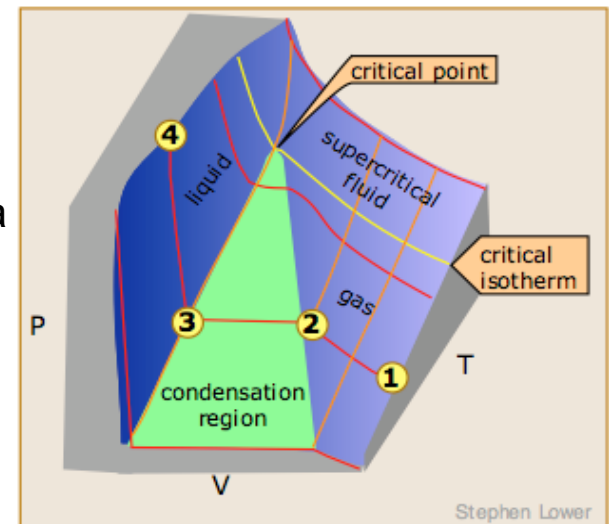
## Fase Liquida e Condizioni Critiche

L'isopentano si comporta da gas ragionevolmente ideale sopra i 210 K, ma sotto questa temperatura le isoterme si distorcono e a 185 K o sotto cessano di essere continue, mostrando segmenti tipicamente orizzontali in cui la riduzione del volume non porta a variare la pressione.



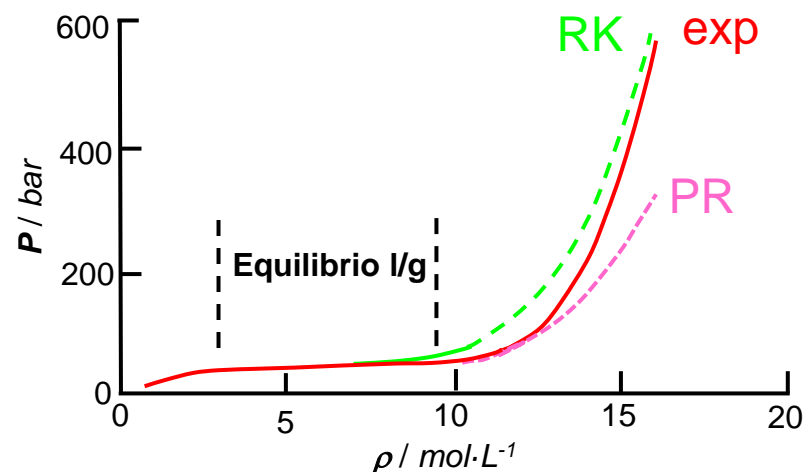
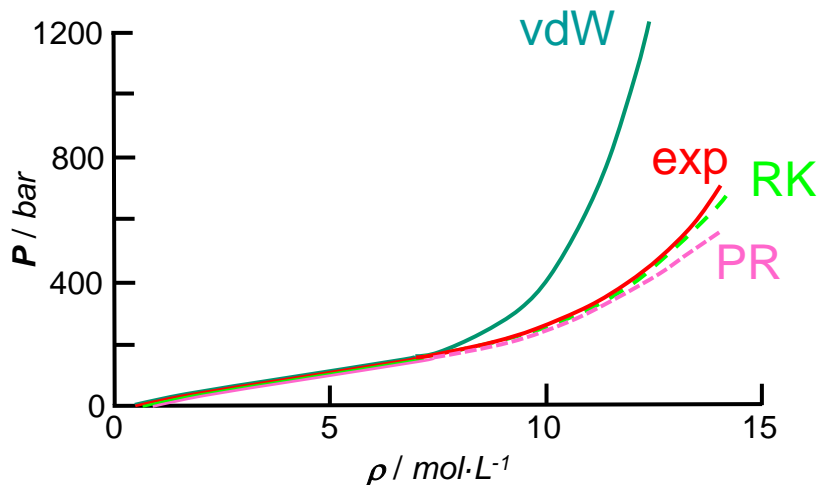
In tale zona, ogni tentativo di comprimere il gas lo fa condensare nello stato liquido a densità maggiore e compensa esattamente il volume inferiore, mantenendo così la pressione ad un valore costante.

Superficie PTV per un gas reale.  
Seguire l'isoterma  
1→2→3→4.





# Confronto con Altre Equazioni di Stato dei Gas a Due Parametri



equazione di Van der Waals (vdW): 
$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

equazione di Redlich-Kwong (RK): 
$$P = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} - B)}$$

equazione di Peng-Robinson (RP): 
$$P = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{\alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V} + B) + \beta(\bar{V} + B)}$$