

Lo Stato Gassoso: Alcune Caratteristiche

Sebbene possano avere proprietà chimiche distinte, le sostanze in fase gas hanno caratteristiche fisiche molto simili, in quanto le particelle (atomi o molecole) sono molto distanti le une dalle altre:

❑ ELEVATA COMPRIMIBILITÀ:

Al contrario di solidi e liquidi, se sottoposti a pressione i gas si comprimono in modo significativo.

❑ ASSENZA DI VOLUME PROPRIO:

All'elevata comprimibilità corrisponde una elevata capacità di espansione. Un gas si espande spontaneamente ad occupare tutto il volume a disposizione. Il volume di un gas coincide con quello del suo contenitore.

❑ ASSENZA DI FORMA CARATTERISTICA:

Un gas assume non solo il volume, ma anche la forma del suo contenitore.

❑ FORMAZIONE DI MISCELE OMOGENEE:

Nonostante abbiano proprietà chimiche diverse, i gas formano sempre miscele omogenee, in qualunque proporzione vengano mescolati. Ne è un esempio l'atmosfera.

Ripassiamo: Il Concetto Di Pressione e La Pressione Atmosferica

Si definisce **PRESSIONE** P la forza F esercitata su una data superficie di area A :

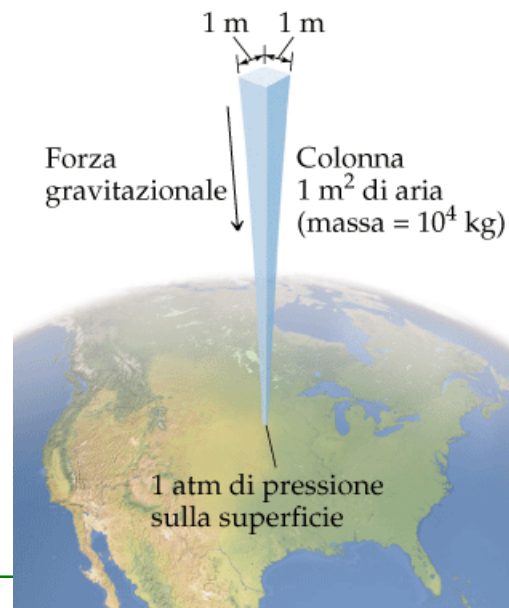
$$\mathbf{P = F/A = (m a)/A}$$

L'unità della pressione nel Sistema Internazionale è il Pascal (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = (\text{kg m/s}^2)/\text{m}^2$$

Gli atomi e le molecole che compongono i gas dell'atmosfera sono soggetti ad attrazione gravitazionale. L'energia cinetica delle particelle di gas contrasta solo in parte la forza gravitazionale e i gas atmosferici esercitano sulla superficie

terrestre una pressione, detta **PRESSIONE ATMOSFERICA**.



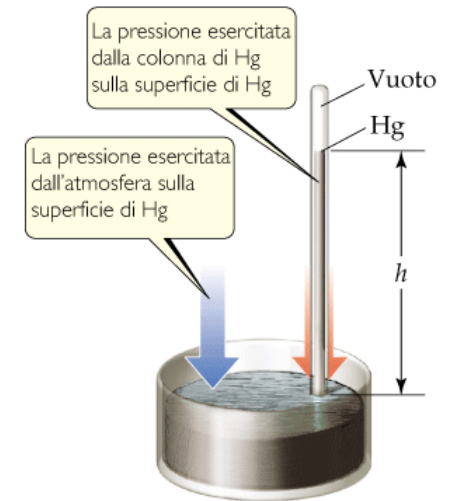
Si consideri una colonna di aria base 1 m² e di massa 10⁴ kg. La pressione esercitata da tale colonna sulla superficie terrestre è pari a

$$P = F/A = (10^4 \text{ kg})(9,8 \text{ m/s}^2)/1 \text{ m}^2 = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Evangelista Torricelli (1608-1647), studente di Galileo, inventò il barometro per dimostrare che l'atmosfera avesse peso.

Un tubo in vetro, chiuso a un'estremità, lungo più di 760 mm e riempito completamente di mercurio è inserito, capovolto, in un contenitore in cui è presente mercurio.

Dopo il capovolgimento, non tutto il mercurio presente nel tubo fuoriesce, a evidenza del fatto che il mercurio del contenitore trasmette a quello nel tubo la pressione esercitata sulla sua superficie dall'atmosfera. L'altezza del tubo è una misura di tale pressione e cambia in funzione di quest'ultima.



La **PRESSIONE ATMOSFERICA STANDARD** è la pressione adeguata a sostenere una colonna di mercurio alta 760 mm. Tale pressione è pari a $1,01325 \times 10^5$ Pa.

Oltre al Pascal esistono altre unità di misura, piuttosto comuni anche se non adottate del Sistema Internazionale:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$$

Lo Stato Gassoso e La Tavola Periodica

11 elementi (O), a temperatura e pressione ambiente, si trovano in fase gas:

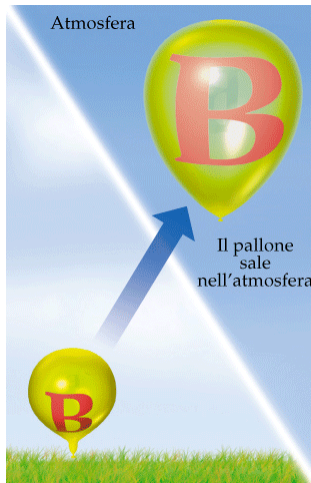
H, N, O, F, Cl, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

(H, N, O, F, Cl come molecole biatomiche X_2)

The image shows a periodic table with 11 elements circled in green. These elements are Hydrogen (H), Helium (He), Nitrogen (N), Oxygen (O), Fluorine (F), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), Radon (Rn), and Chlorine (Cl). The table is color-coded by groups: alkali metals (orange), alkaline earth metals (light orange), transition metals (yellow), post-transition metals (light green), metalloids (green), nonmetals (light blue), and noble gases (pink).

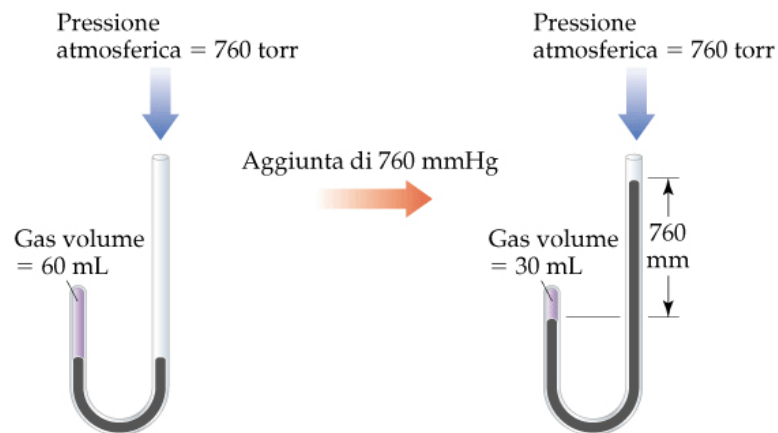
1	H																				2	He															
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne												
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar												
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr		
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe		
55	Cs	56	Ba	L	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86	Rn		
87	Fr	88	Ra	A																																	
	L	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
	A	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

Rapporto tra Volume e Pressione: La Legge di Boyle



È esperienza comune che, prendendo quota allontanandosi dalla superficie terrestre, i palloni atmosferici si espandano. Ovvero, il volume di un gas aumenta al diminuire della pressione esercitata su di esso.

Il chimico inglese Robert Boyle (1627-1691) fu il primo a studiare il rapporto tra pressione e volume di un gas, mediante l'apparato di cui sotto.



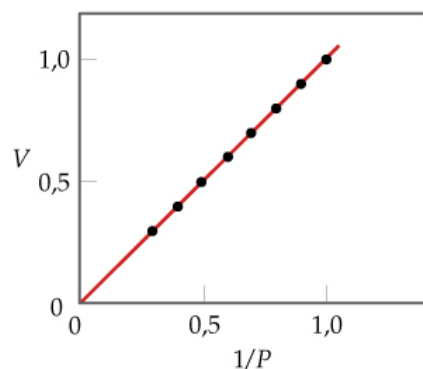
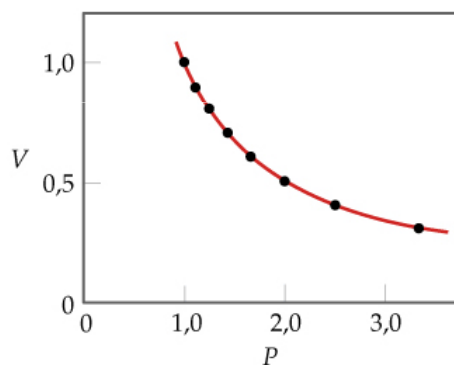
A una data temperatura, una quantità nota di gas è bloccata in un tubo “a J” da una colonna di mercurio. Aumentando la quantità di mercurio, *i.e.* aumentando la pressione a cui il gas è sottoposto, questo si contrae e occupa un volume minore.

Boyle razionalizzò le sue osservazioni mediante una relazione empirica nota come LEGGE DI BOYLE:

$$\mathbf{P \times V = costante \text{ (a temperatura } T \text{ e numero di moli } n \text{ costante)}}$$

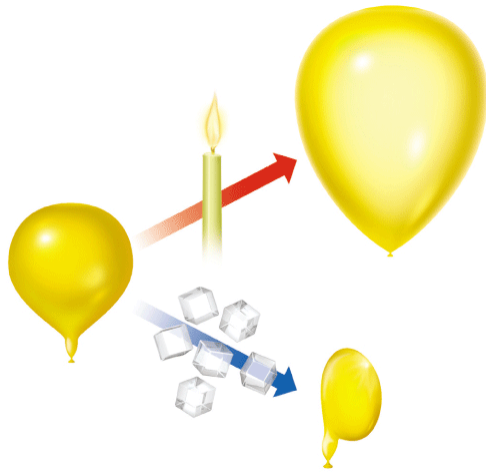
$$\mathbf{V = costante/P \text{ (a temperatura } T \text{ e numero di moli } n \text{ costante)}}$$

Il volume di una data quantità di gas mantenuto a temperatura costante è inversamente proporzionale alla pressione. Graficamente:



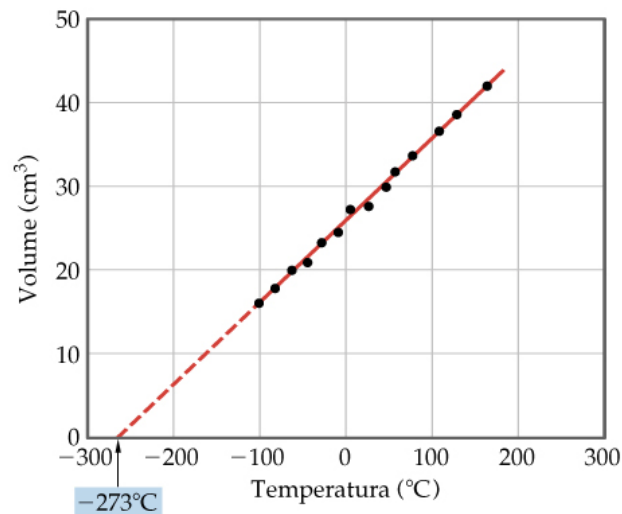
La respirazione è un esempio di applicazione della legge di Boyle. Durante l'inspirazione il torace si dilata, i polmoni aumentano il proprio volume, il gas contenuto diminuisce la propria pressione e consente l'ingresso all'aria esterna. Durante l'espirazione, il torace si contrae, i polmoni diminuiscono il proprio volume, il gas contenuto aumenta la propria pressione e riesce a fuoriuscire.

Rapporto tra Volume e Temperatura: La Legge di Charles



Si può facilmente verificare che, a pressione costante, il volume di una data quantità di gas aumenta all'aumentare della temperatura, diminuisce al diminuire della temperatura.

Fu lo scienziato francese Jacques Charles (1746-1823) a evidenziare il rapporto tra temperatura e volume di un gas, con osservazioni come quella del grafico:



Nel 1848, William Thompson (1824-1907), più noto come Lord Kelvin, introdusse una scala di temperatura assoluta, la SCALA KELVIN ($0 \text{ K} = -273.15 \text{ °C}$).

Charles razionalizzò le sue osservazioni mediante una relazione empirica nota come LEGGE DI CHARLES:

$V/T = \text{costante}$ (a pressione P e numero di moli n costante)

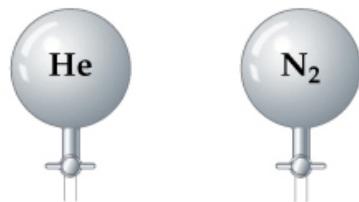
$V = \text{costante} \times T$ (a pressione P e numero di moli n costante)

Il volume di una data quantità di gas mantenuto a pressione costante è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta.

Rapporto tra Volume e Moli: La Legge di Avogadro

Nel 1808, sulla base delle sue osservazioni, Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1823) enunciò la LEGGE DELLA COMBINAZIONE DEI VOLUMI: a pressione e temperatura date, i rapporti dei volumi di gas che reagiscono tra loro sono numeri piccoli interi (e.g. 2 volumi di idrogeno reagiscono con un volume di ossigeno a dare due volumi di vapore acqueo).

Nel 1811 Amedeo Avogadro (1776-1856) interpretò le osservazioni di Gay-Lussac mediante l'IPOTESI DI AVOGADRO: volumi uguali di gas alle stesse temperatura e pressione contengono lo stesso numero di 'particelle' (i.e.. atomi o molecole):



Volume	22,4 L	22,4 L
Pressione	1 atm	1 atm
Temperatura	0 °C	0 °C
Massa del gas	4,00 g	28,0 g
Numero di molecole di gas	$6,02 \times 10^{23}$	$6,02 \times 10^{23}$

In particolare, a $T = 273,15 \text{ K}$ e 1 atm , 22,4 L di gas contengono 1 mole di 'particelle'.

Dalla sua ipotesi Avogadro derivò quella che prese il nome di LEGGE DI AVOGADRO:

$$V = \text{costante} \times n$$

(a temperatura T e pressione P costanti)

La legge di Boyle può essere utilizzata per valutare come varia il volume di un gas al variare della pressione (o viceversa) quando temperatura e numero di moli sono costanti.

Stato iniziale: $P_i V_i = \text{costante}$

Stato finale: $P_f V_f = \text{costante}$

Ovvero: **$P_f V_f = P_i V_i$**

Da cui $V_f = P_i V_i / P_f$ oppure $P_f = P_i V_i / V_f$

La legge di Charles può essere utilizzata per valutare come varia il volume di un gas al variare della temperatura (o viceversa) quando pressione e numero di moli sono costanti.

Stato iniziale: $V_i / T_i = \text{costante}$

Stato finale: $V_f / T_f = \text{costante}$

Ovvero: **$V_f / T_f = V_i / T_i$**

Da cui $V_f = T_f V_i / T_i$ oppure $T_f = V_f T_i / V_i$

Analogamente per la legge di Avogadro. Verificarlo in autonomia...

L'Equazione Di Stato Dei Gas Ideali

Le leggi di Boyle, Charles e Avogadro esprimono relazioni di proporzionalità tra due delle quattro grandezze T, P, V, n, qualora le altre due siano costanti:

Legge di Boyle $V \propto 1/P$ (n, T costanti)

Legge di Charles $V \propto T$ (n, P costanti)

Legge di Avogadro $V \propto n$ (P, T costanti)

Combinando le tre relazioni si ottiene la relazione più generale $V \propto nT/P$. Identificata con R (COSTANTE DEI GAS) la costante di proporzionalità, si ha l'EQUAZIONE DI STATO DEI GAS IDEALI:

$$V = nRT/P$$

L'equazione è valida per i GAS IDEALI, ovvero per gas tali che

- le 'particelle' (atomi o molecole) non interagiscono tra loro;
- la somma dei volumi delle singole 'particelle' è molto inferiore al volume occupato dal gas.

R, COSTANTE DEI GAS, assume valori dipendenti dalle unità di misura con cui si esprimono pressione e volume, fatto salvo che temperatura e quantità di materia si esprimono in Kelvin e moli, rispettivamente:

Unità di Misura	Valore
(L atm)/(mol K)	0.08206
J/(mol K)	8.314
cal/(mol K)	1.987
(m ³ Pa)/(mol K)	8.314
(L torr)/(mol K)	62.36

Si supponga di avere 1 mole di gas ideale a 1 atm e 273,15 K. Il volume occupato dal gas, secondo l'equazione di stato dei gas ideali è pari a

$$V = nRT/P = [(1 \text{ mol}) (0,08206 \text{ L atm/K mol}) (273,15 \text{ K})] / 1 \text{ atm} = \mathbf{22,41 \text{ L}}$$

Le condizioni 0 °C e 1 atm vengono definite CONDIZIONI NORMALI DI TEMPERATURA E PRESSIONE (NTP). La proprietà dei gas sono tipicamente tabulate in condizioni NTP. 22,41 L è il VOLUME MOLARE di un gas a NTP.

Relazione Tra Equazione Di Stato Dei Gas Ideali e Leggi Dei Gas

Le leggi dei gas (Boyle, Charles, Avogadro) sono casi speciali dell'equazione di stato dei gas ideali. A temperatura e numero di moli costanti, *e.g.*, si ha

$$P V = nRT = \text{costante}$$

che è la legge di Boyle.

A pressione e numero di moli costanti si ha

$$V/T = nR/P = \text{costante}$$

che è la legge di Charles.

A pressione e temperatura costanti si ha

$$V/n = RT/P = \text{costante}$$

che è la legge di Avogadro.

Equazione Di Stato, Massa Molare e Densità Dei Gas Ideali

Dall'equazione di stato dei gas ideali è possibile ricavare informazioni sulla densità (ρ) di un gas, nota la sua massa molare (PM):

$$n/V = P/RT$$

$$(n/V) PM = (P/RT) PM$$

$$\rho = (P/RT) PM$$

Ovvero la densità di un gas dipende dalle sue pressione e temperatura. Naturalmente, nota la densità del gas, è possibile calcolarne la massa molare.

In presenza di una miscela equimolare di gas a una data pressione, sebbene la miscela sia omogenea, i gas si stratificano in ragione della loro temperatura (ovvero in ragione della loro densità): i gas più caldi, *i.e.* meno densi, si trovano più in alto di quelli più freddi. Per esempio:

- ❑ La CO₂ emessa da un estintore, più densa di N₂ e O₂, si stratifica in basso impedendo all'O₂ di raggiungere il materiale combustibile.
- ❑ La differenza di densità tra aria calda e fredda è responsabile dell'ascensione dei palloni aerostatici, nonché di molti fenomeni atmosferici.

Miscela Di Gas E Pressioni Parziali

John Dalton (1766-1844) osservò che la pressione totale di una miscela di gas (P_{TOT}) eguaglia la somma delle pressioni che ogni gas i eserciterebbe se fosse da solo (P_i , **PRESSIONE PARZIALE DEL GAS i**):

$$P_{TOT} = \sum_i P_i = \sum_i n_i (RT/V) = n_{TOT} (RT/V)$$

Ovvero:

□ Ogni gas della miscela è indipendente dagli altri, obbedisce all'equazione di stato dei gas ideali e vi posso associare la pressione parziale:

$$P_i = n_i (RT/V)$$

□ A temperatura e volume costanti, la pressione totale è direttamente proporzionale al numero di moli totali di gas presente, indipendentemente dalla natura del gas e dal fatto che si tratti di un solo gas o di una miscela:

$$P_{TOT} = n_{TOT} (RT/V)$$

□ Poiché ogni gas si comporta in modo indipendente, posso correlare la sua pressione parziale con la sua frazione molare χ_i in una data miscela:

$$\chi_i = n_i/n_{TOT} = n_i (RT/V)/n_{TOT} (RT/V) = P_i/P_{TOT}$$

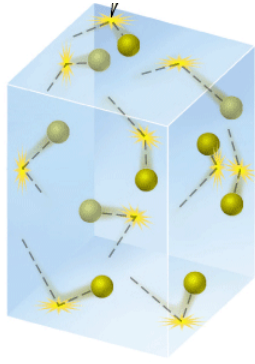
La Teoria Cinetica Dei Gas

Modello del comportamento dei gas a livello molecolare, sviluppato in *ca.* 100 anni, arrivato a compimento nel 1857 ad opera di Rudolf Clausius (1822-1888).

Si basa sulle seguenti assunzioni:

- ❑ I gas sono costituiti da ‘particelle’ (atomi o molecole) che si muovono in modo continuo e casuale.
- ❑ Il volume totale delle ‘particelle’ è trascurabile rispetto al volume occupato complessivamente dal gas.
- ❑ Le ‘particelle’ sono indipendenti le une rispetto alle altre: le forze attrattive e repulsive reciproche sono trascurabili.
- ❑ Le ‘particelle’ collidono. Le collisioni possono comportare trasferimento di una certa quantità di energia da una ‘particella’ ad un’altra. Tuttavia, l’energia cinetica *media* dell’intero gas non cambia.
- ❑ L’energia cinetica *media* delle ‘particelle’ è proporzionale alla temperatura assoluta. A una data temperatura, le ‘particelle’ di qualsunque gas hanno la stessa energia cinetica media.

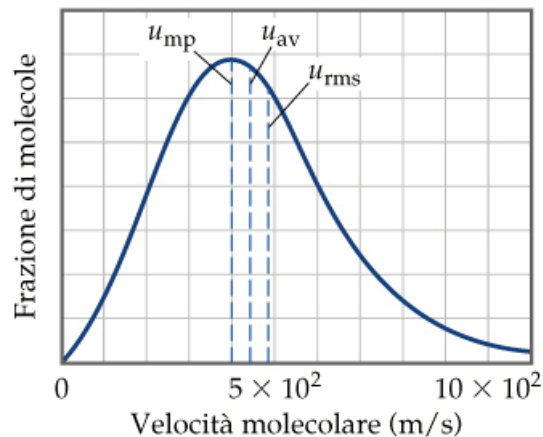
La teoria cinetica lega pressione e temperatura al comportamento delle ‘particelle’.



□ La pressione di un gas è il risultato delle collisioni delle sue ‘particelle’ contro le pareti del contenitore, e dipende sia dalla forza, sia dalla frequenza con cui si verificano le collisioni.

□ La temperatura assoluta di un gas è la misura dell’energia cinetica media ($E_{\text{cin}}(\text{av})$) delle sue ‘particelle’.

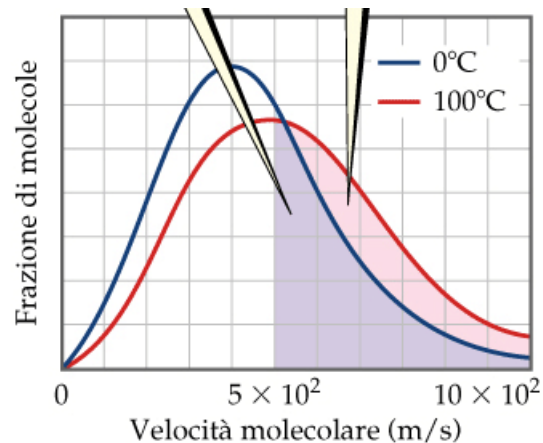
Le ‘particelle’ di un gas hanno la stessa $E_{\text{cin}}(\text{av})$ e la stessa velocità media, MA ognuna ha uno specifico valore di energia e di velocità, distribuite secondo una distribuzione Maxwelliana (come già le ‘particelle’ di un liquido):



u_{mp} = velocità più probabile = velocità della maggior parte delle ‘particelle’

u_{av} = velocità media

u_{rms} = velocità quadratica media = velocità di una particella con energia cinetica pari a $E_{\text{cin}}(\text{av})$: $\mathbf{E_{cin}(\mathbf{av}) = \frac{1}{2} m (\mathbf{u_{rms}})^2}$

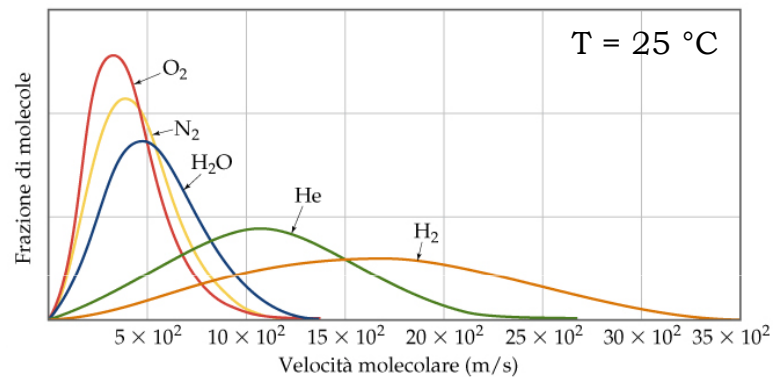


Quanto maggiore è la temperatura del gas, tanto più la distribuzione si sposta verso destra. La velocità più probabile, la velocità media e la velocità quadratica media aumentano. A 0 °C (curva blu), meno della metà delle ‘particelle’ si muove con velocità maggiore di 500 m/s. A 100 °C, più della metà delle ‘particelle’ si muove con velocità superiore a tale valore.

❑ EFFETTO DELL’AUMENTO DI VOLUME A TEMPERATURA COSTANTE (legge di Boyle): In termini di teoria cinetica dei gas, temperatura costante implica energia cinetica media costante, ovvero velocità quadratica media costante. Se il volume aumenta, le ‘particelle’ devono percorrere una lunghezza maggiore tra due collisioni. Le collisioni sono meno frequenti e la ‘pressione’ del gas è minore.

❑ EFFETTO DELL’AUMENTO DI TEMPERATURA A VOLUME COSTANTE: In termini di teoria cinetica dei gas, aumento di temperatura implica aumento di energia cinetica media e di velocità quadratica media. Cresce la frequenza delle collisioni, *i.e.* la pressione del gas.

❑ EFFETTO DELL'AUMENTO DI TEMPERATURA A PRESSIONE COSTANTE (legge di Charles): In termini di teoria cinetica dei gas, aumento di temperatura implica aumento di energia cinetica media e di velocità quadratica media. Cresce la mobilità delle 'particelle', le distanze percorse, il volume da esse occupato.



❑ EFFETTO DELLA MASSA MOLARE A TEMPERATURA COSTANTE: Poiché l'energia cinetica media di gas diversi alla stessa temperatura è la stessa, da $E_{\text{cin}}(\text{av}) = \frac{1}{2} m (\mathbf{u}_{\text{rms}})^2$ se ne desume che, quanto maggiore è

la massa molare (PM) di un gas, tanto minore è la sua velocità quadratica media, ovvero tanto più è spostata a sinistra la distribuzione delle velocità.

Quantitativamente:

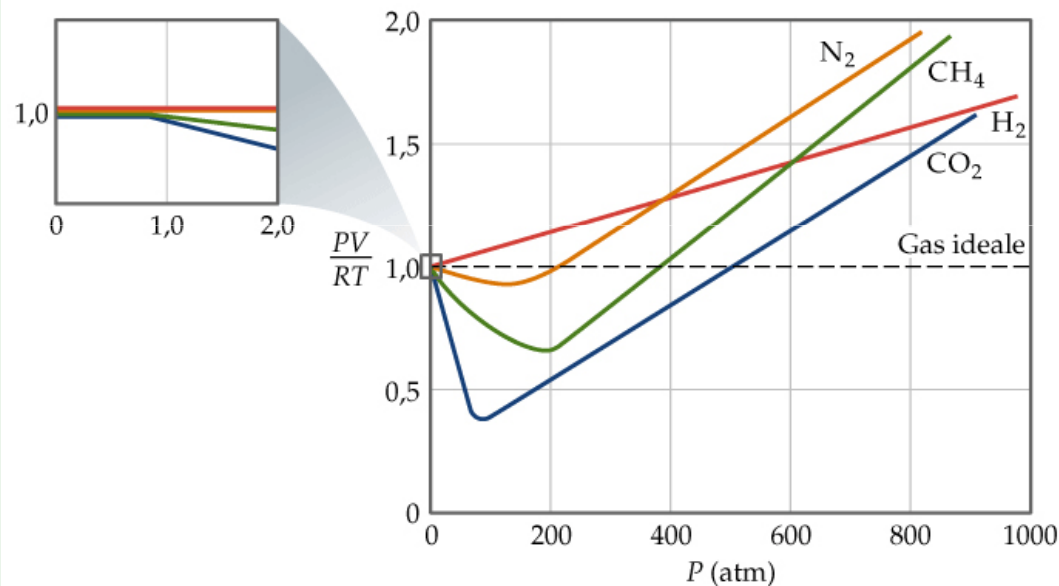
$$\mathbf{u}_{\text{rms}} = (3RT/\text{PM})^{1/2}$$

La velocità più probabile è invece pari a:

$$\mathbf{u}_{\text{mp}} = (2RT/\text{PM})^{1/2}$$

I Gas Reali

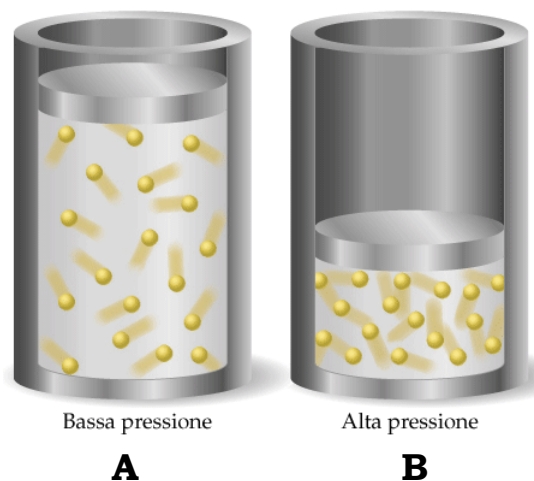
L'equazione di stato dei gas ideali è un modello molto utile, ma non sempre rispettato dai gas reali. Riprendiamo l'equazione $PV/RT = n$. Per $n = 1$, $PV/RT = 1$. Per gas reali, si verifica sperimentalmente che, quanto più elevata è la pressione, tanto più il rapporto PV/RT si discosta da 1:



La deviazione da $PV/RT = 1$ è grande e specifica per ogni gas.

I gas reali non si comportano idealmente ad alte pressioni. Al di sotto delle 10 atm, la deviazione dall'idealità è contenuta ed è possibile utilizzare l'equazione di stato dei gas ideali.

Le 'particelle' di gas reale hanno un volume effettivo e si attraggono reciprocamente.

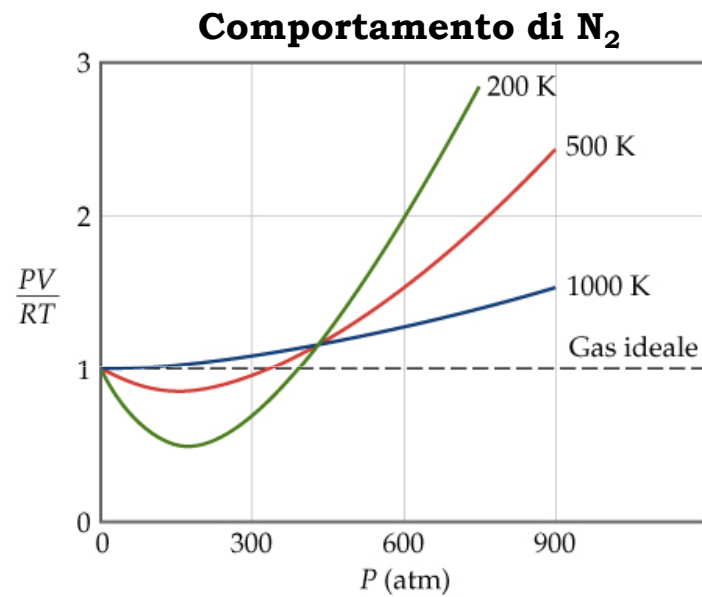


A) A basse pressioni, il volume occupato dalle 'particelle' è trascurabile rispetto a quello complessivo del contenitore. Il volume libero per il moto delle particelle è, in prima approssimazione, il volume del contenitore.

B) A 'pressioni' elevate, le particelle sono più vicine e si attraggono in modo più significativo: il loro impatto sulle pareti del contenitore è attutito. La loro pressione è minore rispetto a quella prevista in condizioni ideali e il rapporto PV/RT è minore del suo valore ideale.

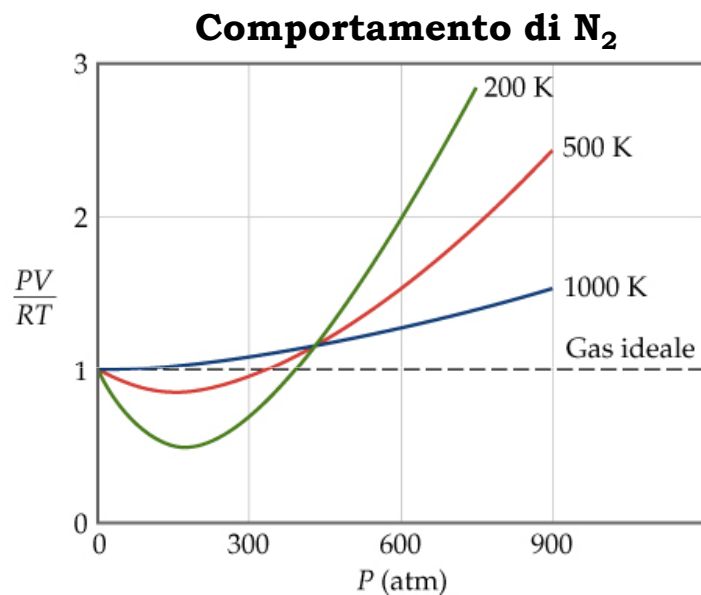
A pressioni sufficientemente elevate, sulla diminuzione della pressione del gas prevale l'aumento del volume effettivo del gas, che tende a essere maggiore di quello previsto in condizioni ideali: il rapporto PV/RT è maggiore del suo valore ideale.

Ovviamente, la deviazione dall'idealità dipende anche dalla temperatura:



La deviazione da $PV/RT = 1$ è tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura, e diventa molto significativa in prossimità della temperatura di condensazione.

Per pressioni inferiori a *ca.* 400 atm, quanto più è bassa la temperatura, tanto più si ha deviazione dall'idealità:



Raffreddando, l'energia cinetica delle 'particelle' diminuisce e con essa l'energia per 'vincere' le interazioni intermolecolari. La pressione del gas è inferiore a quella che si avrebbe nel caso ideale e il rapporto PV/RT è minore che nel caso ideale.

Ad alte temperature e alte pressioni, prevale l'effetto di aumento del volume del gas rispetto al suo valore ideale e il rapporto PV/RT è maggiore che nel caso ideale.

I Gas Reali: l'Equazione di van der Waals

Lo scienziato olandese Johannes van der Waals (1837-1923) propose una equazione per predire il comportamento dei gas reali. Partì dall'equazione di stato dei gas ideali e introdusse 2 fattori correttivi (a , b – detti COSTANTI DI VAN DER WAALS) che tenessero in considerazione le attrazioni tra le particelle e il loro volume finito. Ne scaturì l'EQUAZIONE DI VAN DER WAALS:

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

- ❑ a è una misura dell'attrazione reciproca tra le particelle: il fattore $\frac{an^2}{V^2}$ aumenta la pressione reale del gas (diminuita in ragione delle attrazioni reciproche) per portarla al valore ideale. Le forze attrattive tra particelle sono direttamente proporzionali al quadrato del numero di particelle per unità di volume (*i.e.* n^2/V^2)
- ❑ b è una misura del volume finito occupato dalle particelle: il fattore nb viene sottratto per portare il volume al valore ideale.

Costanti di van der Waals di alcuni gas

Sostanza	$a(\text{L}^2 \text{ atm/mol}^2)$	$b (\text{L/mol})$
He	0,0341	0,02370
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0510
H ₂	0,244	0,0266
N ₂	1,39	0,0391
O ₂	1,36	0,0318
Cl ₂	6,49	0,0562
H ₂ O	5,46	0,0305
CH ₄	2,25	0,0428
CO ₂	3,59	0,0427
CCl ₄	20,4	0,1383

Le costanti di van der Waals sono valori determinati sperimentalmente che differiscono da gas a gas. Dalla tabella si evince che le costanti aumentano all'aumentare della massa molare: le molecole a massa molare maggiore occupano un volume effettivo maggiore e danno luogo a interazioni più energetiche.