

**Pressione:** tendenza del gas ad espandersi

dimensionalmente è  $P = \frac{\text{Forza}}{\text{superficie}} = \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} = \text{Pa}$  (Pascal)

L'unità di misura usata in pratica è l'atmosfera (atm)

1 atm = 760 torr (o anche mmHg) = 101325 Pa = 1.01325 bar

**Volume:** misura di una porzione di spazio

dimensionalmente si usa il  $\text{m}^3$  per piccoli volumi questa unità di misura non è molto pratica, si usa perciò il

Nell'uso pratico spesso viene usato il "litro" (1 l è il volume occupato da 1kg di acqua alla temperatura di 4.01 °C)

1 l = 1000 ml = 1000 cm<sup>3</sup> = 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>

**Temperatura:** è la misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo (ovvero è la misura del contenuto calorico di un corpo)

Si hanno tre scale termometriche:

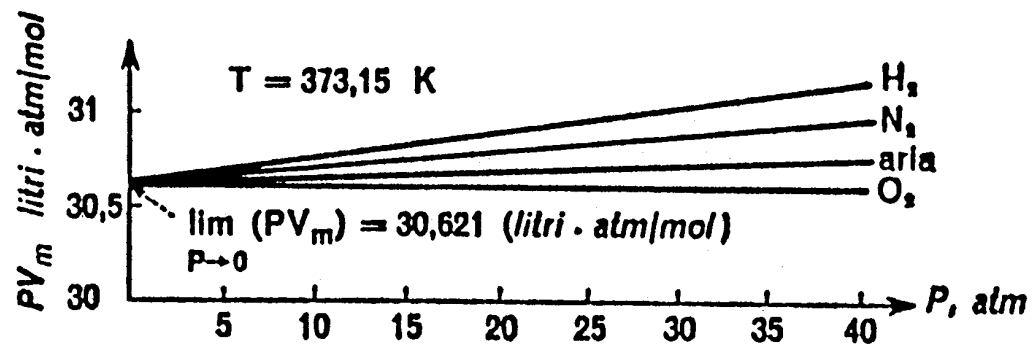
°C	0	100
K	273.15	373.15
°F	32	210

## Gas ideale o perfetto

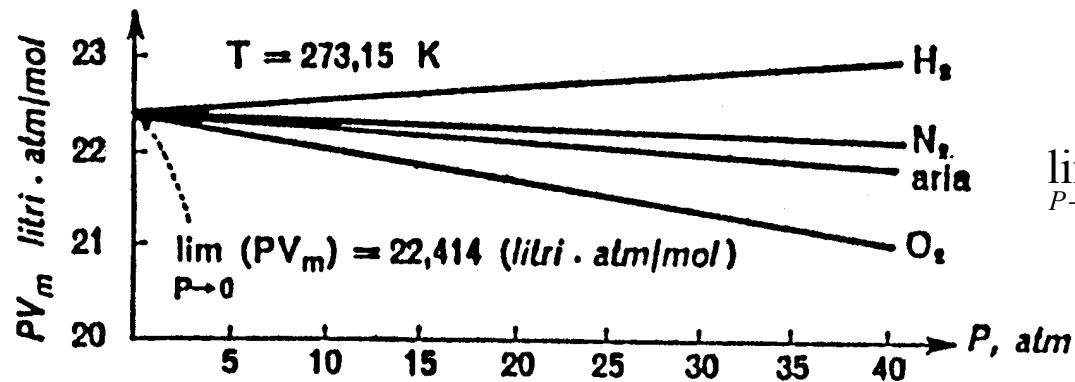
- 1) Le particelle sono in perenne movimento  
(come per i gas reali)
- 2) Tale movimento è regolato dalle leggi del caso  
(come per i gas reali)
- 3) Le particelle hanno dimensioni talmente piccole che il volume da esse occupato può essere trascurato rispetto al volume a disposizione del gas  
(per i gas reali concentrazioni molto basse o volume molto grande)
- 4) Le particelle non interagiscono tra loro  
(per i gas reali a bassa pressione le particelle sono mediamente tanto distanti da non dare interazioni percettibili)
- 5) Gli urti delle particelle sono elastici e istantanei  
(punto di reale diversità tra gas ideali e gas reali)

$$PV = nRT$$

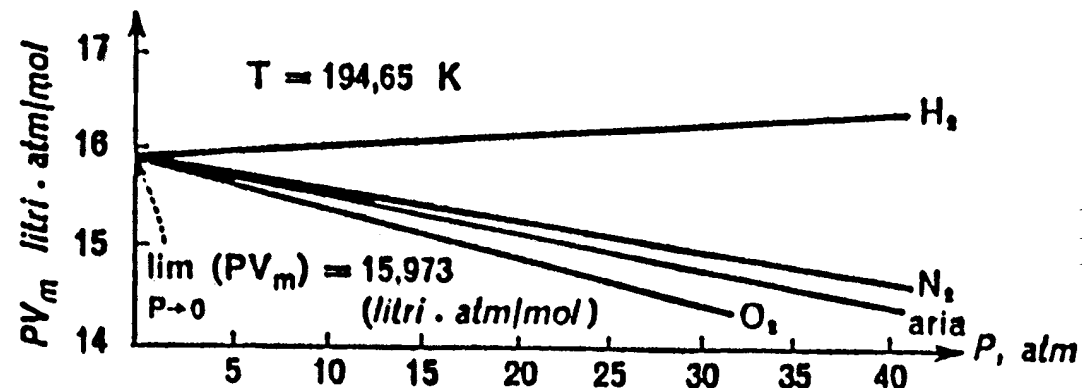
Le leggi dei gas ideali sono leggi fisiche e non chimiche



$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{(PV_m)}{T} = \frac{30,621}{373,15} = 0,08206 \frac{\text{l atm}}{\text{K mol}}$$



$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{(PV_m)}{T} = \frac{22,414}{273,15} = 0,08206 \frac{\text{l atm}}{\text{K mol}}$$



$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{(PV_m)}{T} = \frac{15,973}{194,65} = 0,08206 \frac{\text{l atm}}{\text{K mol}}$$

$\lim_{P \rightarrow 0} PV_m =$  Funzione di  $T$ , indipendente dalla natura del gas.

$$R = \frac{PV}{Tn}$$

V/n rappresenta il volume molare

$$R = [\text{Pressione}] \cdot [\text{Volume molare}] \cdot [\text{Temperatura}]^{-1}$$

$$\text{Dimensionalmente } R = \text{N m}^{-2} \cdot \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$R = 8.3143 \frac{J}{K * mol}$$

E' comunque possibile esprimere la costante con altre unità di misura del lavoro

$$R = 0.08206 \frac{lit * atm}{K * mol}$$

$$R = 1.9872 \frac{cal}{K * mol}$$

## Densità di un gas in funzione della T e P

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{g}{MM} \longrightarrow PV = \frac{g}{MM} RT$$

$$d = \frac{g}{V} \longrightarrow d = \frac{P(MM)}{RT}$$

Per due gas diversi A e B nelle stesse condizioni di P e T possiamo scrivere:

$$\frac{P(MM_A)}{RT} = d_A \qquad \frac{P(MM_B)}{RT} = d_B$$

$$\frac{MM_A}{MM_B} = \frac{d_A}{d_B}$$

**Legge isoterma di Boyle**      **Trasformazione a T = cost**

Stato iniziale       $\longrightarrow$       Stato finale

$$P_i V_i = nRT_i \quad \longrightarrow \quad T_i = T_f = \text{cost} \quad \longrightarrow \quad P_f V_f = nRT_f$$
$$P_i V_i = P_f V_f = RT = \text{cost}$$

---

**Legge isobara di Gay-Lussac**      **Trasformazione a P = cost**

Stato iniziale       $\longrightarrow$       Stato finale

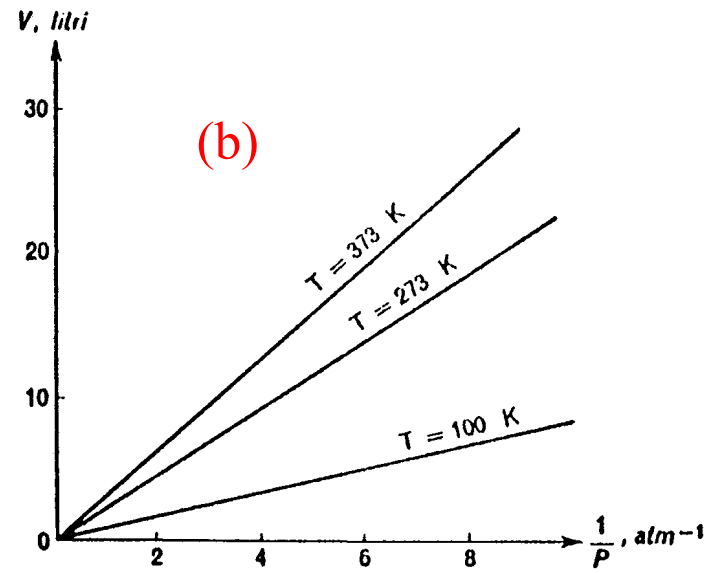
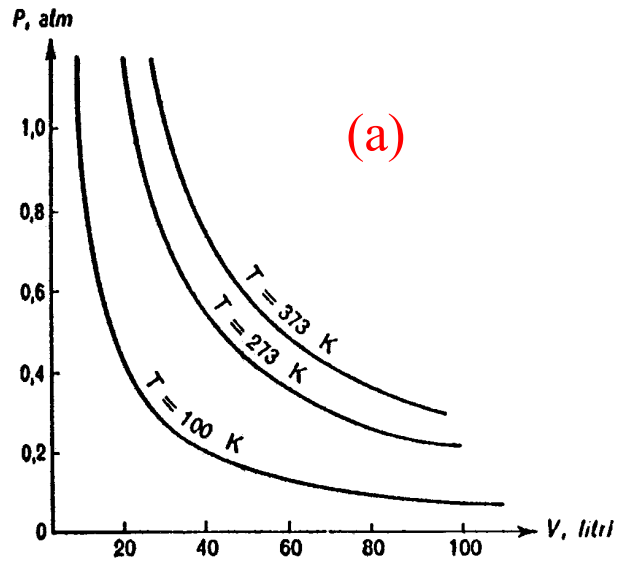
$$P_i = nR \frac{T_i}{V_i} \quad \longrightarrow \quad P_i = P_f = \text{cost} \quad \longrightarrow \quad P_f = nR \frac{T_f}{V_f}$$
$$\frac{T_i}{V_i} = \frac{T_f}{V_f} = \frac{P}{nR} = \text{cost}$$

---

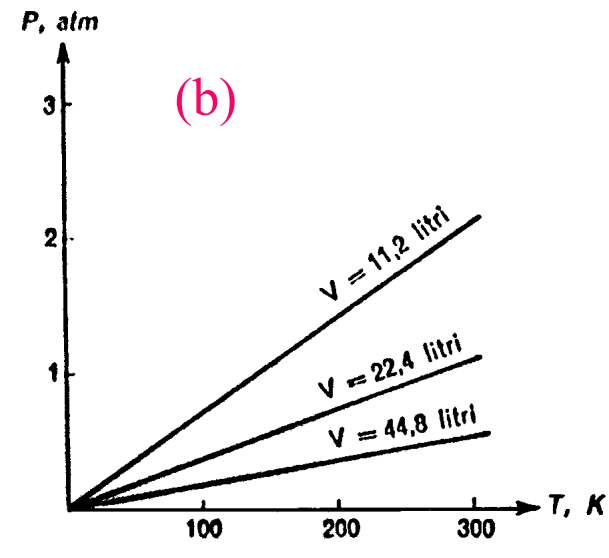
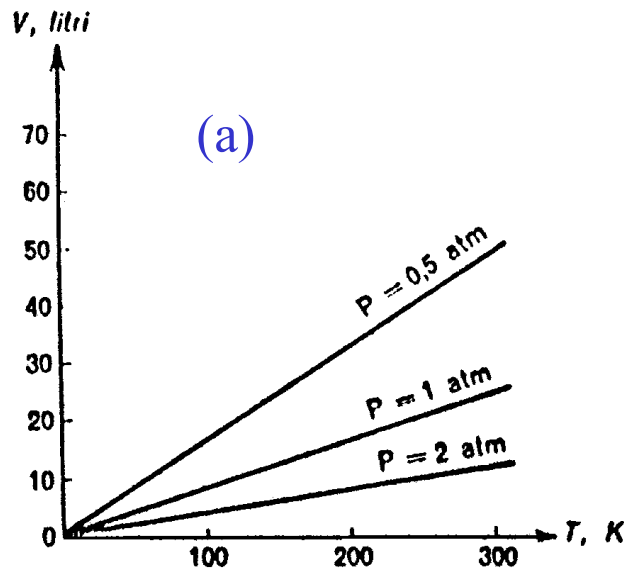
**Legge isocora di Charles**      **Trasformazione a V = cost**

Stato iniziale       $\longrightarrow$       Stato finale

$$V_i = nR \frac{T_i}{P_i} \quad \longrightarrow \quad V_i = V_f = \text{cost} \quad \longrightarrow \quad V_f = nR \frac{T_f}{P_f}$$
$$\frac{T_i}{P_i} = \frac{T_f}{P_f} = \frac{V}{nR} = \text{cost}$$



Famiglie di isoterme per un gas perfetto: **a)  $P=P(V)$**  ; **b)  $V = V(1/P)$**



Famiglie di isobare  **$V = V(T)$** , **(a)** e di isocore  **$P = P(T)$** , **(b)** per un gas perfetto

## I° Legge di Avogadro

Consideriamo due gas diversi (A e B) **nelle stesse condizioni di P e T** possiamo scrivere:

$$\frac{P_A V_A}{RT_A} = n_A$$

$$\frac{P_B V_B}{RT_B} = n_B$$

Essendo  $\left( \begin{array}{l} P_A = P_B \\ T_A = T_B \end{array} \right)$  abbiamo  $\text{cost} = \frac{P}{RT} = K'$

$$K' V_A = n_A \quad K' V_B = n_B$$

**Moli uguali di due gas diversi nelle stesse condizioni di P e T occupano lo stesso volume**

1 mol di qualsiasi gas a  $T = 0^\circ\text{C}$  (273.15 K) e alla pressione di  $P = 1 \text{ atm}$  occupa un volume di 22.41468 litri

## II° Legge di Avogadro

Consideriamo due gas diversi (A e B) **nelle stesse condizioni di V e T** possiamo scrivere:

$$\frac{P_A V_A}{RT_A} = n_A$$

$$\frac{P_B V_B}{RT_B} = n_B$$

Essendo  $\left( \begin{array}{l} V_A = V_B \\ T_A = T_B \end{array} \right)$  abbiamo  $\text{cost} = \frac{V}{RT} = K''$

$$K'' P_A = n_A \quad K'' P_B = n_B$$

**Moli uguali di due gas diversi nelle stesse condizioni di V e T esercitano la stessa pressione**



## Legge di Dalton

In un recipiente di volume  $V$  e alla temperatura  $T$  consideriamo una miscela di gas

Per il gas 1 abbiamo	$P_1 V = n_1 RT$
Per il gas 2 abbiamo	$P_2 V = n_2 RT$
.....	.....
Per il gas $m$ abbiamo	$P_m V = n_m RT$

$$N_{tot} = n_1 + n_2 + \dots + n_m = \frac{P_1 V}{RT} + \frac{P_2 V}{RT} + \dots + \frac{P_m V}{RT}$$

$$N_{tot} = (P_1 + P_2 + \dots + P_m) \frac{V}{RT}$$

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^m P_i$$

$$\frac{RT}{V} = \frac{P_{tot}}{N_{tot}}$$

Per un componente:  $P_i = n_i \frac{RT}{V}$

$$P_i = P_{tot} \frac{n_i}{N_{tot}}$$

Si definisce frazione molare di un componente  $x_i = \frac{n_i}{N_{tot}}$

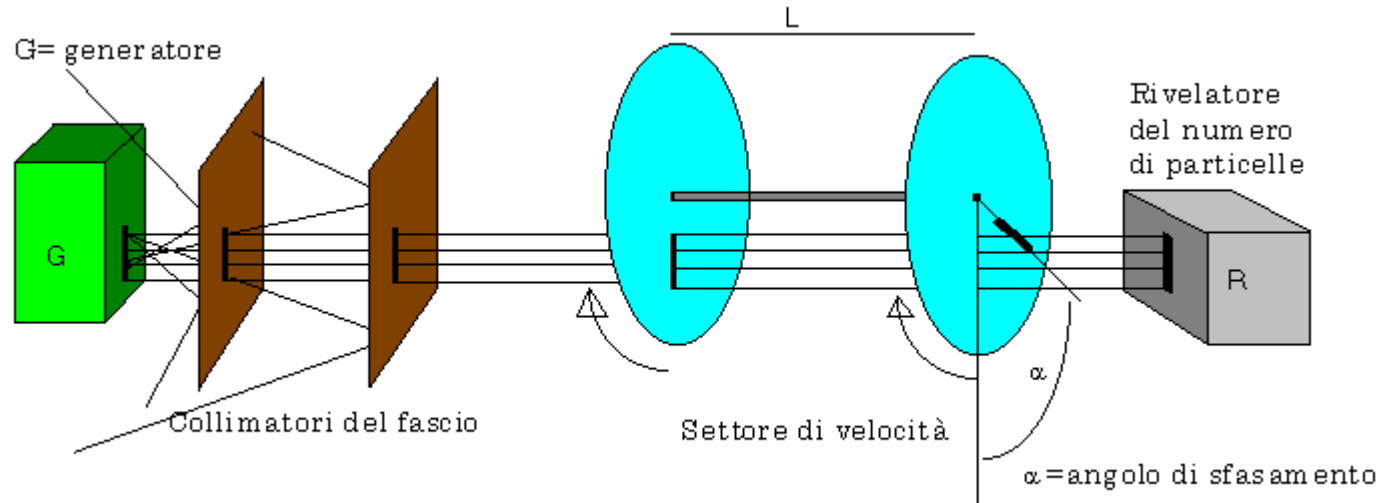
$$P_i = x_i P_{tot}$$

$$x_i = \frac{n_i}{N_{tot}} = \frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{V_i}{V_{tot}}$$

# Teoria cinetica dei gas

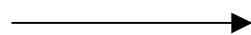
Si basa sulla considerazione che le particelle del gas si comportano come delle palline in movimento, tale movimento è regolato dalle leggi del caso, gli urti delle particelle tra di loro e sulle pareti sono elastici e istantanei.

## Misura della velocità delle particelle di un gas.



Conoscendo  $\alpha$  (angolo di sfasamento tra le due fessure),  $L$  (distanza fra i due dischi) e  $\nu$  (frequenza di rotazione) si può misurare, mediante il rivelatore  $R$ , il numero di particelle che hanno una velocità ( $v$ ) ben precisa.

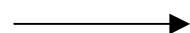
$$v = \frac{L}{t}$$



$$t = \frac{L}{v}$$

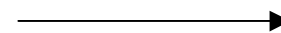
Tempo impiegato dalla particella per percorrere la distanza  $L$

$$(\nu 2\pi : 1 \text{ sec} = \alpha : t)$$



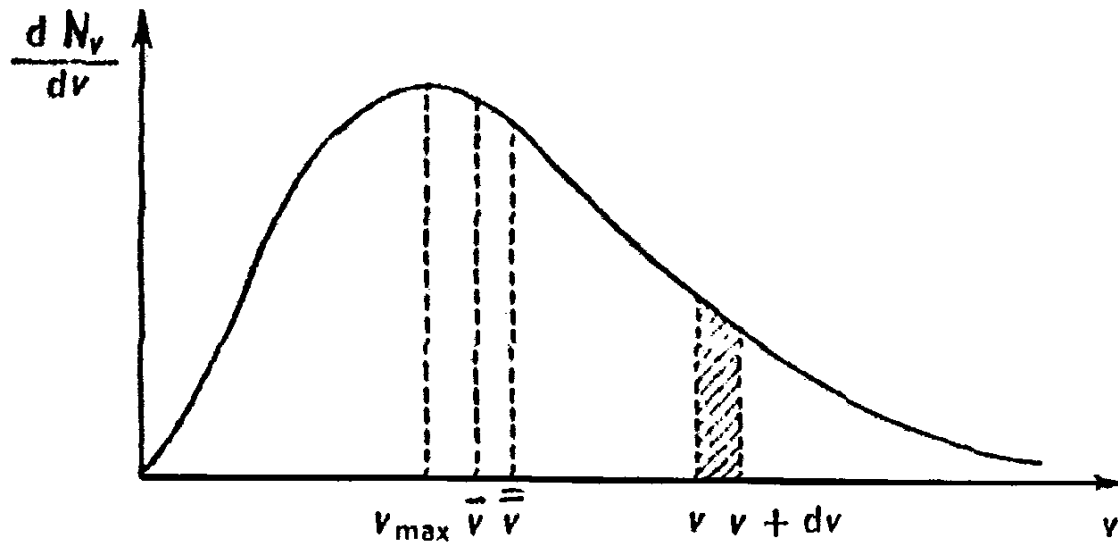
$$t = \frac{\alpha}{2\pi \nu}$$

$$\frac{L}{v} = \frac{\alpha}{2\pi \nu}$$



$$v = \frac{2\pi \nu L}{\alpha}$$

## Distribuzione di Maxwell della velocità



$$f(v) = \frac{dN_v}{dv}$$

$$f(v) = A v^2 * e^{-v^2}$$

Prodotto di una quadratica per un esponenziale con esponente negativo: per piccole velocità prevale il termine esponenziale rispetto al termine quadratico

Curva di distribuzione delle velocità molecolari secondo la legge di Maxwell.

$$dN_v = N 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} * e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} * V^2 dV$$

$$dN_v = N 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} * e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} * V^2 dV$$

$$[v]_{\text{corrisp. al max}} \quad \frac{df(v)}{dv} = 0 \quad \text{La velocità più probabile} \quad [v_{\text{più prob.}}] = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \left( \frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

La velocità media

$$[\bar{v}]_{\text{velocità media}} \quad \bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i}{N} \quad \bar{v} = \frac{1}{N} \int_{v=0}^{v=\infty} v dN_v$$

$$[\bar{v}] = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [v_{\text{più prob.}}] = 1.128 [v_{\text{più prob.}}]$$

La velocità quadratica media

$$[\bar{v}]_{\text{velocità quadratica media}} \quad \bar{v} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{N}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{1}{N} \int_{v=0}^{v=\infty} v^2 dN_v} \quad [\bar{v}] = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} * [\bar{v}] = \sqrt{\frac{3}{2}} * [v_{\text{più prob.}}] = 1.225 [v_{\text{più prob.}}]$$

## Energia cinetica media

$m$  = massa di una molecola

$M$  = massa molare

$N_A$  = numero di Avogadro

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

essendo

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

$$m = \frac{M}{N_A}$$

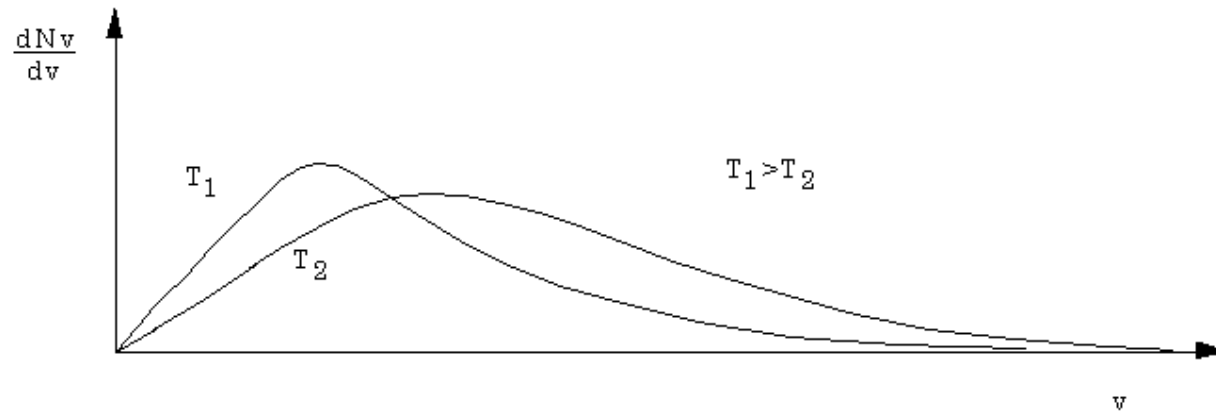
$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} \frac{M}{N_A} \frac{3RT}{M}$$

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ j K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.022 * 10^{23} \text{ mol}} = 1.38 * 10^{-23} \text{ j K}^{-1}$$

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} k T$$

## Principio dell'equiripartizione dell'energia



**Energia cinetica media di traslazione**

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T$$

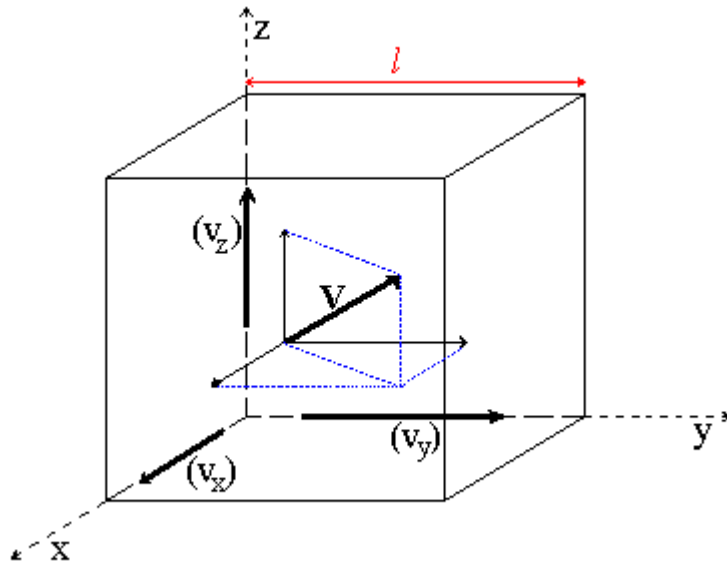
Il moto di traslazione può essere scomposto secondo i tre assi cartesiani  $x$ ,  $y$ ,  $z$

L'energia cinetica ad esso associata può essere espressa come somma di tre contributi

$$\overline{E_{\text{trasl}}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$$

Le tre direzioni  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sono del tutto equivalenti

$$\overline{E_{\text{trasl}}} = \frac{3}{2} k T \quad \text{da cui} \quad (\overline{E_{\text{trasl. } x}}) = (\overline{E_{\text{trasl. } y}}) = (\overline{E_{\text{trasl. } z}}) = \frac{1}{2} k T$$



Scomposizione del moto di traslazione di una molecola nelle tre componenti secondo gli assi  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Il numero di urti al secondo sulle due pareti è

$$n_{\text{urti/sec}} = \frac{v_x}{2l}$$

La variazione della quantità di moto  $\Delta(mv_x) = m \Delta v_x = m [v_x - (-v_x)] = 2mv_x = \text{Impulso}$

Il numero degli impulsi al sec è:  $2mv_x * \frac{v_x}{2l} = \frac{m v_x^2}{l}$

Considerando tutte le  $N$  molecole contenute nel cubo

$$\sum_{i=1}^N \frac{m (v_x^2)_i}{l}$$

$$F = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^N m (v_x^2)_i$$

$$P = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^N m (v_x^2)_i$$

**Derivazione dell'equazione di stato dei gas ideali  $PV=RT$  dalla teoria cinetica dei gas.**

**Riferiamoci, per fare questa dimostrazione, ad una mole di gas considerato ideale, che sia contenuto in un recipiente cubico di lato  $l$**

$$v_x = \frac{2l}{t}$$

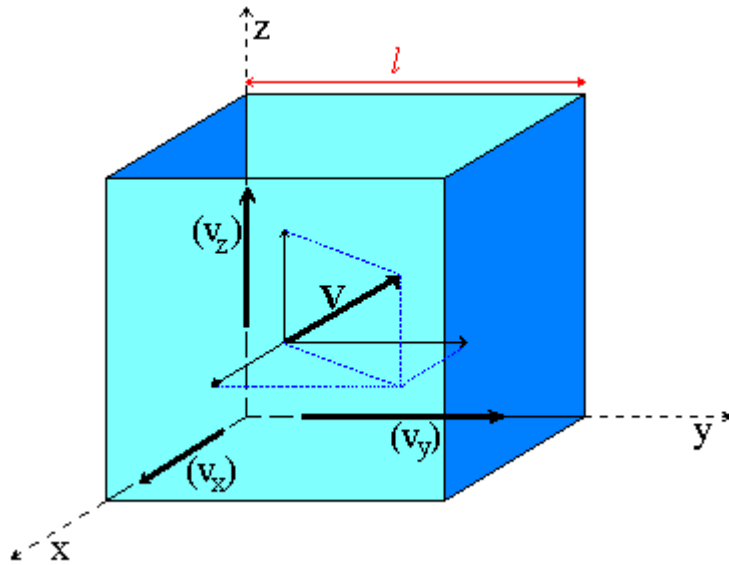
Il tempo tra due urti successivi sulla stessa parete è

$$t = \frac{2l}{v_x}$$

La frequenza degli urti è definita come:

$$v = \frac{1}{t}$$

L'impulso è anche uguale al prodotto della Forza che lo determina per il tempo in cui essa agisce.



$$P_{//} = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^N m (v_x^2)_i$$

$$P_{//} = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^N m (v_y^2)_i$$

$$P_{//} = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^N m (v_z^2)_i$$

L'effetto sulle sei pareti sarà:

$$3P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m [(v_x^2)_i + (v_y^2)_i + (v_z^2)_i]$$

$$PV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N m v_i^2$$

$$PV = \frac{1}{3} m N \overline{v^2}$$

$$PV = N k T$$

$$PV = RT$$

$$PV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N m N \frac{v_i^2}{N} \rightarrow \overline{v^2}$$

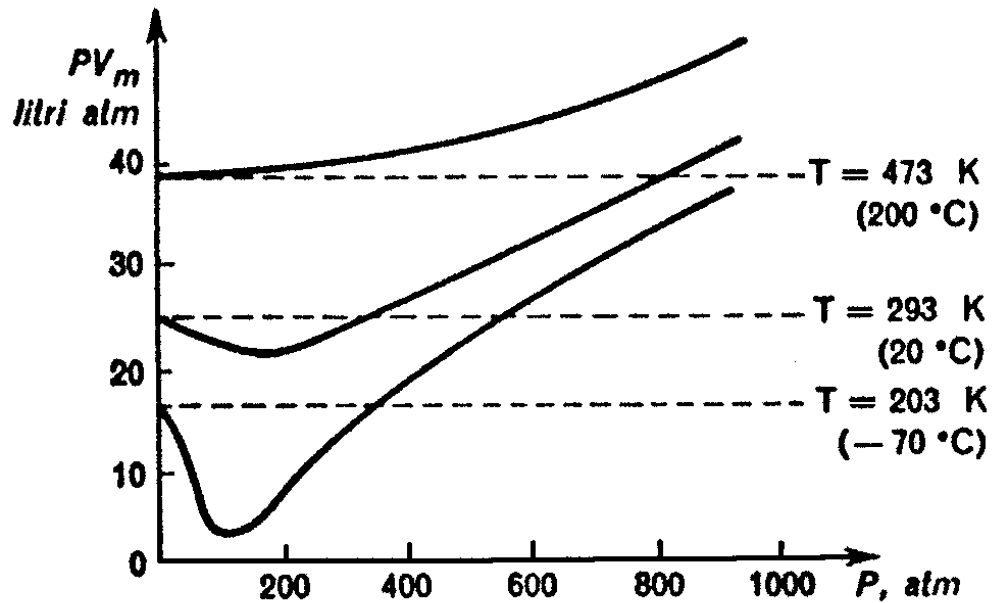
$$PV = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$



# Gas Reali



Equazione che descrive il comportamento reale dei gas (per 1 mole)

$$PV_m = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$$

$PV_m$  in funzione di  $P$  per il metano a diverse temperature

$A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$ ... sono coefficienti funzione della temperatura che variano da gas a gas

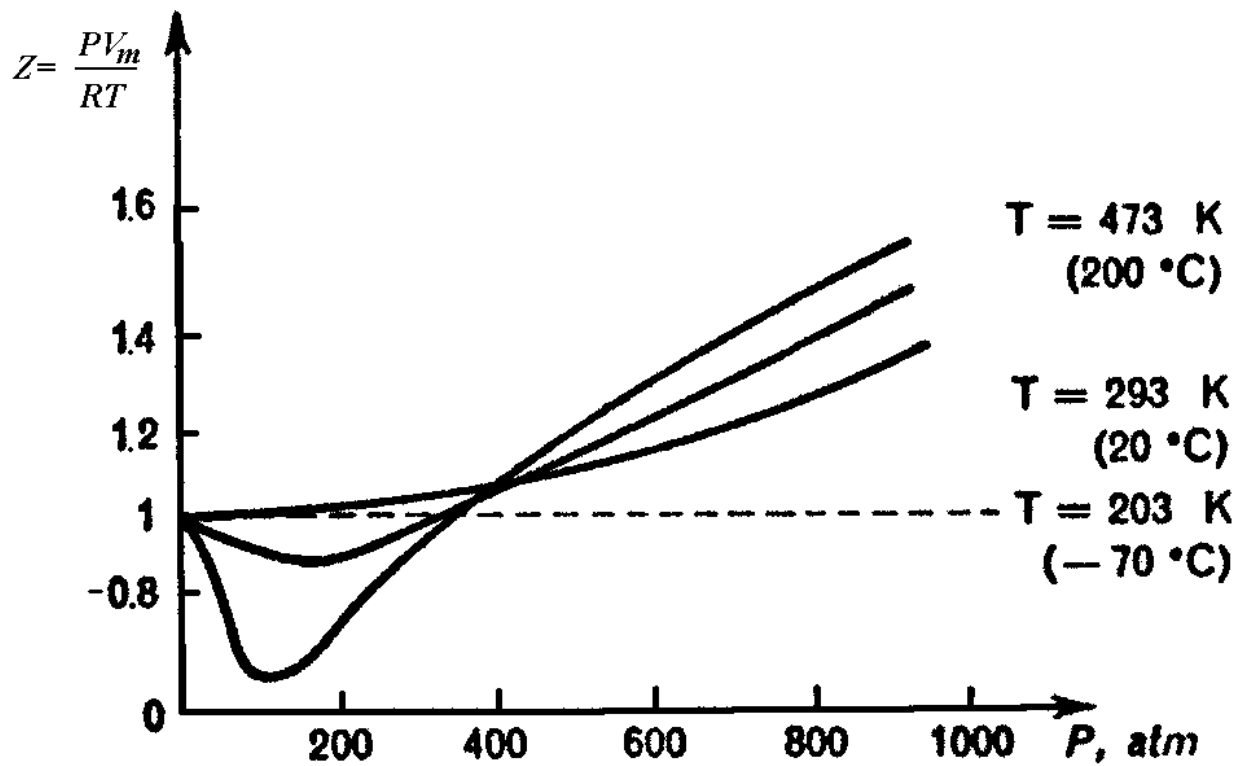
Equazione del viriale  $PV_m = A(T) \left( 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \right)$

$$B'(T) = \frac{B(T)}{A(T)} ; C'(T) = \frac{C(T)}{A(T)} ; \dots$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV_m = RT = A(T)$$

## Fattore di comprimibilità

$$Z = \left( 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \right)$$



## Equazione di Van der Waals

$$P_{\text{ideale}} V_{\text{ideale}} = RT \quad \text{per una mol di gas}$$

$P_{\text{ideale}}$  = Pressione che eserciterebbe se il gas avesse comportamento ideale

$$P_{\text{reale}} = P_{\text{ideale}} - \Delta P \quad \Rightarrow \quad P_{\text{ideale}} = P_{\text{reale}} + \Delta P$$

$V_{\text{ideale}}$  = Volume che avrebbe a disposizione il gas reale se fosse ideale

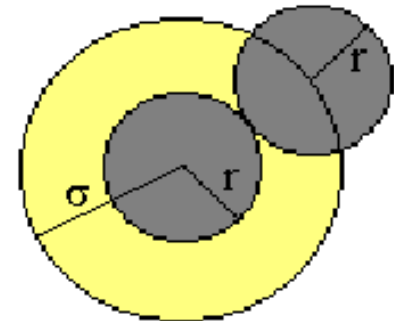
$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{geometrico}} - \Delta V$$

$$(P_{\text{reale}} + \Delta P)(V_{\text{geometrico}} - \Delta V) = RT$$

$$\Delta P = \text{cost} \cdot \rho^2 = \frac{a}{V_{\text{geo}}^2} \quad (\rho = \text{densità del gas ed } a = \text{cost. caratteristica del gas})$$

Ingombro del gas: consideriamo due palline a contatto

$$\frac{4}{3} \pi \sigma^3 = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \frac{4}{3} \pi r^3 = 8 V_{\text{molecola}}$$



Questo è il volume di ingombro per due molecole, per una sarà  $4V_{\text{molecola}}$

$$\Delta V = 4NV_{\text{molecola}} = b \quad (\text{covolume})$$

$$\left( P_{\text{reale}} + \frac{a}{V_{\text{geom}}^2} \right) (V_{\text{geom}} - b) = RT$$

$$\left( P_{reale} + \frac{a}{V_{geom}^2} \right) (V_{geom} - b) = RT$$

$$a = atm \ l^2 \ mol^{-2}$$

$$b = l \ mol^{-1}$$

$$PV_m - Pb + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT$$

$$PV_m = RT + Pb - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{a}{RTV_m} + \frac{ab}{RTV_m^2} \right)$$

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{a(P)}{RT(P)V_m} + \frac{(P^2)ab}{RT(P^2)V_m^2} \right)$$

Essendo  $PV_m \cong RT$

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{aP}{(RT)^2} + \frac{abP^2}{(RT)^3} \right)$$

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{(RT)} \right) P + \frac{ab}{(RT)^3} P^2 \right)$$

**Equazione del viriale**

$$\left( P_{reale} + \frac{a n^2}{V_{geom}^2} \right) (V_{geom} - n b) = nRT$$

**Equazione di Van der Waals  
per n moli di gas**

*Costanti dell'equazione di Van der Waals per alcune specie gaseose.*

Specie gasosa	$a$ ( $\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ )	$b$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Specie gasosa	$a$ ( $\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ )	$b$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
He	0,034	0,024	N <sub>2</sub> O	3,8	0,044
H <sub>2</sub>	0,25	0,027	NH <sub>3</sub>	4,1	0,036
NO	1,34	0,028	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,4	0,056
Ar	1,35	0,032	H <sub>2</sub> S	4,4	0,043
N <sub>2</sub>	1,39	0,039	HBr	4,5	0,044
O <sub>2</sub>	1,36	0,032	NO <sub>2</sub>	5,3	0,044
CO	1,49	0,040	H <sub>2</sub> O	5,46	0,030
CH <sub>4</sub>	2,25	0,043	Cl <sub>2</sub>	6,49	0,056
CO <sub>2</sub>	3,60	0,043	SO <sub>2</sub>	6,7	0,056
HCl	3,80	0,041	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,0	0,115

