

Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



Leggi dei gas

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail laura.orian@unipd.it



Leggi dei gas

Le leggi dei gas, e l'equazione di base che le riassume, costituiscono naturalmente una descrizione approssimata dei comportamenti dei sistemi gassosi reali, che tendono al comportamento ideale a basse pressioni e temperature sufficientemente elevate.

In condizioni standard l'aria si comporta come una miscela di gas perfetti, con modeste deviazioni.

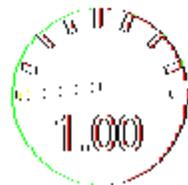
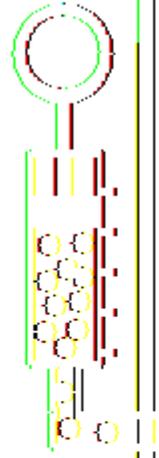
Legge di Boyle (1672)



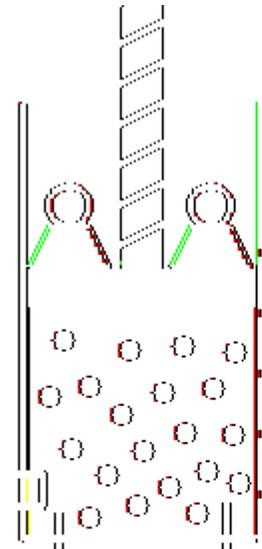
A temperatura costante, il prodotto della pressione esercitata da un volume dato di gas di massa fissata, è costante

$$PV = \text{cost} \quad T \text{ cost}$$

Mass



Press.



Vol.



Temp.

Proton: Mass & Temp.

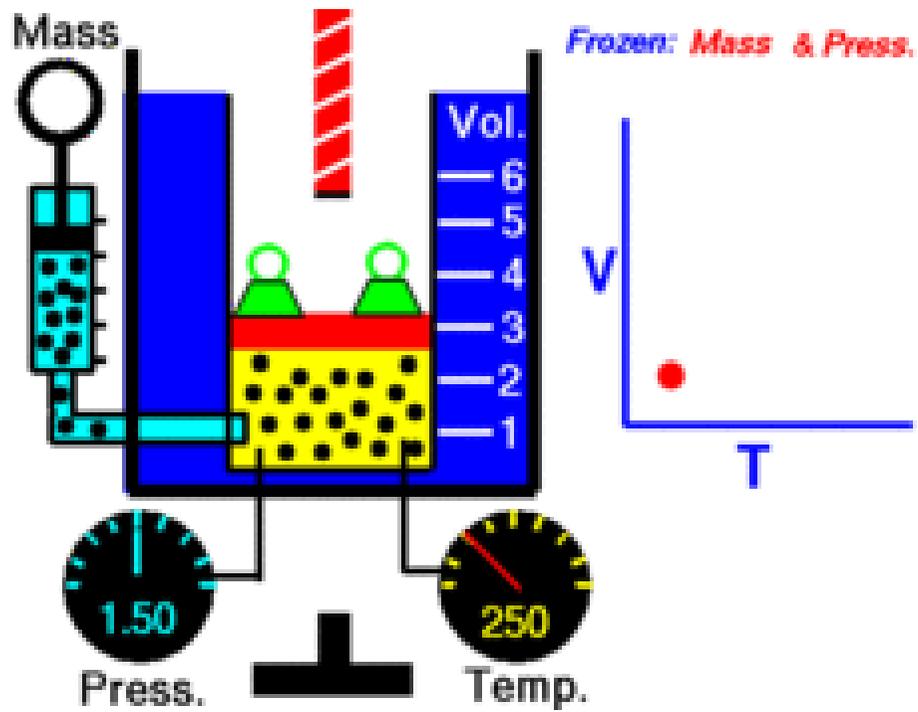
V

P

Legge di Charles (1787) / Gay-Lussac (1808)



A pressione costante il volume di un gas di massa fissata varia linearmente con la temperatura (legge isobara).



Seconda legge di Gay Lussac

A volume costante la pressione di un gas di massa fissata varia linearmente con la temperatura (**legge isocora**).

Principio di Avogadro

Volumi uguali di gas, **a pressione e temperatura costanti**, contengono ugual numero di molecole;

Il volume di un gas a temperatura e pressione costanti è proporzionale al numero di moli.



Equazione di stato dei gas perfetti

L'equazione di stato dei gas perfetti lega P, V, T e numero di moli:

$$PV = nRT \Rightarrow P \frac{V}{n} = RT \Rightarrow PV_m = RT$$

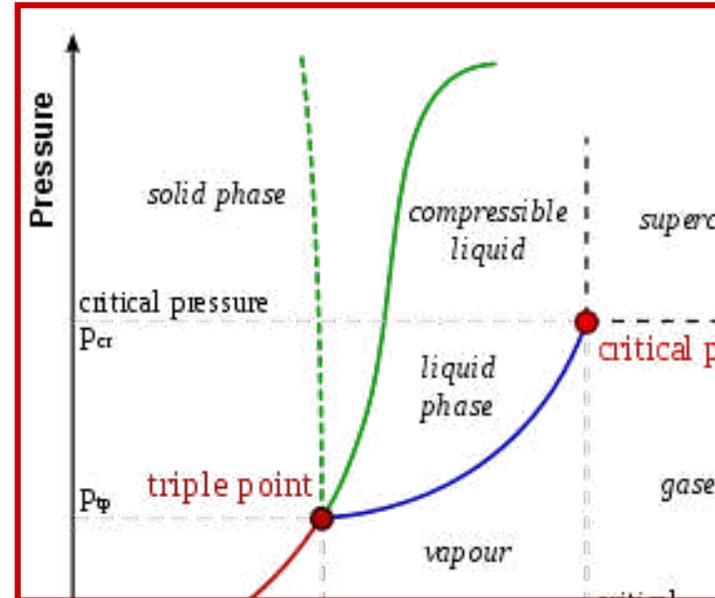
Valore numerico di R	unità di misura
8.31447	J K ⁻¹ mol ⁻¹
8.20574×10^{-2}	L atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8.31447×10^{-2}	L bar K ⁻¹ mol ⁻¹
8.31447	Pa m ³ K ⁻¹ mol ⁻¹
62.364	L Torr K ⁻¹ mol ⁻¹
1.98721	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

Il punto critico

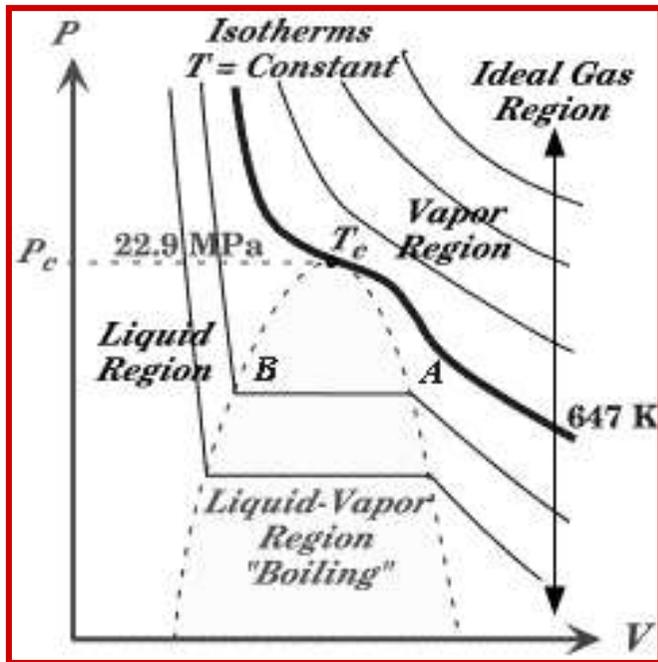
$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$

Fattore di comprimibilità

Per un gas perfetto Z vale 1;
per un gas reale è indice della
deviazione dall'idealità.



In prossimità del punto critico le proprietà della fase liquida e gassosa diventano sempre più simili fino a diventare al punto critico un'unica fase, un fluido supercritico.



I

Il punto critico coincide con il flesso dell'isoterma critica, punto in cui si annullano le derivate prima e seconda di P rispetto a V.

Substance ^{[3][4]}	Critical temperature [K]	Critical pressure [kPa]
Argon	-122.4 °C (150.7 K)	48.1 atm (4,870 kPa)
Ammonia ^[5]	132.4 °C (405.5 K)	111.3 atm (11,280 kPa)
Bromine	310.8 °C (584.0 K)	102 atm (10,300 kPa)
Caesium	1,664.85 °C (1,938.00 K)	94 atm (9,500 kPa)
Chlorine	143.8 °C (417.0 K)	76.0 atm (7,700 kPa)
Ethanol	241 °C	62.18 atm (63 bar, 6,300 kPa)
Fluorine	-128.85 °C (144.30 K)	51.5 atm (5,220 kPa)
Helium	-267.96 °C (5.19 K)	2.24 atm (227 kPa)
Hydrogen	-239.95 °C (33.20 K)	12.8 atm (1,300 kPa)
Krypton	-63.8 °C (209.3 K)	54.3 atm (5,500 kPa)
CH ₄	-82.3 °C (190.8 K)	45.79 atm (4,640 kPa)
Neon	-228.75 °C (44.40 K)	27.2 atm (2,760 kPa)
Nitrogen	-146.9 °C (126.2 K)	33.5 atm (3,390 kPa)
Oxygen	-118.6 °C (154.5 K)	49.8 atm (5,050 kPa)
CO ₂	31.04 °C (304.19 K)	72.8 atm (7,380 kPa)
N ₂ O	36.4 °C (309.5 K)	71.5 atm (7,240 kPa)
H ₂ SO ₄	654 °C (927 K)	45.4 atm (4,600 kPa)
Xenon	16.6 °C (289.8 K)	57.6 atm (5,840 kPa)
Lithium	2,950 °C (3,220 K)	652 atm (66,100 kPa)
Mercury	1,476.9 °C (1,750.1 K)	1,720 atm (174,000 kPa)
Sulfur	1,040.85 °C (1,314.00 K)	207 atm (21,000 kPa)
Iron	8,227 °C (8,500 K)	
Gold	6,977 °C (7,250 K)	5,000 atm (510,000 kPa)
Aluminium	7,577 °C (7,850 K)	
Water ^{[6][7]}	373.946 °C (647.096 K)	217.7 atm (22,060 kPa)

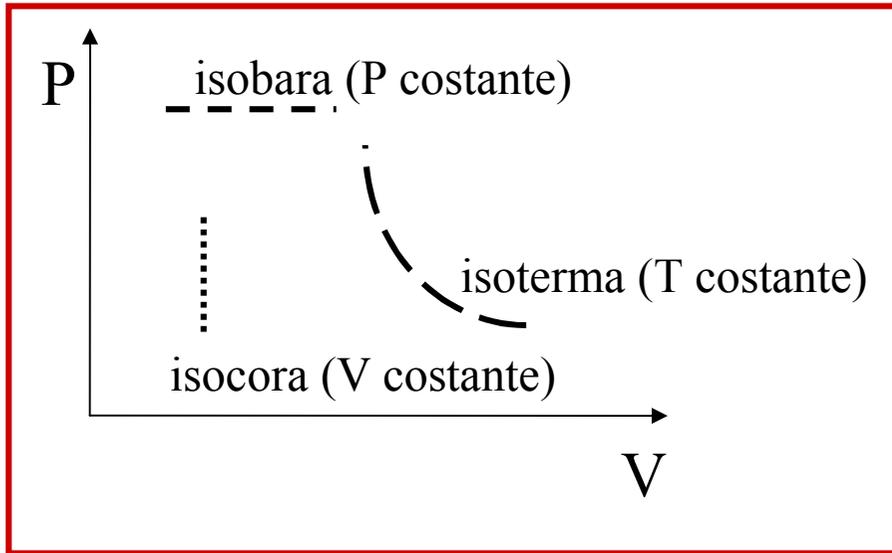
Equazione di van der Waals

A bassa T e alta P le interazioni fra le molecole di gas diventano non trascurabili e il comportamento del gas devia dall'idealità.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

? Sapreste definire temperatura, pressione e volume critico di un gas di van der Waals?

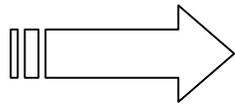
Diagrammi P-V



Per passare da uno stato (P_1, V_1, T_1) ad un altro (P_2, V_2, T_2) si possono utilizzare percorsi diversi.

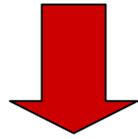


Ricavare l'equazione di stato dei gas perfetti



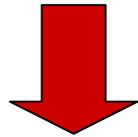
Consideriamo due stati di un gas (P_0, V_0, T_0) e (P, V, T) ed immaginiamo di portare il gas dallo stato iniziale a quello finale attraverso due trasformazioni successive.

$$P_0 V_0 T_0$$



ISOTERMA

$$P V^* T_0$$



ISOBARA

$$P V T$$

$$PV^* = P_0 V_0$$

combinata con

$$V^*/T_0 = V/T$$



$$V^* = P_0 V_0 / P, \text{ allora} \\ P_0 V_0 / T_0 = PV / T = \text{cost}$$

Alcune proprietà dipendono dalle dimensioni del sistema (per es. V). In questi casi si parla anche di proprietà molari

Condizioni standard

$$\bar{V} (V_m) = \frac{V}{n}$$

pressione	1 bar
temperatura	273.15 K = 0° C

 $V_m = 22.710 \text{ l mol}^{-1} *$

Condizioni ambiente

pressione	1 bar
temperatura	298.15 K = 25° C

 $V_m = 24.790 \text{ l mol}^{-1}$

* Il volume molare di un gas pari a $22.414 \text{ l mol}^{-1}$ si riferisce alla precedente convenzione sullo stato standard che veniva identificata a 273.15 K e 1 atm.

Frazione molare

miscela di gas: n_a moli di A, n_b moli di B, n_c moli di C

moli totali $n_{\text{tot}} = n_a + n_b + n_c$

$$x_a = \frac{n_a}{n_{\text{tot}}}; \quad x_b = \frac{n_b}{n_{\text{tot}}}; \quad x_c = \frac{n_c}{n_{\text{tot}}}$$

$$x_a + x_b + x_c = 1$$

Legge di Dalton

La pressione esercitata da una miscela di gas perfetti è la somma delle pressioni esercitate dai singoli gas che occupino lo stesso volume individualmente (pressioni parziali).



Un volume di 22.4 l contiene inizialmente 2.0 mol di H₂ e 1.0 mol di N₂ a T=273.15 K. Avviene la reazione completa:



Calcolare le pressioni parziali e totali della miscela finale.



	N ₂	H ₂	NH ₃	Totale
Quantità iniziali	n	n'	0	n+n'
Quantità finali	n-1/3n'	0	2/3n'	n+1/3n'
	0.33mol	0	1.33mol	1.66mol
Frazioni molari	0.20	0	0.80	1.00

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.66 \text{ mol} \times 0.08211 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{22.41} = 1.66 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = \chi(\text{H}_2)P = 0$$

$$p(\text{N}_2) = \chi(\text{N}_2)P = 0.20 \times 1.66 \text{ atm} = 0.33 \text{ atm}$$

$$p(\text{NH}_3) = \chi(\text{NH}_3)P = 0.80 \times 1.66 \text{ atm} = 1.33 \text{ atm}$$



Una miscela di gas consiste di 320 mg di CH_4 , 175 mg di Ar e 225 mg di Ne. La pressione parziale del Ne a 300 K è 66.5 Torr. Calcolare il volume e la pressione totale della miscela.

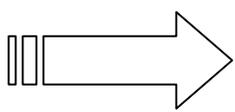
$$\Rightarrow n_{\text{CH}_4} = 0.320 / (12 + 4) = 0.02 \text{ mol}; n_{\text{Ar}} = 0.175 / 39.95 = 0.0044 \text{ mol}$$
$$n_{\text{Ne}} = 0.225 / 20.18 = 0.011 \text{ mol}$$

$$P_{\text{Ne}} V = n_{\text{Ne}} RT \quad V = (0.011 \times 8.31 \times 300) / (66.5 * 101325 / 760) =$$
$$= 0.0031 \text{ m}^3 (= 3.1 \text{ l})$$

$$P = (n_{\text{Ne}} + n_{\text{Ar}} + n_{\text{CH}_4}) RT / V = [(0.011 + 0.0044 + 0.02) \times 8.31 \times 300] / 0.0031 =$$
$$= 28264 \text{ Pa} = 0.279 \text{ atm}$$



Un pneumatico di automobile viene gonfiato ad una pressione di 1.63 atm in una giornata invernale alla temperatura di -5°C . Che pressione raggiungerà in una giornata della successiva estate alla temperatura di 35°C ? Quali complicazioni potrebbero esserci?



$$P_f = \frac{T_f}{T_i} P_i$$

$$P_i = 1.63 \text{ atm}$$

$$T_i = 268 \text{ K} \quad T_f = 308 \text{ K}$$

$$P_f = \frac{308}{268} \times 1.63 \text{ atm} = 1.85 \text{ atm}$$

Perciò

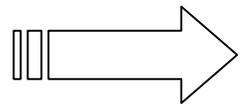
$$P = 1.85 - 1.63 = 0.22 \text{ atm}$$

Complicazioni sono:

- variazioni di volume del pneumatico
- variazioni della rigidità del materiale
- cadute di pressione dovute a perdite



Immaginiamo di avere un palloncino sferico di 3.0 m di raggio
(a) quanto H_2 serve per gonfiarlo alla pressione di 1.0 atm a 25 °C sul livello del mare? (b) che massa può sollevare il palloncino sul livello del mare (densità dell'aria 1.22 Kg m^{-3})
(c) sarebbe più conveniente usare He?



$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0 \text{ atm} \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times 3.0^3\right) \times 10^3 \text{ dm}^3}{8.206 \times 10^{-2} \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 4.62 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$m_{H_2} = n \times 2.002 = 9.33 \times 10^3 \text{ g}$$

Massa d'aria spostata

$$\left(\frac{4}{3} \times \pi \times 3.0^3\right) m^3 \times 1.22 \text{ Kg } m^{-3} = 1.38 \times 10^2 \text{ Kg}$$

Peso sollevabile

$$138 \text{ Kg} - 9.33 \text{ Kg} = 129 \text{ Kg}$$

Se usassimo elio

$$m_{He} = n \times 4.00 = 18 \text{ Kg}$$