

Teoria Cinetica dei Gas

Assunzioni della teoria cinetica dei gas

- Le molecole si muovono velocemente in linea retta
- Le molecole non si attraggono o respingono
- Il volume occupato dalle molecole e' trascurabile rispetto al volume occupato dal gas.
- Le molecole sono in costante moto casuale. Urtano elasticamente le pareti del recipiente o le altre molecole
- La Pressione e' dovuta agli urti delle molecole sulle pareti del contenitore

Per 1 mole di gas a STP,

- **$P = 1 \text{ atm}$,**
- **$V = 22.414 \text{ L}$,**
- **$T = 273.15 \text{ K}$, ed**
- **$n = 1 \text{ mole}$.**

Sostituendo questi valori nell'equazione dei gas si ottiene

$$\mathbf{R = 0.082057 \text{ atm L/mole K}}$$

Un gas ideale è un gas che obbedisce esattamente a tutte le affermazioni della teoria cinetica molecolare ed obbedisce esattamente alla legge dei gas ideali.

I gas reali non sono gas ideali; cioè i gas reali non obbediscono esattamente all'equazione dei gas ideali. Tuttavia, per i gas reali in condizioni ordinarie di temperatura e pressione, le deviazioni dal comportamento del gas ideale sono piccole, e la legge dei gas ideali (così come le altre leggi discusse in questo capitolo) danno informazioni accurate sul comportamento del gas.

E' solo a basse temperature e/o alte pressioni (vicino alle condizioni di liquefazione) che il comportamento ideale del gas non è più valido.

A basse temperature, a causa del moto più lento delle molecole, le forze attrattive fra le molecole cominciano a diventare importanti. Ad alte pressioni, dove le molecole sono forzate a stare molto più vicine, le forze attrattive di nuovo causano deviazioni dal comportamento previsto dalla legge dei gas ideali.

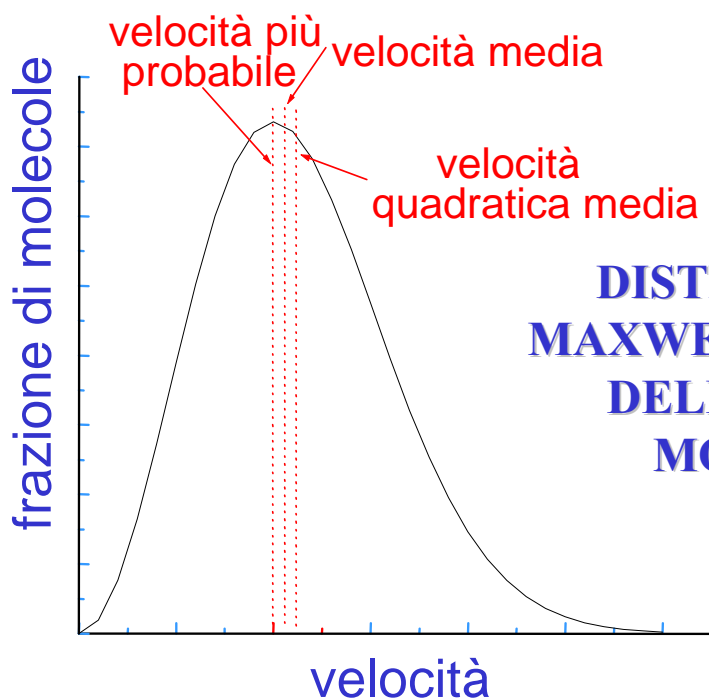
$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2$$

energia cinetica di una molecola = $\frac{1}{2}mv^2$

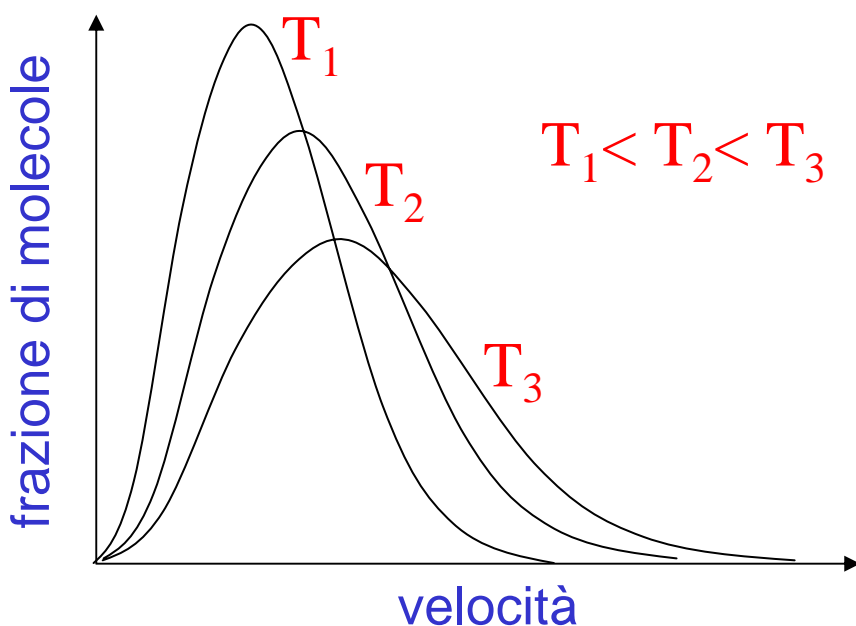
energia cinetica di una mole = $N \frac{1}{2}mv^2$

energia cinetica di n moli = $nN \frac{1}{2}mv^2$

$$PV = nRT = \text{energia cinetica totale delle molecole}$$



**DISTRIBUZIONE DI
MAXWELL-BOLTZMANN
DELLE VELOCITÀ
MOLECOLARI**



Massa molare, densità e legge dei gas ideali

La legge dei gas ideali può servire a determinare la massa, la massa molare, o la densità di un gas.

Questi calcoli si effettuano usando forme modificate dell'equazione dei gas ideali.

Il numero di moli di qualsiasi sostanza è uguale alla massa (m) della sostanza in grammi diviso la massa molare della sostanza (MM)

$$n = \frac{m}{MM}$$

$$PV = \frac{m}{MM} \cdot RT$$

La densità, d, di un gas ha unità di massa (grammi) per unità di volume (litri).

$$d = \frac{m}{V}$$

Dalla precedente equazione si ottiene la densità di un gas

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot MM}{RT}$$

Legge di Dalton delle pressioni parziali

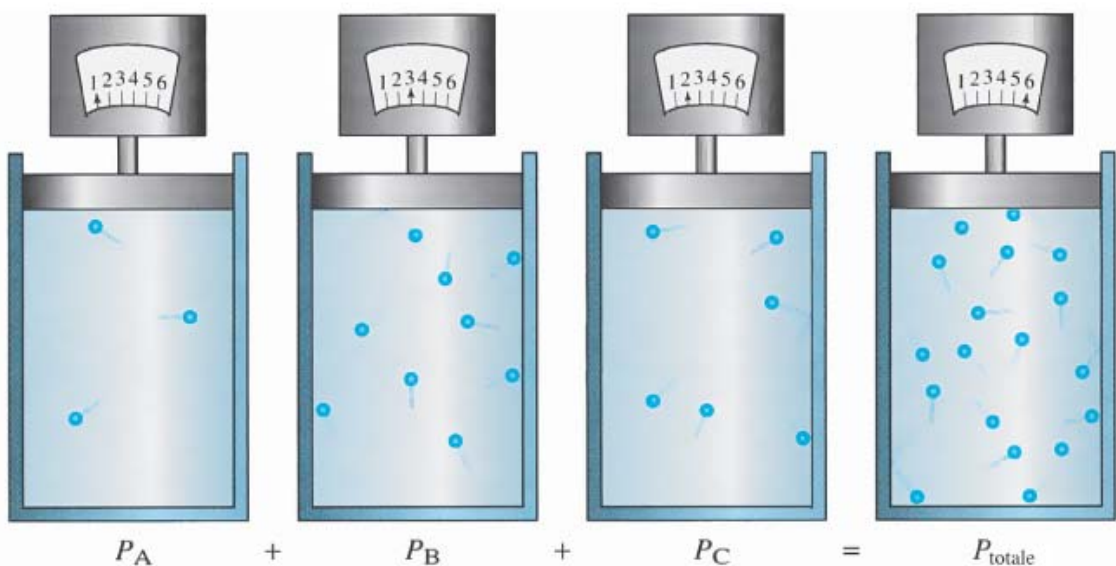
In una miscela di gas che non reagiscono fra di loro, ogni tipo diverso di molecola si muove nel recipiente come se le altre specie non esistessero.

Questo comportamento è possibile grazie al fatto che le attrazioni fra le molecole nello stato gassoso sono trascurabili alla maggior parte delle temperature e pressioni e poiché il gas ideale è da considerarsi essenzialmente spazio vuoto.

Ogni gas della miscela occupa l'intero volume del recipiente, cioè si distribuisce uniformemente in tutto il recipiente.

Le molecole di ogni specie gassosa colpiscono le pareti del recipiente con la stessa frequenza e con la stessa energia come se fossero le sole presenti nel recipiente.

Conseguentemente la pressione esercitata da un gas di una miscela è la stessa che il gas eserciterebbe se fosse da solo nello stesso recipiente alle stesse condizioni.



John Dalton nel 1803 pubblicò un lavoro riassuntivo di questo comportamento, che ora è noto come **legge di Dalton delle pressioni parziali**:

La pressione totale esercitata da una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali dei gas individuali.

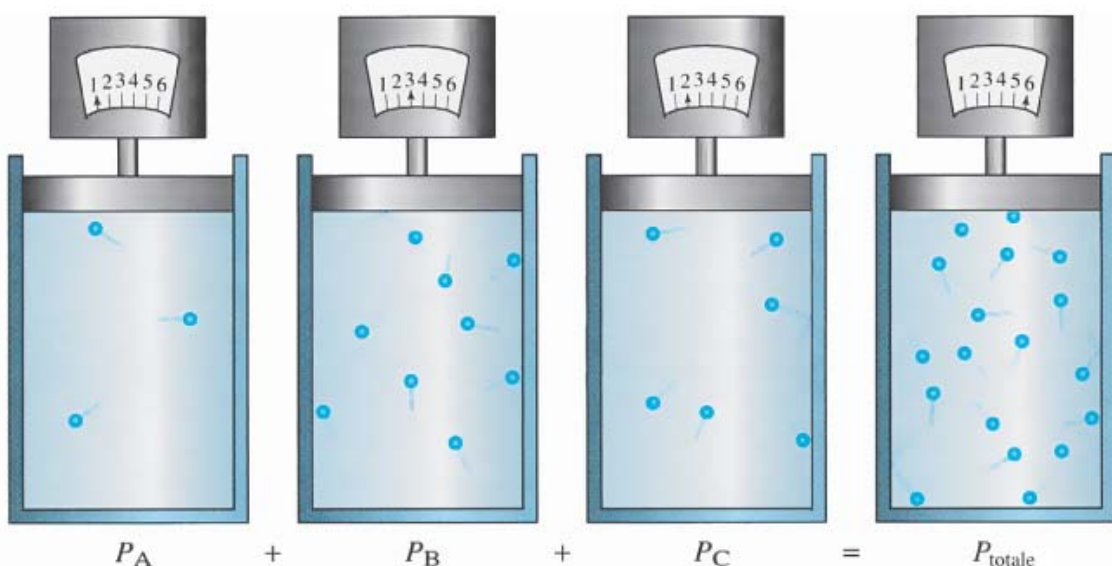
Un nuovo termine, **pressione parziale**, viene utilizzato nella legge di Dalton.

*Una **pressione parziale** è la pressione che un gas in una miscela eserciterebbe se fosse l'unico gas presente nelle stesse condizioni.*

Matematicamente, la legge di Dalton stabilisce che

$$P_T = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

dove P_T è la pressione totale della miscela gassosa e p_1 , p_2 , p_3 e così via sono le pressioni parziali dei singoli componenti gassosi della miscela.



La validità della legge di Dalton sulle pressioni parziali è facilmente dimostrata usando la legge dei gas ideali. Per una miscela di tre gas (A, B, e C) la pressione totale è data dall'espressione

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

Il numero totale di moli presenti è la somma delle moli di A, B, e C; cioè

$$n_{\text{totale}} = n_A + n_B + n_C$$

Sostituendo questa equazione nella precedente abbiamo

$$P_{\text{totale}} = (n_A + n_B + n_C) RT/V$$

Eseguendo le moltiplicazioni a destra dell'espressione abbiamo

$$P_{\text{totale}} = n_A RT/V + n_B RT/V + n_C RT/V$$

I tre termini individuali sulla destra dell'equazione sono, rispettivamente la pressione parziale di A, B, e C.

$$P_{\text{totale}} = p_A + p_B + p_C + \dots + p_N$$

$$p_A = n_A \frac{RT}{V} \quad p_B = n_B \frac{RT}{V} \quad p_C = n_C \frac{RT}{V}$$

$$\frac{p_A}{P_{\text{totale}}} = \frac{\frac{n_A RT}{V}}{\frac{n_A RT + n_B RT + n_C RT}{V}} = \frac{n_A \cancel{\frac{RT}{V}}}{(n_A + n_B + n_C) \cancel{\frac{RT}{V}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} = X_A$$

Da cui:

$$\frac{p_A}{P_{\text{totale}}} = X_A \quad \frac{p_B}{P_{\text{totale}}} = X_B \quad \frac{p_C}{P_{\text{totale}}} = X_C$$

*Una **frazione molare** è una quantità adimensionale che da il rapporto fra il numero di moli di un componente in una miscela ed il numero di moli di tutti i componenti presenti.*

Usando le frazioni molari e la pressione totale, possiamo calcolare le pressioni parziali dei singoli componenti di una miscela gassosa.

La pressione parziale di un gas in una miscela è uguale alla sua frazione molare moltiplicata per la pressione totale

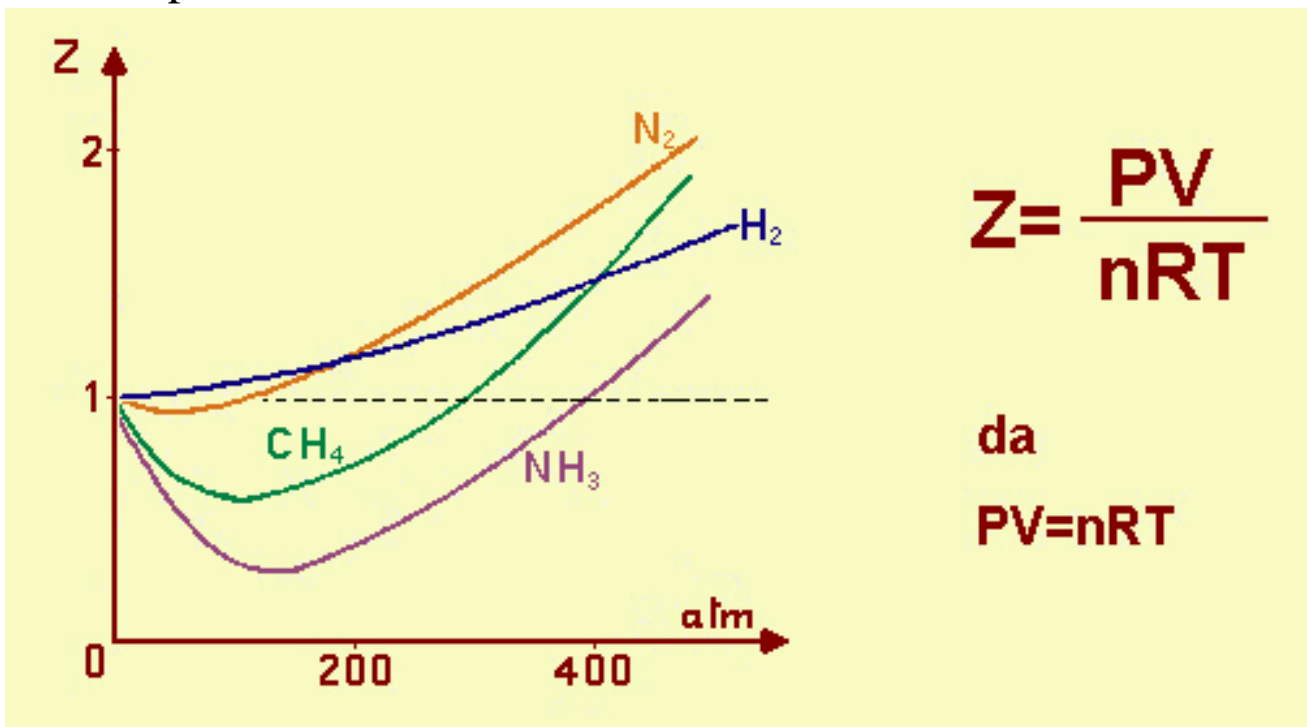
$$p_A = X_A \cdot P_{\text{totale}} \quad p_B = X_B \cdot P_{\text{totale}} \quad p_C = X_C \cdot P_{\text{totale}}$$

La somma di tutte le frazioni molari deve essere sempre uno

La **legge generale dei gas** si applica correttamente solo al **gas ideale o perfetto**, costituito di particelle tutte uguali, con la stessa massa e con volume nullo (puntiformi): è un modello che è stato costruito per razionalizzare il comportamento dei gas.

Un **gas reale** è invece caratterizzato da particelle con un volume definito; se si vuole perciò applicare la legge dei gas a gas reali è necessario introdurre delle correzioni

Di un gas reale, per esempio, si può esaminare il fattore di comprimibilità **Z**:



$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

da

$$PV = nRT$$

Per il gas perfetto $Z=1$ (infatti, dalla legge generale del gas perfetto, il rapporto tra PV e nRT è eguale ad 1).

Tutti i gas reali si comportano in modo anomalo, ma tendono all'ideale quando P tende a 0 e quando la loro T è alta.

E' perciò tener conto del volume delle molecole (detto covolume) e delle interazioni che esistono fra loro: occorre perciò fare delle correzioni della equazione di stato del gas perfetto o ideale.

Il **modello strutturale dei gas reali** tiene conto che, se si raffredda un gas reale a una T sufficientemente bassa, esso condensa (il gas ideale no), diventando liquido o solido; a $T = 0$ K il solido avrà un **volume b** : perciò il **volume totale a disposizione del gas** non è V , ma **$(V - b)$** in cui b è il volume molare del gas a 0 K.

Inoltre, nel gas reale, il moto delle particelle non è uniforme: esistono **attrazioni e repulsioni**, soprattutto quando le particelle sono vicine (prima e dopo un urto).

Ciò porta a una **diminuzione della P** rispetto all'ideale:

$$P_{ideale} = P_{reale} + a \frac{n^2}{V^2}$$

in cui il termine a/V^2 è chiamato **P interna, o di coesione** ed è un fattore legato alle forze di interazione intermolecolari.

L'**equazione per i gas reali**, detta di **Van der Waals** diventa perciò:

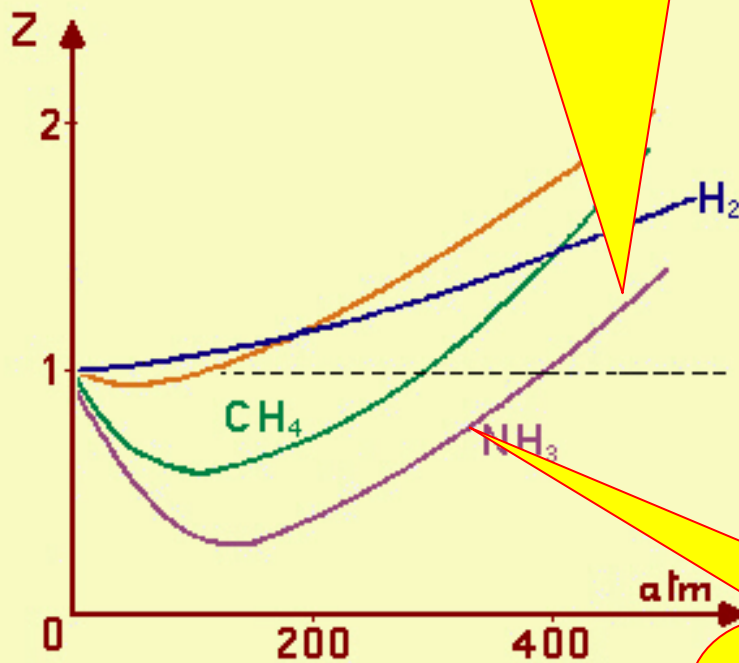
$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - n b) = nRT$$

il fattore n dipende dal fatto che bisogna tenere conto del numero delle particelle (notare che n/V rappresenta la concentrazione).

A seconda che predomini l'effetto del volume (con effetto $+\Delta P$) o quello delle forze di coesione (con effetto $-\Delta P$) la P di un gas reale sarà maggiore o minore di quella del gas ideale.

Ad alta T gli effetti della coesione sono minori (poiché predomina l'energia cinetica delle particelle), mentre ad alta P il volume a disposizione per il moto diminuisce molto (parte di esso è infatti occupato dal covolume b delle particelle, che possiamo trascurare solo a bassa pressione).

Nella parte
sopra a $Z=1$
prevalgono le
forze repulsive



$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

da

$$PV = nRT$$

Nella parte
sotto a $Z=1$
prevalgono le
forze
attrattive