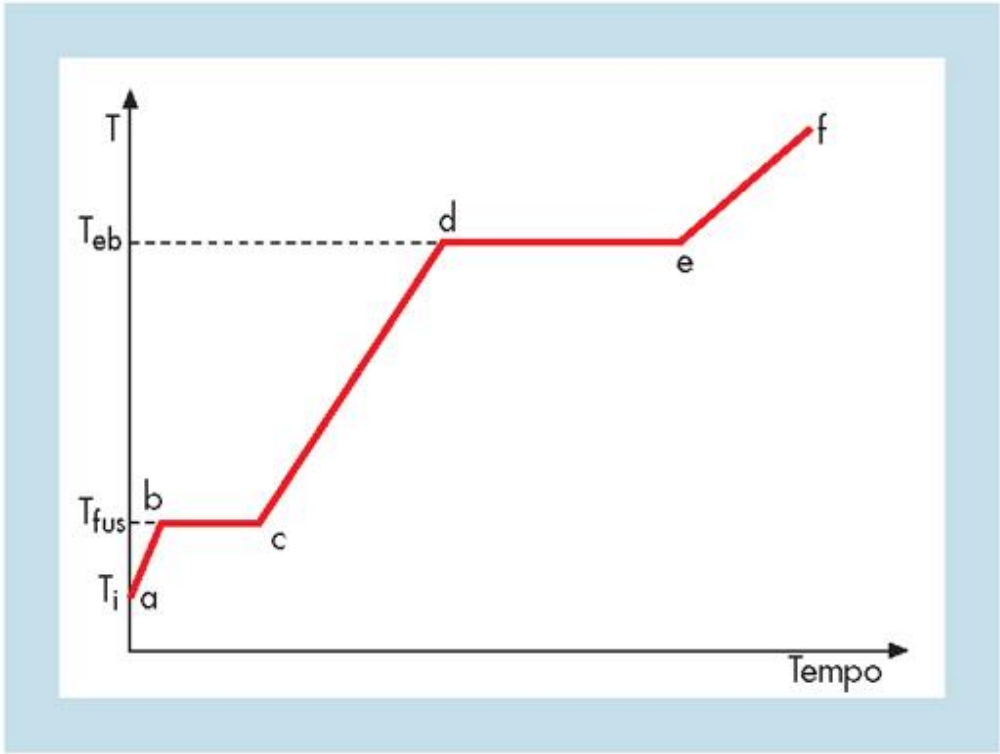




STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

Curva di riscaldamento di una sostanza pura (es H₂O)



Quantità di calore necessaria per il riscaldamento (tratti a-b, c-d, e-f)

$Q = m c_p \Delta t$
 m= massa della sostanza (g)
 c_p= calore specifico ($\frac{cal}{g \text{ } ^\circ C}$)
 Δt = differenza di temperatura (°C)

Quantità di calore nei passaggi di stato (tratti b-c, d-e)

$Q = m \lambda$
 m= massa della sostanza (g)
 λ= calore latente (cal /g)
 Calore latente rappresenta il calore necessario per rompere i legami chimici

Tratto a-b: riscaldamento del ghiaccio

Tratto b-c: fusione del ghiaccio (T costante)

Tratto c-d: riscaldamento dell'acqua

Tratto d-e: ebollizione dell'acqua (T costante)

Tratto e-f: riscaldamento del vapore acqueo

Gas



Siamo circondati da un oceano di gas, l'atmosfera, e molte delle proprietà dei gas ci sono familiari dalle nostre attività quotidiane.

I gas riscaldati si espandono, il che può far salire una mongolfiera (Figura) o causare uno scoppio in un pneumatico della bicicletta lasciato al sole in una giornata calda.

Esamineremo le relazioni tra temperatura, pressione, quantità e volume del gas. Studieremo un semplice caso per analizzare il comportamento dei gas

Gas

- Atomi e molecole con debole interazione intermolecolare (dell'ordine di Joule per mole)
- Esercita una certa pressione
- Non ha forma propria
- Occupa tutto il volume disponibile
- Può essere facilmente compresso
- Due gas si diffondono facilmente l'uno nell'altro
- Bassa densità

• air	0,0013 g/mL
• water	1,00 g/mL
• iron	7,9 g/mL

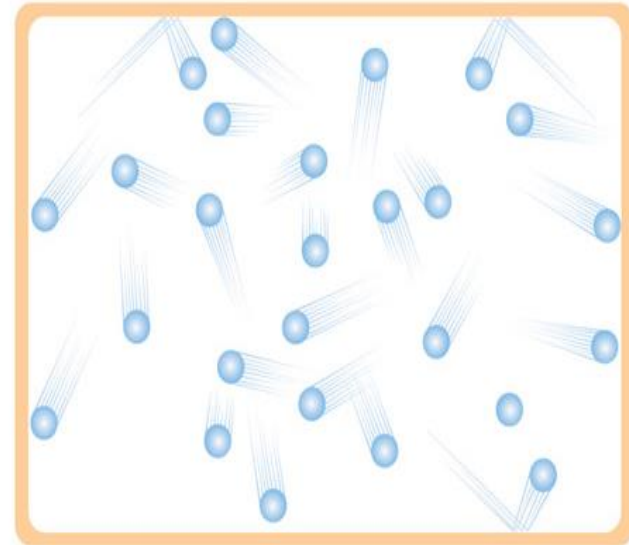


Pressione del gas

L'atmosfera terrestre esercita una pressione, come qualsiasi altro gas. Anche se normalmente non notiamo la pressione atmosferica, siamo sensibili alle variazioni di pressione, ad esempio quando le orecchie "scoppiano" durante il decollo e l'atterraggio durante il volo, o quando ci immergiamo sott'acqua.

La pressione del gas è causata dalla forza esercitata dalle molecole di gas che si scontrano con le superfici degli oggetti

Sebbene la forza di ogni collisione sia molto piccola, qualsiasi superficie di area apprezzabile subisce un gran numero di collisioni in breve tempo, che possono provocare un'alta pressione.



La pressione P è definita come la forza esercitata su una determinata area

$$P = \frac{F}{A}$$

L'unità di misura della pressione SI è il pascal (Pa), con $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$,

Comportamento del gas

In determinate condizioni, indipendentemente dalla natura chimica, i gas si comportano in modo simile al variare dei parametri fisici (volume, temperatura, pressione e quantità di gas)

Ciò si verifica quando il gas è raffigurato come *gas ideale*, soddisfacendo i seguenti requisiti:

- Le particelle sono in continuo movimento secondo traiettorie rettilinee regolate dalle leggi del caos;
- il volume proprio delle particelle è trascurabile rispetto al volume del recipiente;
- tra atomi o molecole non ci sono interazioni;
- Le collisioni tra le particelle sono elastiche, cioè non comportano perdita di energia

Il gas ideale è un modello, non esiste in natura

Tuttavia, alcuni gas, come l'idrogeno o l'elio, soddisfano le condizioni di cui sopra

Inoltre, a bassissima pressione e alta temperatura tutti i gas possono essere considerati "ideali"

Comportamento dei gas: leggi sperimentali

Spinti dalla ricerca di creare palloni in cui potessero volare, un certo numero di scienziati stabilì le relazioni tra le proprietà fisiche dei gas, cioè, **pressione, volume, temperatura e quantità di gas.**

Sono stati in grado di determinare le relazioni matematiche tra le coppie di queste variabili che valgono per un gas ideale.

Per un gas ideale il volume (V in L) corrisponde al volume del recipiente

La temperatura del gas (in °C o K) rappresenta il contenuto di energia termica

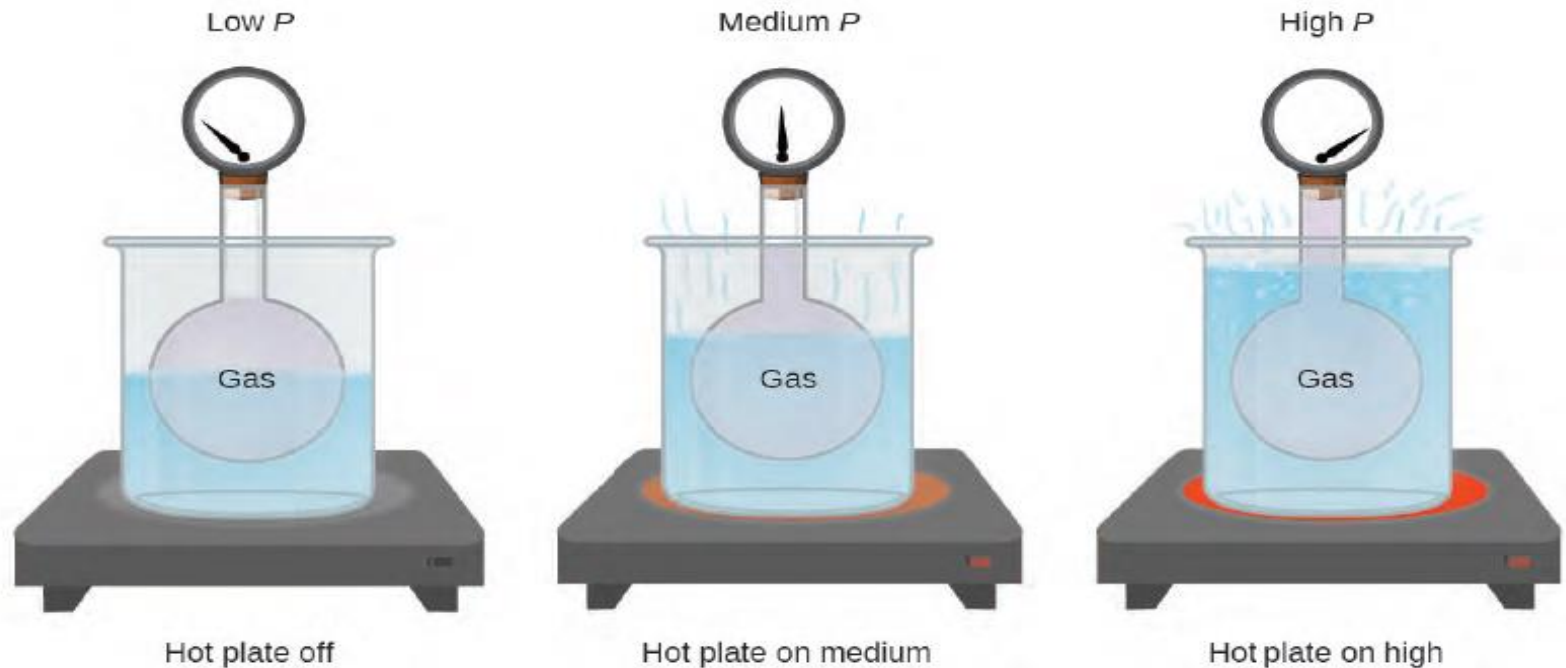
La quantità di gas è il numero di moli del gas

Pressione e temperatura – Legge di Gay Lussac

Immagina di riempire di gas un contenitore rigido collegato a un manometro e poi di sigillare il contenitore in modo che nessun gas possa fuoriuscire. Se il contenitore viene riscaldato, anche il gas all'interno si riscalda e si osserva che la sua pressione aumenta.

Poiché il contenitore è rigido e ben sigillato, sia il volume che il numero di moli di gas rimangono costanti.

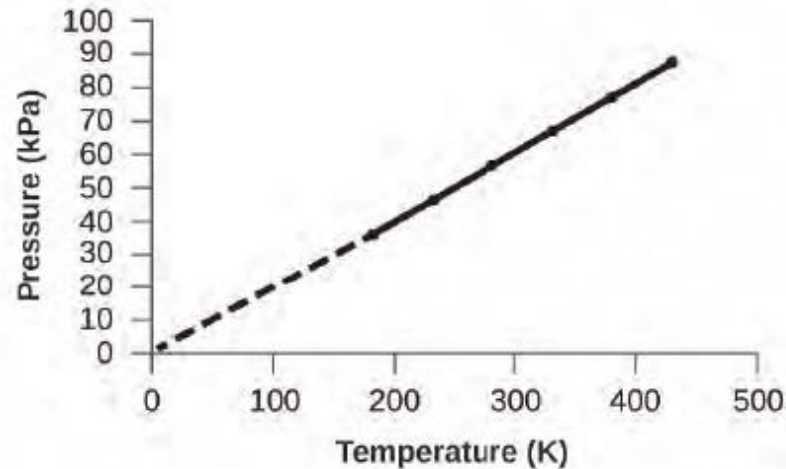
Se raffreddiamo il contenitore, il gas all'interno diventa più freddo e la pressione diminuisce.



Questa relazione tra temperatura e pressione si osserva per qualsiasi campione di gas confinato in un volume costante.

Pressione e temperatura – Legge di Gay Lussac

Temperature (°C)	Temperature (K)	Pressure (kPa)
-150	173	36.0
-100	223	46.4
-50	273	56.7
0	323	67.1
50	373	77.5
100	423	88.0



Se la temperatura è espressa in kelvin, allora P e T sono direttamente proporzionali (**di nuovo, quando il volume e le moli di gas sono mantenuti costanti**);

Se la temperatura aumenta di un certo fattore, la pressione del gas aumenta dello stesso fattore.

Matematicamente può essere scritto

$$P = k \times T \quad \text{o} \quad \frac{P}{T} = k$$

Pressione e temperatura – Legge di Gay Lussac

Condizione 1	Condizione 2
$P_1; T_1$	$P_2; T_2$
$\frac{P_1}{T_1} = k$	$\frac{P_2}{T_2} = k$

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

Questa equazione è utile per i calcoli pressione-temperatura per una trasformazione del gas confinato a volume costante.

Si noti che le temperature devono essere espresse in kelvin per qualsiasi calcolo della legge dei gas

Esempio

Predicting Change in Pressure with Temperature

A can of hair spray is used until it is empty except for the propellant, isobutane gas.

- (a) On the can is the warning “Store only at temperatures below 120 °F (48.8 °C). Do not incinerate.” Why?
- (b) The gas in the can is initially at 24 °C and 360 kPa, and the can has a volume of 350 mL. If the can is left in a car that reaches 50 °C on a hot day, what is the new pressure in the can?

Solution

(a) The can contains an amount of isobutane gas at a constant volume, so if the temperature is increased by heating, the pressure will increase proportionately. High temperature could lead to high pressure, causing the can to burst. (Also, isobutane is combustible, so incineration could cause the can to explode.)

(b) We are looking for a pressure change due to a temperature change at constant volume, so we will use Gay-Lussac’s law. Taking P_1 and T_1 as the initial values, T_2 as the temperature where the pressure is unknown and P_2 as the unknown pressure, and converting °C to K, we have:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ which means that } \frac{360 \text{ kPa}}{297 \text{ K}} = \frac{P_2}{323 \text{ K}}$$

$$\text{Rearranging and solving gives: } P_2 = \frac{360 \text{ kPa} \times 323 \text{ K}}{297 \text{ K}} = 390 \text{ kPa}$$

Volume e temperatura – Legge di Charles

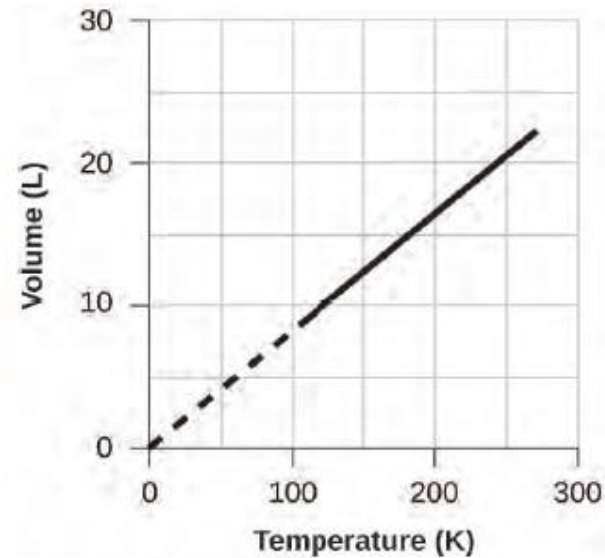
Se riempiamo un palloncino d'aria e lo sigilliamo, il palloncino contiene una quantità specifica di aria a pressione atmosferica, diciamo 1 atm. Se mettiamo il palloncino in azoto liquido, il gas all'interno si raffredda e il palloncino si restringe (anche se sia la quantità di gas che la sua pressione rimangono costanti). Se facciamo in modo che il palloncino sia molto freddo, si restringerà molto e si espanderà di nuovo quando si riscalda.



Questa relazione tra temperatura e volume si osserva per qualsiasi campione di gas a pressione costante.

Volume e temperatura – Legge di Charles

Temperature (°C)	Temperature (K)	Volume (L)
-3	270	22
-23	250	21
-53	220	18
-162	111	9



Se la temperatura è espressa in kelvin, allora V e T sono direttamente proporzionali (**quando la pressione e le moli di gas sono mantenute costanti**);

Se la temperatura espressa in Kelvin aumenta di un certo fattore, il volume del gas aumenta dello stesso fattore.

Matematicamente può essere scritto

$$V = k \times T \quad \text{or} \quad \frac{V}{T} = k$$

Volume e temperatura – Legge di Charles

Condizione 1	Condizione 2
$V_1; T_1$	$V_2; T_2$
$\frac{V_1}{T_1} = k$	$\frac{V_2}{T_2} = k$

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

Questa equazione è utile per i calcoli volume-temperatura in una trasformazione di un gas a pressione costante.

Si noti che le temperature devono essere espresse in kelvin per qualsiasi calcolo della legge dei gas

Esempio

Predicting Change in Volume with Temperature

A sample of carbon dioxide, CO₂, occupies 0.300 L at 10 °C and 750 torr. What volume will the gas have at 30 °C and 750 torr?

Solution

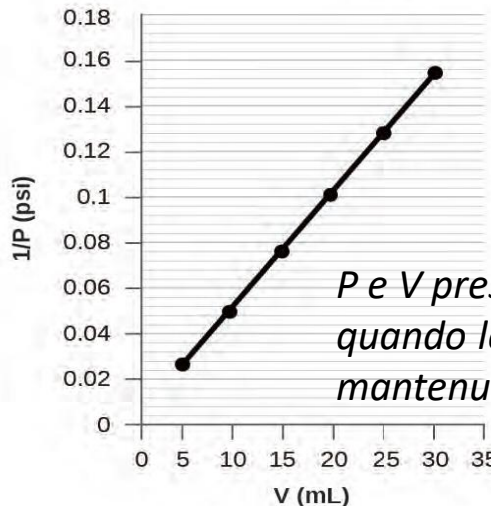
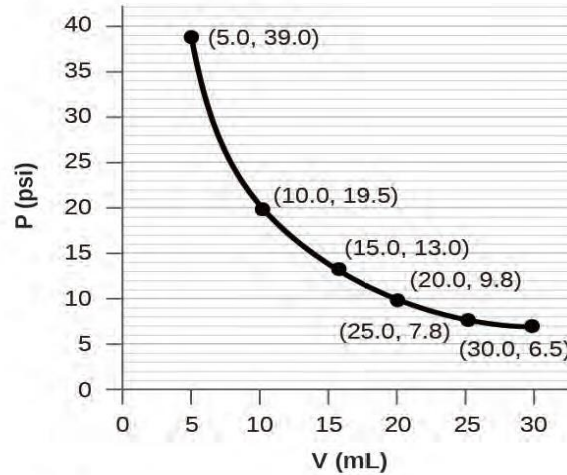
Because we are looking for the volume change caused by a temperature change at constant pressure, this is a job for Charles's law. Taking V_1 and T_1 as the initial values, T_2 as the temperature at which the volume is unknown and V_2 as the unknown volume, and converting °C into K we have:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ which means that } \frac{0.300 \text{ L}}{283 \text{ K}} = \frac{V_2}{303 \text{ K}}$$

Rearranging and solving gives: $V_2 = \frac{0.300 \text{ L} \times 303 \cancel{\text{K}}}{283 \cancel{\text{K}}} = 0.321 \text{ L}$

Volume e pressione: legge di Boyle

Se riempiamo parzialmente una siringa ermetica con aria, la siringa contiene una quantità specifica di aria a temperatura costante, diciamo 25 °C. Se spingiamo lentamente lo stantuffo mantenendo costante la temperatura, il gas nella siringa viene compresso in un volume più piccolo e la sua pressione aumenta; se estraiamo lo stantuffo, il volume aumenta e la pressione diminuisce.



P e V presentano una proporzionalità inversa quando le moli e la temperatura sono mantenute costanti

Volume e pressione: legge di Boyle

Matematicamente può essere espresso come:

$$P = k \times \frac{1}{V} \quad \text{or} \quad P \times V = k$$

Condizione 1	Condizione 2
$V_1; P_1$	$V_2; P_2$
$P_1 V_1 = k$	$P_2 V_2 = k$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Questa equazione è utile per i calcoli volume-pressione in una trasformazione del gas a temperatura costante.

Volume e pressione: legge di Boyle

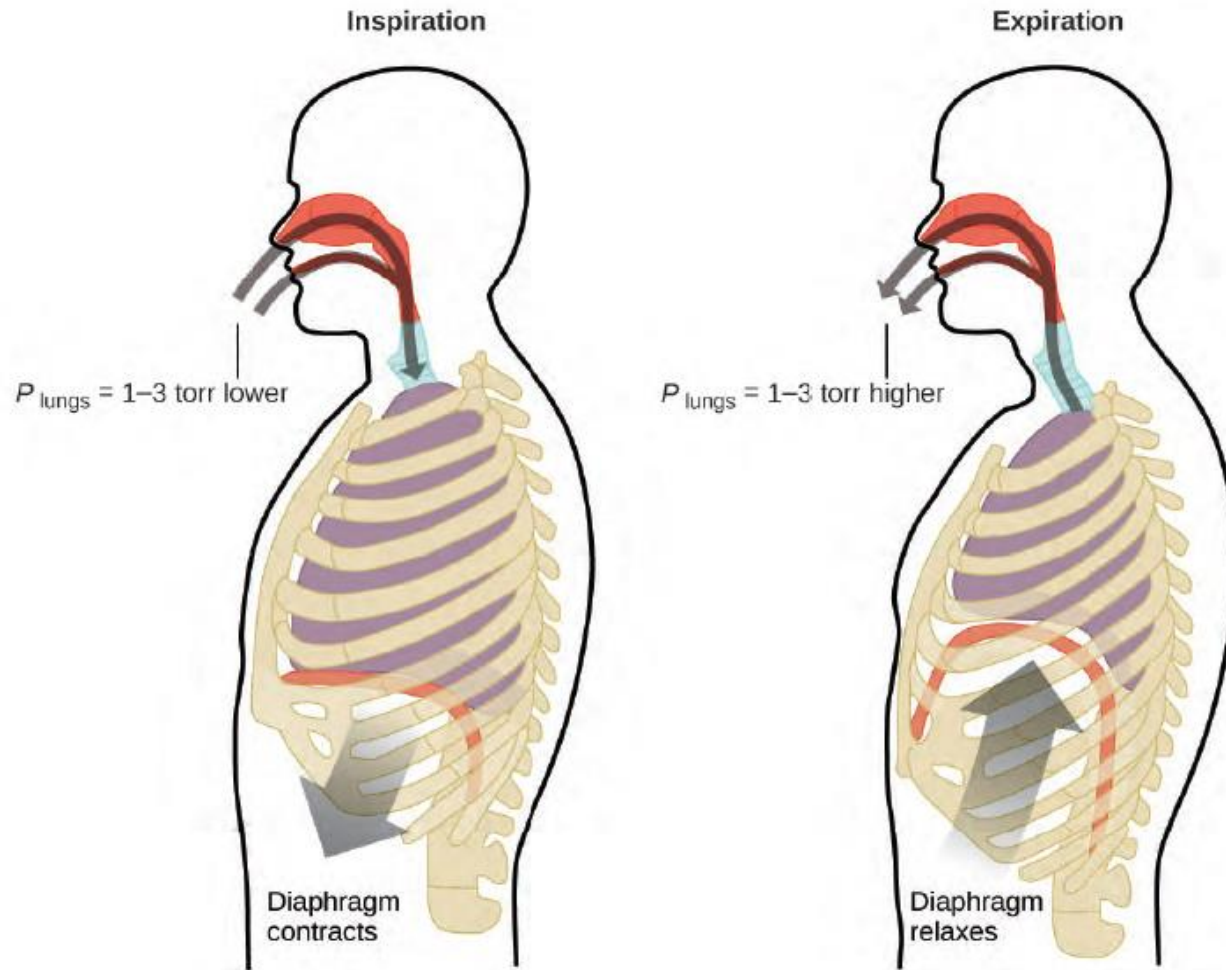


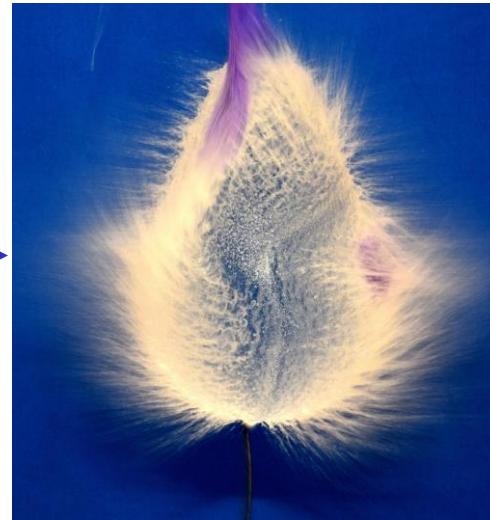
Figure 9.15 Breathing occurs because expanding and contracting lung volume creates small pressure differences between your lungs and your surroundings, causing air to be drawn into and forced out of your lungs.

Esempio

Un pallone elastico il cui volume massimo può raggiungere il valore di 4 L, viene riempito con 1 L di He alla pressione di 1 atm con 1 L di He e lasciato libero.

Supponendo che durante la salita la temperatura rimanga costante, calcolare a quale pressione scoppia il pallone.

Risposta: $P < 0.25 \text{ atm}$ che corrisponde ad un'altitudine di 12 km



Legge dei gas ideali

Rappresenta la relazione che si verifica tra tutti i parametri fisici volume, temperatura, pressione e numero di moli)

$$PV = nRT \quad R = 0,0821 \frac{L \text{ atm}}{\text{mole K}}$$

Using the Ideal Gas Law

Methane, CH₄, is being considered for use as an alternative automotive fuel to replace gasoline. One gallon of gasoline could be replaced by 655 g of CH₄. What is the volume of this much methane at 25 °C and 745 torr?

Solution

We must rearrange $PV = nRT$ to solve for V : $V = \frac{nRT}{P}$

If we choose to use $R = 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, then the amount must be in moles, temperature must be in kelvin, and pressure must be in atm.

Converting into the “right” units:

$$n = 655 \text{ g CH}_4 \times \frac{1 \text{ mol}}{16.043 \text{ g CH}_4} = 40.8 \text{ mol}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P = 745 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.980 \text{ atm}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(40.8 \text{ mol})(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{0.980 \text{ atm}} = 1.02 \times 10^3 \text{ L}$$

It would require 1020 L (269 gal) of gaseous methane at about 1 atm of pressure to replace 1 gal of gasoline. It requires a large container to hold enough methane at 1 atm to replace several gallons of gasoline.

Moli e Volume: la legge di Avogadro

Amedeo Avogadro avanzò un'ipotesi affermando che volumi uguali di tutti i gas, **misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione**, contengono lo stesso numero di moli.

$$PV_1 = n_1RT$$

$$PV_2 = n_2RT$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{V_2}{n_2} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$



$$V_1 = V_2$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_1 \propto V_2$$

$$n_1 \propto n_2$$

Esercizi da risolvere

Un gas viene riscaldato, a pressione costante, da $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se il volume iniziale è pari a $1,18\text{ L}$ quale sarà il volume finale del gas?

R: 1,96 L

$2,75\text{ L}$ di un gas vengono riscaldati, a pressione costante, dalla temperatura iniziale di $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad una temperatura finale T . In riscaldamento si ha un aumento di volume pari al 36% di quello iniziale. Calcolare il valore della temperatura finale T .

R: 391,3 K

Uno pneumatico con un volume di $9,41\text{ L}$ è riempito con aria ad una pressione di $2,5\text{ atm}$ e ad una temperatura di $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calcolare la pressione raggiunta all'interno quando, montato su una macchina che viaggia a 160 km/h , la temperatura aumenta fino a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

R: 2,62 atm

Quante moli di gas occuperanno un recipiente di 486 cm^3 a 10°C e 500 mmHg di pressione?

R: 0,014 moles

Quale pressione verrà esercitata da 50 g di O_2 confinati in un recipiente da 5 L a 25°C ?

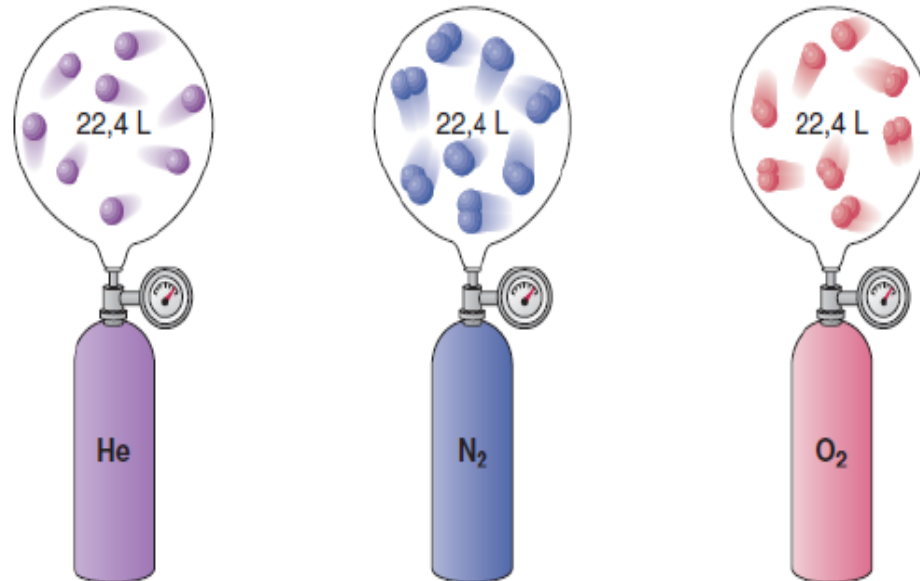
R: 7,64 atm

Un litro di gas metano, CH_4 , in STP contiene più atomi di idrogeno di un litro di gas idrogeno puro, H_2 , in STP. Utilizzando la legge di Avogadro come punto di partenza, spiega perché.

Volume molare a temperatura e pressione standard (STP)

Il volume occupato da 1 mole di gas alla temperatura di 0°C e alla pressione di 1 atm (queste condizioni rappresentano STP) è sempre 22,414 L

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$



$n = 1 \text{ mol}$	$n = 1 \text{ mol}$	$n = 1 \text{ mol}$
$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$	$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$	$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$
$T = 0 \text{ °C (273 K)}$	$T = 0 \text{ °C (273 K)}$	$T = 0 \text{ °C (273 K)}$
$V = 22,4 \text{ L}$	$V = 22,4 \text{ L}$	$V = 22,4 \text{ L}$
numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$	numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$	numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$

Altre applicazioni della legge sui gas ideali

$$PV = nRT$$



$$PV = \frac{g}{PM} RT$$



$$P \cdot PM = \frac{g}{V} RT$$



$$PM = \frac{g}{PV} RT$$

$$d = \frac{P \cdot PM}{RT}$$

Esercizio: Altre applicazioni delle leggi dei gas

Un gas ha densità pari a 0,0847 g/L a 17,0 °C e una pressione di 760 torr. Qual è la sua massa molare? Di quale gas si tratta?

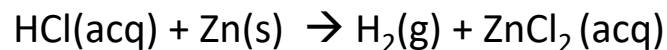
R: 2.02 g/mol; pertanto il gas deve essere H₂, 2.02 g/mol)

Calcolare la densità in g/L dell'idrogeno solforato H₂S alla pressione di 2,5 atm e alla temperatura di 5 °C.

R: 3,72 g/L

Esercizi - Leggi dei gas e reazioni chimiche

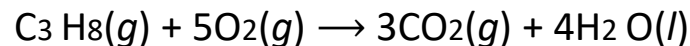
Data la reazione da bilanciare



calcolare il volume di idrogeno, misurato alla pressione di 4,3 atm e alla temperatura di 150°C, prodotto dalla reazione di 50 g di Zinco in eccesso di HCl?

R: 6,22 L

Il propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, viene utilizzato nelle griglie a gas per fornire il calore per la cottura. Quale volume di $\text{O}_2(\text{g})$ misurato a 25 °C e 760 torr è necessario per reagire con 2,7 L di propano misurato nelle stesse condizioni di temperatura e pressione? (*Utilizzare la legge di Avogadro*)



R: 13,5 L

Miscele di gas

A meno che non reagiscano chimicamente tra loro, i singoli gas in una miscela di gas non influenzano reciprocamente la pressione. Ogni singolo gas presente in una miscela esercita la stessa pressione che eserciterebbe se fosse presente da solo nel contenitore



La pressione esercitata da ogni singolo gas in una miscela è chiamata **pressione parziale**.

Miscela di gas-Legge di Dalton

La legge delle pressioni parziali di Dalton afferma che :

La pressione totale di una miscela di gas ideali è uguale alla somma delle pressioni parziali dei gas che la compongono

$$P_{Total} = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum_i P_i$$

P_{Total} è la pressione totale di una miscela di gas, P_A è la pressione parziale del gas A; P_B è la pressione parziale del gas B; P_C è la pressione parziale del gas C; e così via.

La pressione parziale del gas A è correlata alla pressione totale della miscela di gas tramite la sua **frazione molare (χ)**, un'unità di concentrazione definita come il numero di moli di A diviso per il numero totale di moli di tutti i componenti

$$P_A = P_{total} \chi_A$$

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

Frazione molare del gas A

Esempio

The Pressure of a Mixture of Gases

A 10.0-L vessel contains 2.50×10^{-3} mol of H_2 , 1.00×10^{-3} mol of He, and 3.00×10^{-4} mol of Ne at 35°C .

(a) What are the partial pressures of each of the gases?

(b) What is the total pressure in atmospheres?

Solution

The gases behave independently, so the partial pressure of each gas can be determined from the ideal gas equation, using $P = \frac{nRT}{V}$:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{(2.50 \times 10^{-3} \text{ mol})(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(308 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 6.32 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{\text{He}} = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(308 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 2.53 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{\text{Ne}} = \frac{(3.00 \times 10^{-4} \text{ mol})(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(308 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 7.58 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

The total pressure is given by the sum of the partial pressures:

$$P_{\text{T}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{He}} + P_{\text{Ne}} = (0.00632 + 0.00253 + 0.00076) \text{ atm} = 9.61 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

Example

The Pressure of a Mixture of Gases

A gas mixture used for anesthesia contains 2.83 mol oxygen, O₂, and 8.41 mol nitrous oxide, N₂O. The total pressure of the mixture is 192 kPa.

- (a) What are the mole fractions of O₂ and N₂O?
(b) What are the partial pressures of O₂ and N₂O?

Solution

The mole fraction is given by $X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$ and the partial pressure is $P_A = X_A \times P_{Total}$.

For O₂,

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{Total}} = \frac{2.83 \text{ mol}}{(2.83 + 8.41) \text{ mol}} = 0.252$$

and $P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{Total} = 0.252 \times 192 \text{ kPa} = 48.4 \text{ kPa}$

For N₂O,

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{Total}} = \frac{2.83 \text{ mol}}{(2.83 + 8.41) \text{ mol}} = 0.252$$

and

$$P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{Total} = (0.252) \times 192 \text{ kPa}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{Total} = 0.252 \times 192 \text{ kPa} = 48.4 \text{ kPa}$$

Esercizi – Legge di Dalton

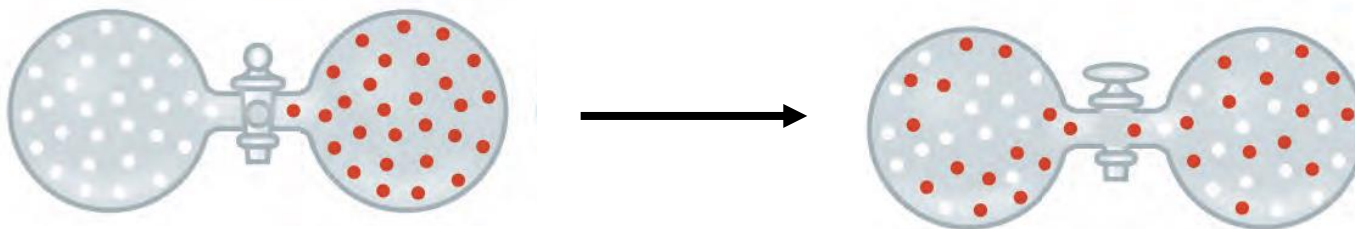
1) In un recipiente di 5 L vengono introdotti:

- 300 mL di Cl_2 misurato a $20\text{ }^\circ\text{C}$ e $0,98\text{ atm}$;
- 800 mL di N_2 misurato a $15\text{ }^\circ\text{C}$ e $0,92\text{ atm}$;

Calcolare le frazioni molari e le pressioni parziali dei singoli gas presenti nella miscela e la pressione totale della miscela alla temperatura di $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Answer: $\chi_{\text{Cl}_2} = 0,279$; $\chi_{\text{N}_2} = 0,721$; $P_{\text{tot}} = 0,21\text{ atm}$; $P_{\text{Cl}_2} = 0,06\text{ atm}$; $P_{\text{N}_2} = 0,151\text{ atm}$

2) Un recipiente da 250 ml contiene Kr a $0,66\text{ atm}$. Un recipiente da 450 ml contiene He a $1,25\text{ atm}$. La miscelazione dei due gas avviene aprendo un rubinetto che collega i due contenitori. Supponendo che la temperatura rimanga costante, calcolare le pressioni parziali dei gas nella miscela, la pressione totale e le frazioni molari.

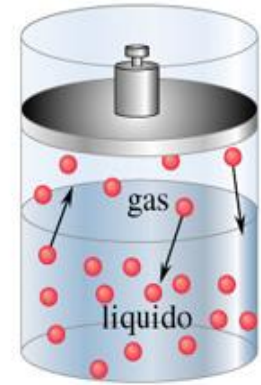
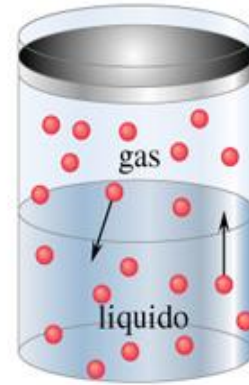


R: $P_{\text{Kr}} = 0,24\text{ atm}$; $P_{\text{He}} = 0,80\text{ atm}$; $P_{\text{tot}} = 1,04\text{ atm}$, $\chi_{\text{Kr}} = 0,231$; $\chi_{\text{He}} = 0,769$;

Solubilità di un gas in un liquido-Legge di Henry

La solubilità (moli/L) di un gas in un liquido, a T costante, è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale

$$S = K \cdot P$$

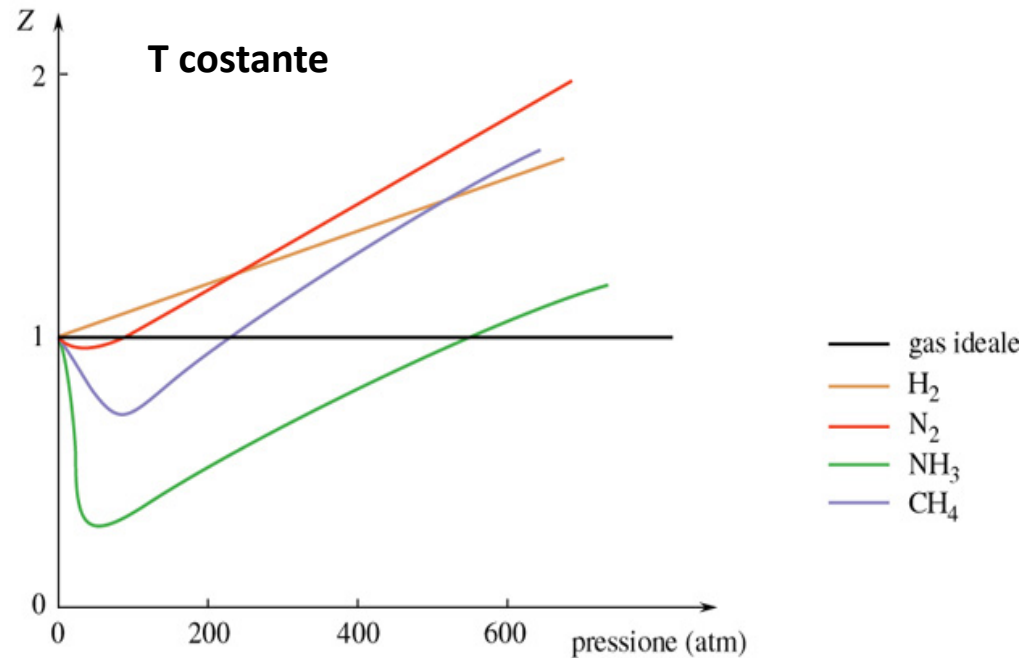


K è una costante (mol L⁻¹ atm⁻¹) funzione del tipo di liquido e della temperatura (diminuisce all'aumentare della temperatura)

Comportamento dei gas non ideali (gas reali)

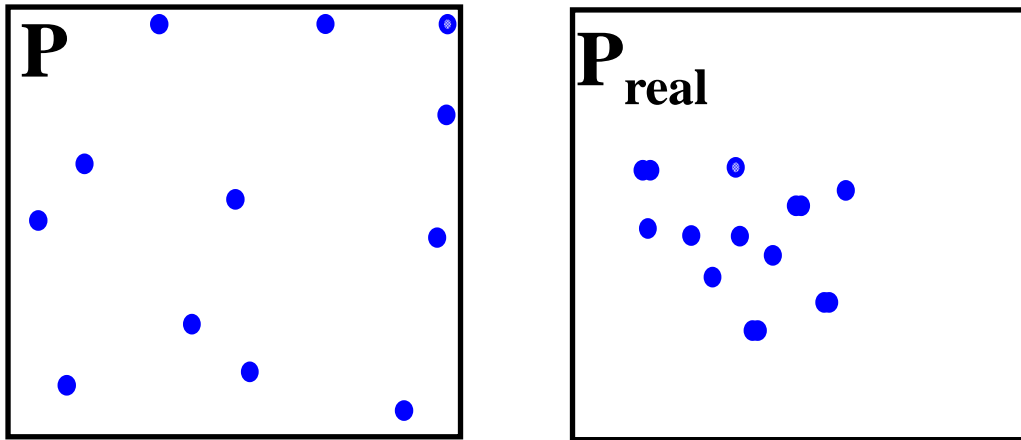
In certe condizioni il comportamento dei gas devia dall'equazione di stato $PV=nRT$. Le deviazioni sono ben dimostrate dalla valutazione dell'andamento del **Fattore di compressibilità Z** definito come:

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



Deviazione dall'idealità

Gas ideale \longrightarrow Gas reale



A causa delle forze intermolecolari che attirano le molecole periferiche verso l'interno, la pressione del gas ideale è maggiore della pressione del gas reale.

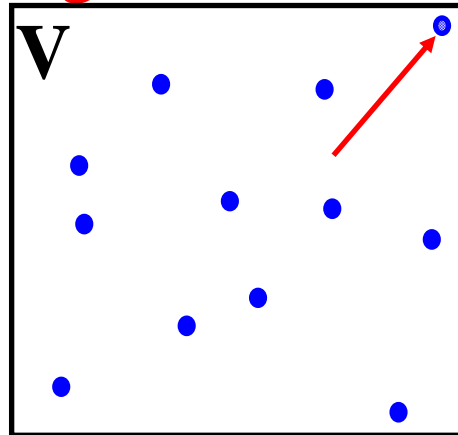
$$P = P_{\text{real}} + \frac{a n^2}{V^2}$$

a è una costante determinata sperimentalmente ($\text{atm L}^2/\text{mol}^2$)

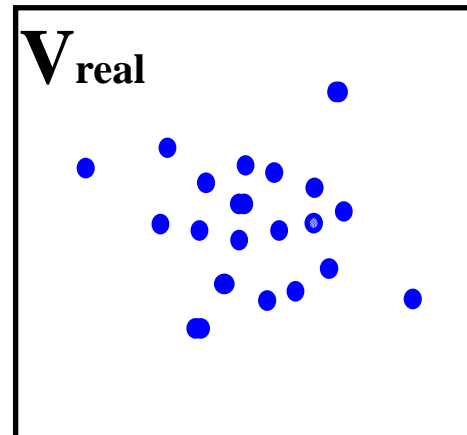
- dipende dalla natura del gas
- tengono conto della forza di interazione tra atomi/molecole

Deviazione dall'idealità

gas ideale \longrightarrow gas reale



- Volume proprio del gas trascurabile rispetto al volume del recipiente quindi il Volume occupato dal gas corrisponde praticamente con il volume del recipiente



- Volume proprio del gas **non** trascurabile rispetto al volume del recipiente quindi il Volume occupato dal gas **è minore** rispetto al volume del recipiente

$$V_{\text{real}} < V$$

$$V_{\text{real}} = V - nb$$

b è una costante determinata sperimentalmente denominata co-volume (L/mol) e rappresenta il proprio volume di gas

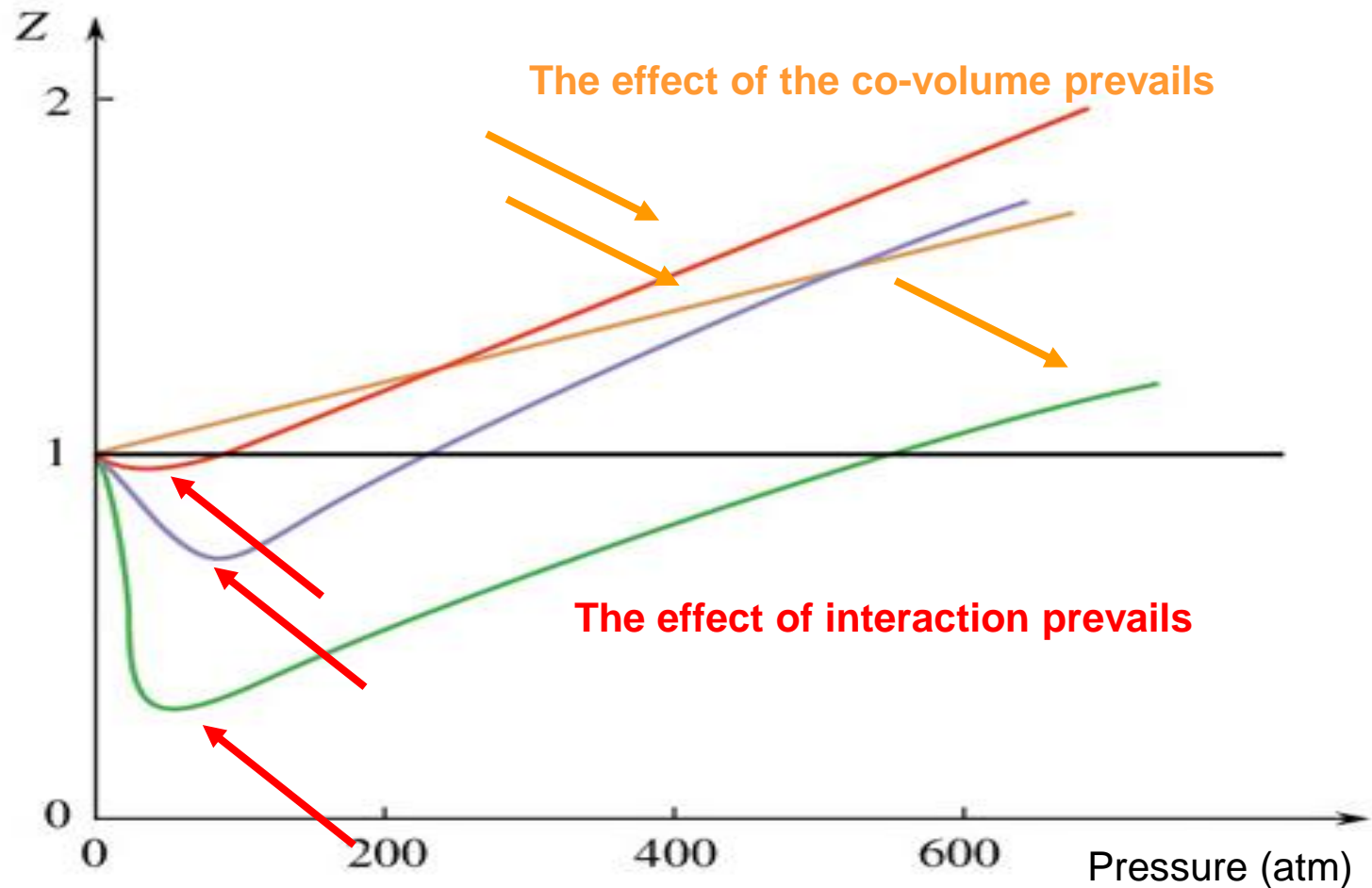
Values of van der Waals Constants for Some Common Gases

Gas	a ($\text{L}^2 \text{ atm/mol}^2$)	b (L/mol)
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
CO_2	3.59	0.0427
H_2O	5.46	0.0305
He	0.0342	0.0237
CCl_4	20.4	0.1383

Gas non ideali: equazione di Van der Waals

$$\left(P_{\text{real}} + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Constant T



Esempio

Comparison of Ideal Gas Law and van der Waals Equation

A 4.25-L flask contains 3.46 mol CO₂ at 229 °C. Calculate the pressure of this sample of CO₂:

- (a) from the ideal gas law
- (b) from the van der Waals equation
- (c) Explain the reason(s) for the difference.

Solution

(a) From the ideal gas law:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3.46 \text{ mol} \times 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 502 \text{ K}}{4.25 \text{ L}} = 33.5 \text{ atm}$$

(b) From the van der Waals equation:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT \longrightarrow P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$
$$P = \frac{3.46 \text{ mol} \times 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 502 \text{ K}}{(4.25 \text{ L} - 3.46 \text{ mol} \times 0.0427 \text{ L mol}^{-1})} - \frac{(3.46 \text{ mol})^2 \times 3.59 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}}{(4.25 \text{ L})^2}$$

This finally yields $P = 32.4 \text{ atm}$.

(c) This is not very different from the value from the ideal gas law because the pressure is not very high and the temperature is not very low. The value is somewhat different because CO₂ molecules do have some volume and attractions between molecules, and the ideal gas law assumes they do not have volume or attractions.

Appendix:

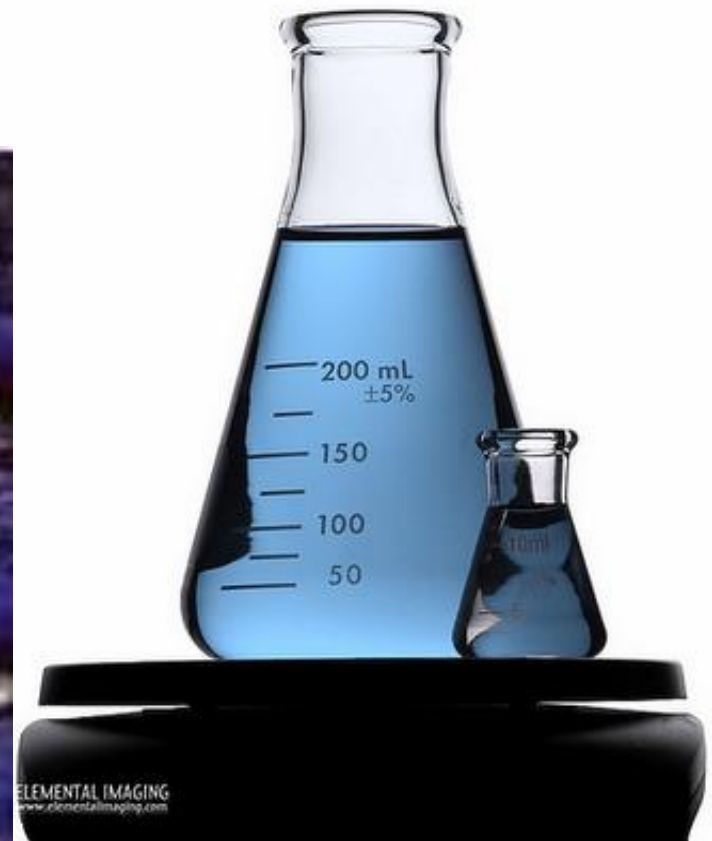
Conversion between units of measurement of pressure

		pascal (N / m ²)	bar	atm	mmHg (torr)
1 pascal	=	1	1,00E-05	9,8687E-06	7,5006E-03
1 bar	=	100 000	1	0,986875	750,06380
1 atm	=	101 325	1,01325	1	760
1 mmHg	=	133,322	0,0013332	0,0013157	1

Conversion between units of temperature measurement

Temperature → ↓	°C	°F	K
°C	/	$^{\circ}\text{C} = (5/9) \cdot (^{\circ}\text{F} - 32)$	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$
°F	$^{\circ}\text{F} = (9/5) \cdot ^{\circ}\text{C} + 32$	/	$^{\circ}\text{F} = (9/5) \cdot \text{K} - 459,67$
K	$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$	$\text{K} = (5/9) \cdot ^{\circ}\text{F} + 255,37$	/

STATO LIQUIDO



Liquido

- Una sostanza liquida è formata da particelle in continuo movimento casuale, come in un gas, **tuttavia, le particelle rimangono in contatto tra loro e sono sempre influenzate dalle forze intermolecolari (forze di coesione) superiori al gas.**
-
- Ha un suo volume.
- Non ha una forma propria perché l'energia cinetica traslazionale (che tiene conto del moto) ha valori paragonabili alle forze intermolecolari
- È incompressibile

Viscosità

Quando si versa un bicchiere d'acqua o si riempie un'auto di benzina, si osserva che l'acqua e la benzina scorrono liberamente. Ma quando versi lo sciroppo sui pancake o aggiungi olio al motore di un'auto, noti che lo sciroppo e l'olio motore non scorrono così facilmente.

La viscosità di un liquido è una misura della sua resistenza al flusso.

Acqua, benzina e altri liquidi che scorrono liberamente hanno una bassa viscosità. Miele, sciroppo, olio motore e altri liquidi che non scorrono liberamente, hanno viscosità più elevate.



Le forze intermolecolari di un liquido, le dimensioni e la forma delle molecole e la temperatura determinano la facilità con cui un liquido scorre.

Viscosities of Common Substances at 25 °C

Substance	Formula	Viscosity (mPa·s)
water	H ₂ O	0.890
mercury	Hg	1.526
ethanol	C ₂ H ₅ OH	1.074
octane	C ₈ H ₁₈	0.508
ethylene glycol	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	16.1
honey	variable	~2,000–10,000
motor oil	variable	~50–500

La viscosità (mPa s) aumenta all'aumentare della forza intermolecolare (di coesione).

CH_3OH	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$
59,7	1,990	$1,49 \cdot 10^5$

La viscosità (mPa s) dipende dalla dimensione delle molecole.

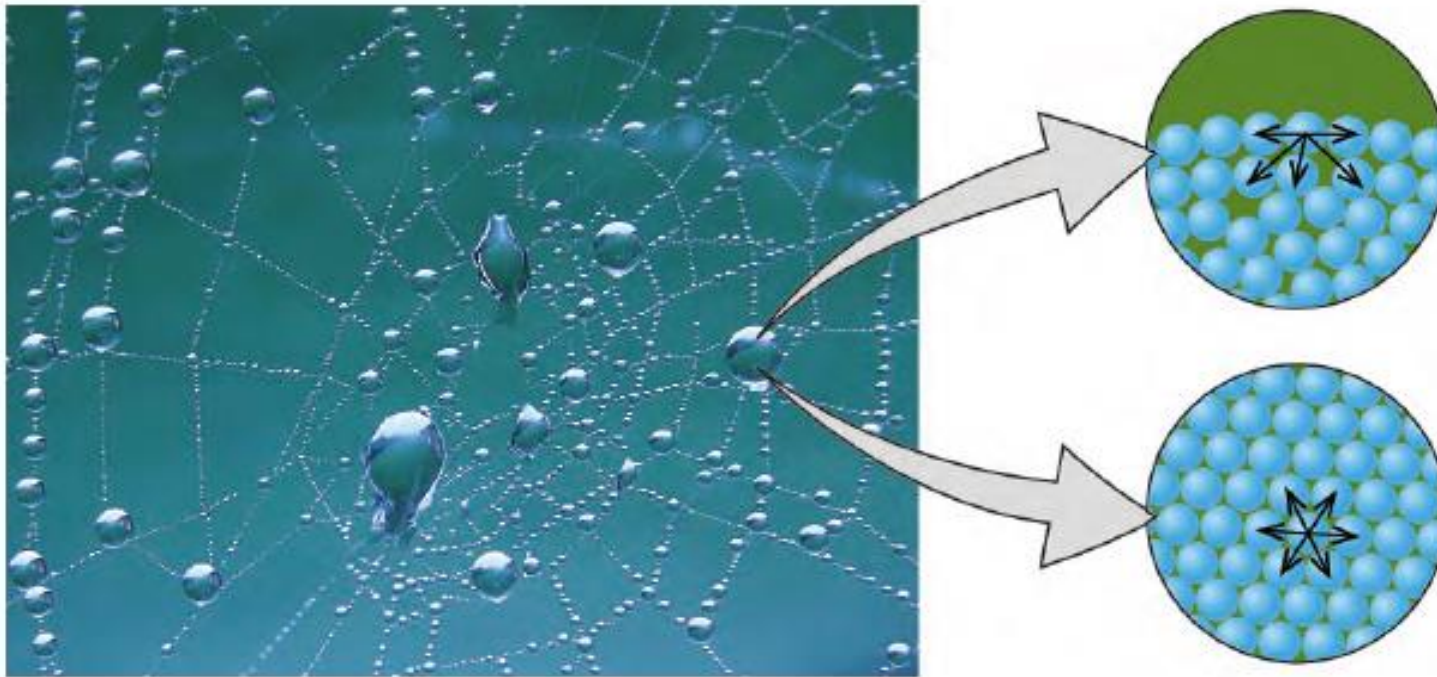
C_6H_{14} (8 A°)	C_8H_{18} (11 A°)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (14 A°)
32,6	54,2	92,6

All'aumentare della temperatura, le molecole si muovono più rapidamente e le loro energie cinetiche sono meglio in grado di superare le forze che li tengono insieme. Pertanto, la viscosità del liquido diminuisce.

Tensione superficiale

Tensione superficiale è definita come l'energia necessaria per aumentare la superficie di un liquido o la forza necessaria per aumentare la lunghezza di una superficie liquida di una data quantità. Questa proprietà deriva dalle forze di coesione tra le molecole sulla superficie di un liquido e fa sì che la superficie di un liquido si comporti come una membrana di gomma tesa.

Le forze attrattive si traducono in una goccia d'acqua sferica che riduce al minimo la superficie;



le forze di coesione tengono le sfere insieme

Tensione superficiale

Surface Tensions of Common Substances at 25 °C

Substance	Formula	Surface Tension (mN/m)
water	H ₂ O	71.99
mercury	Hg	458.48
ethanol	C ₂ H ₅ OH	21.97
octane	C ₈ H ₁₈	21.14
ethylene glycol	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	47.99



Come risultato di questa elevata tensione superficiale, la superficie dell'acqua rappresenta una "pelle relativamente dura" che può sopportare una forza considerevole senza rompersi. Alcuni insetti, come quello mostrato in Figura, pur essendo più densi dell'acqua, si muovono sulla sua superficie perché sono sostenuti dalla tensione superficiale.

Bagnabilità superficiale

Indica la capacità di un liquido di "bagnare" una superficie e dipende dal **forze adesive che sono le forze intermolecolari di attrazione tra due molecole diverse.**

Considera cosa succede quando l'acqua entra in contatto con una superficie. Se le forze di attrazione tra le molecole d'acqua e le molecole della superficie sono deboli rispetto alle forze di coesione tra le molecole d'acqua, **l'acqua non "bagna" la superficie.**

Ad esempio, l'acqua non bagna le superfici cerate o molte materie plastiche come il polietilene. L'acqua forma gocce su queste superfici perché le forze di coesione all'interno delle gocce sono maggiori delle forze di attrazione tra l'acqua e la plastica.

L'acqua si diffonde sul vetro perché la forza di attrazione tra l'acqua e il vetro è maggiore delle forze di coesione all'interno dell'acqua.

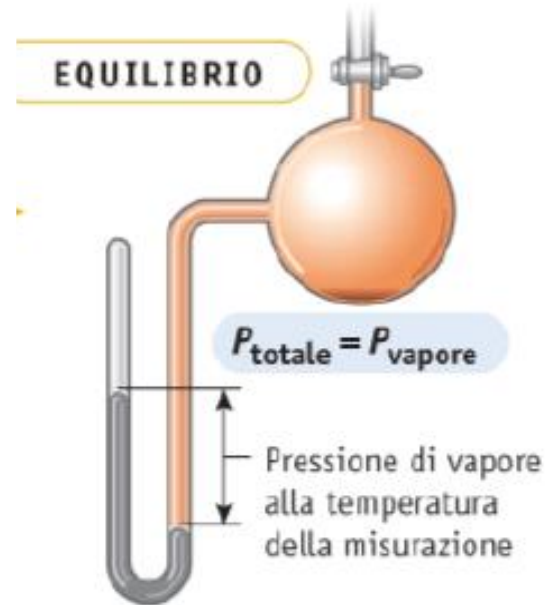


Tensione di vapore

$T = \text{cost}$



Tempo



All'equilibrio la velocità di evaporazione e la velocità di condensazione sono uguali

La tensione di vapore di un liquido è la **PRESSIONE** del vapore in equilibrio con il liquido

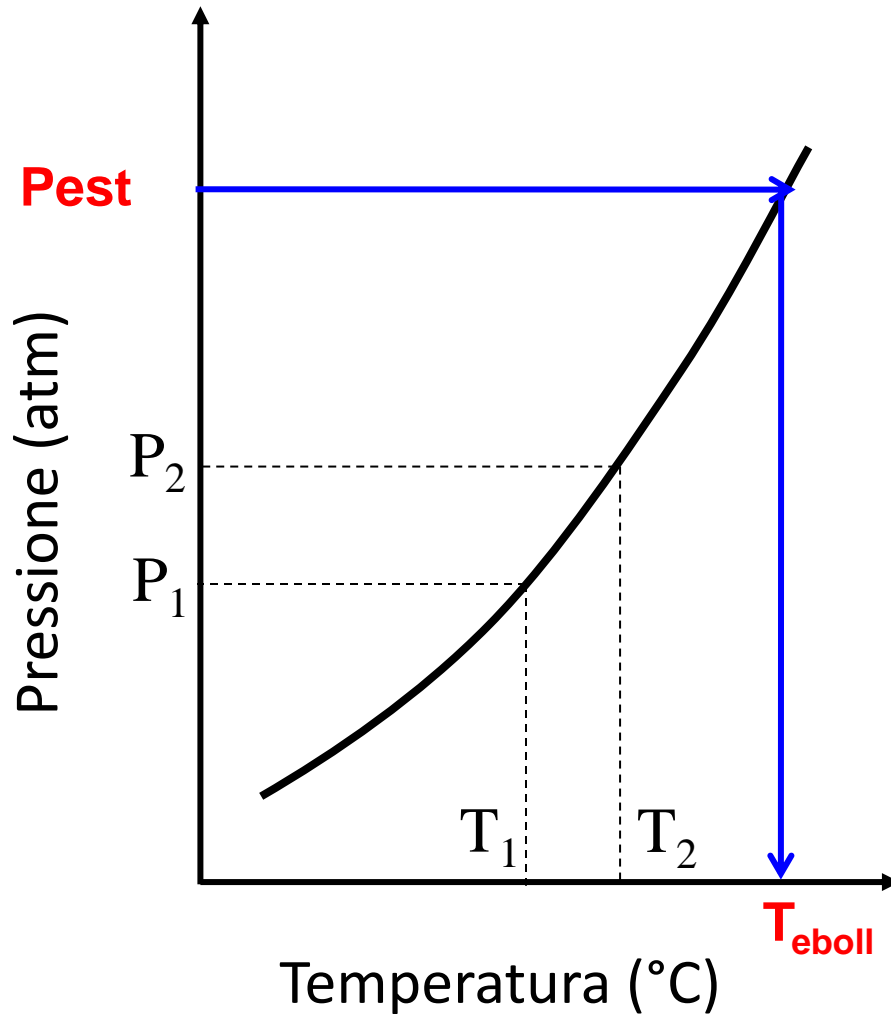
La tensione di vapore è una misura della volatilità dei liquidi

La tensione di vapore aumenta con la temperatura

Legge di Clausius-Clapeyron

$$P = c e^{\left(-\frac{\Delta H_{\text{evap}}}{RT}\right)}$$

ΔH_{evap} calore di evaporazione (cal/mole)
R costante (cal/mole K)
T temperatura (K)



$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{\text{evap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura alla quale il liquido ha una tensione di vapore uguale alla Pressione esterna rappresenta la **T di ebollizione**

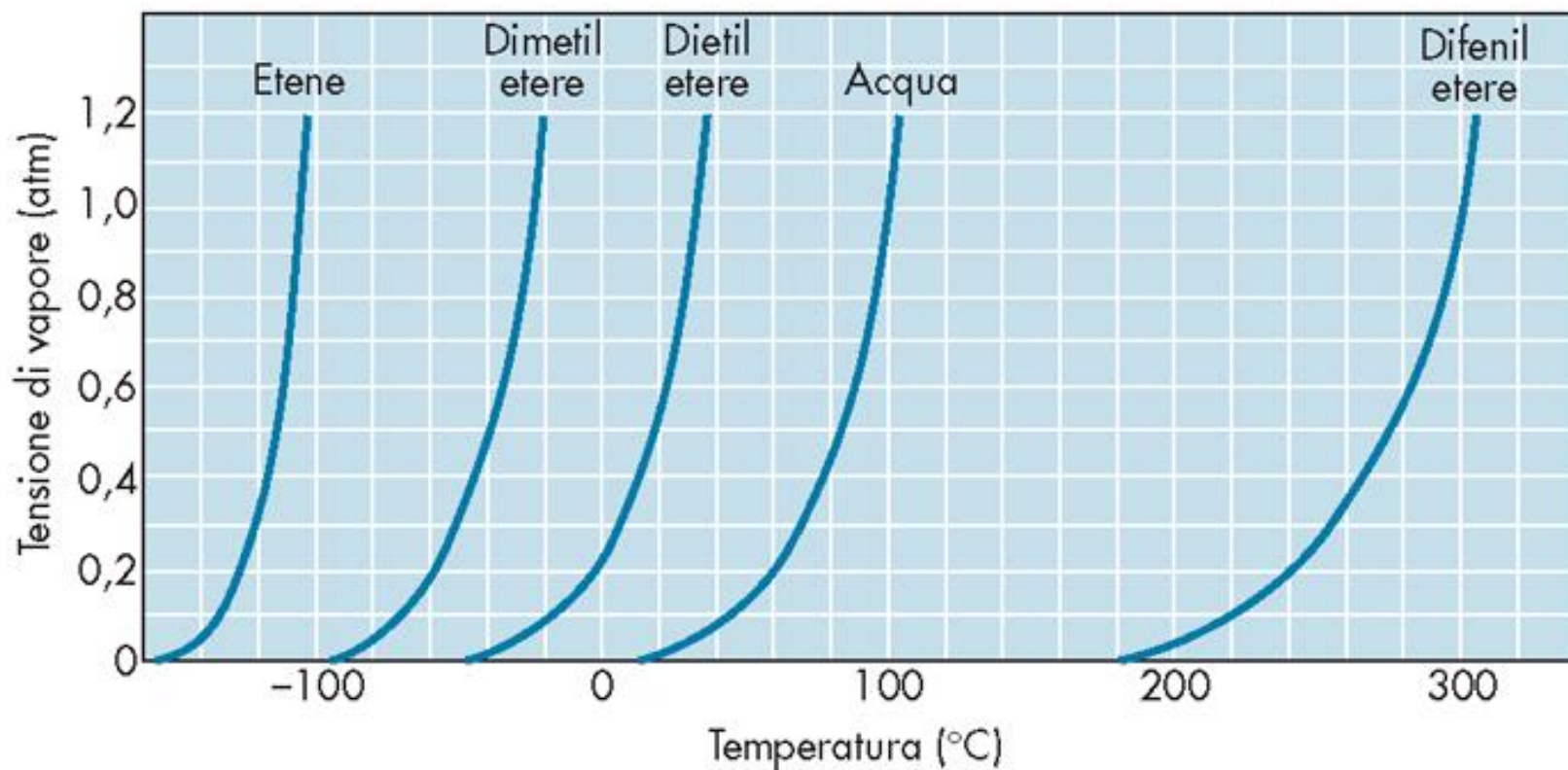
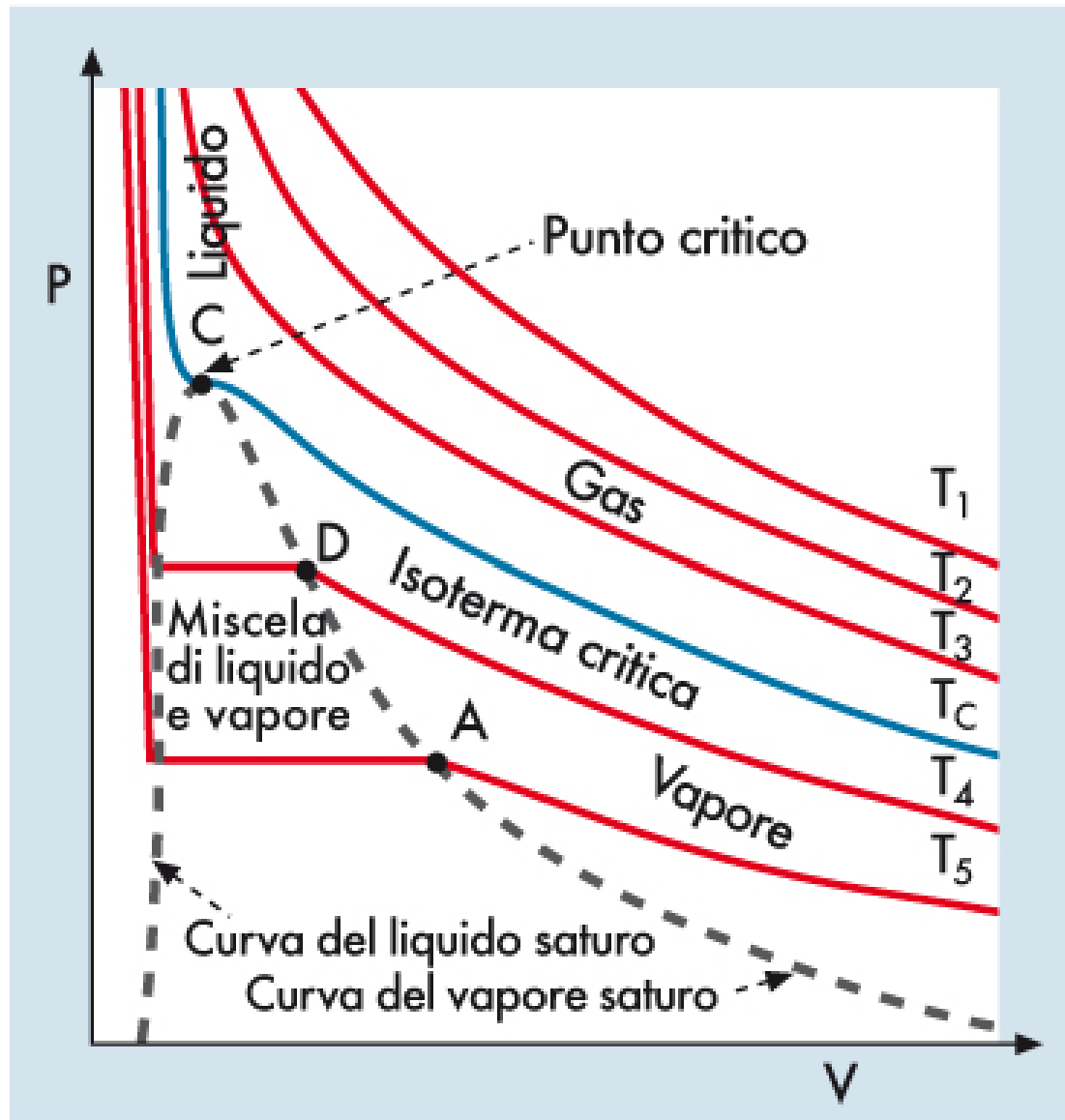


Figura 11.3

Rappresentazione della legge di Clausius-Clapeyron per vari liquidi.

DIAGRAMMA DI ANDREWS



STATO SOLIDO

Solidi metallici



Solidi molecolari



Solidi covalenti



Solidi ionici

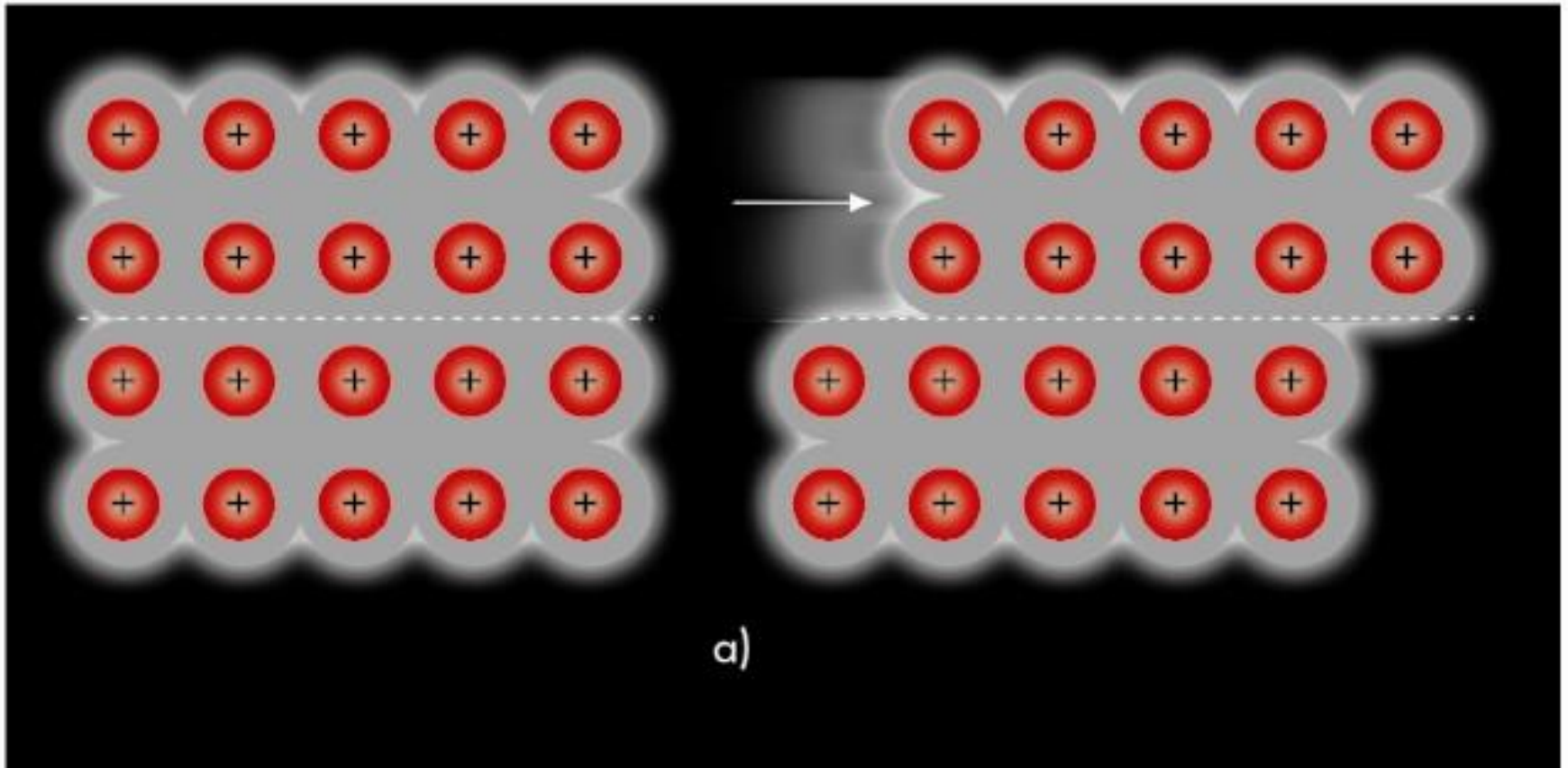


Nello stato solido:

- le forze attrattive fra le particelle (ioni, atomi, molecole) prevalgono sull'effetto dell'agitazione termica
- limitata libertà di movimento: solo oscillazioni degli atomi intorno alla posizione di equilibrio (moti vibrazionali)
- Incomprimibilità
- Rigidità
- Forma propria
- Alta temperatura di fusione
- Bassa tensione di vapore (bassa volatilità)

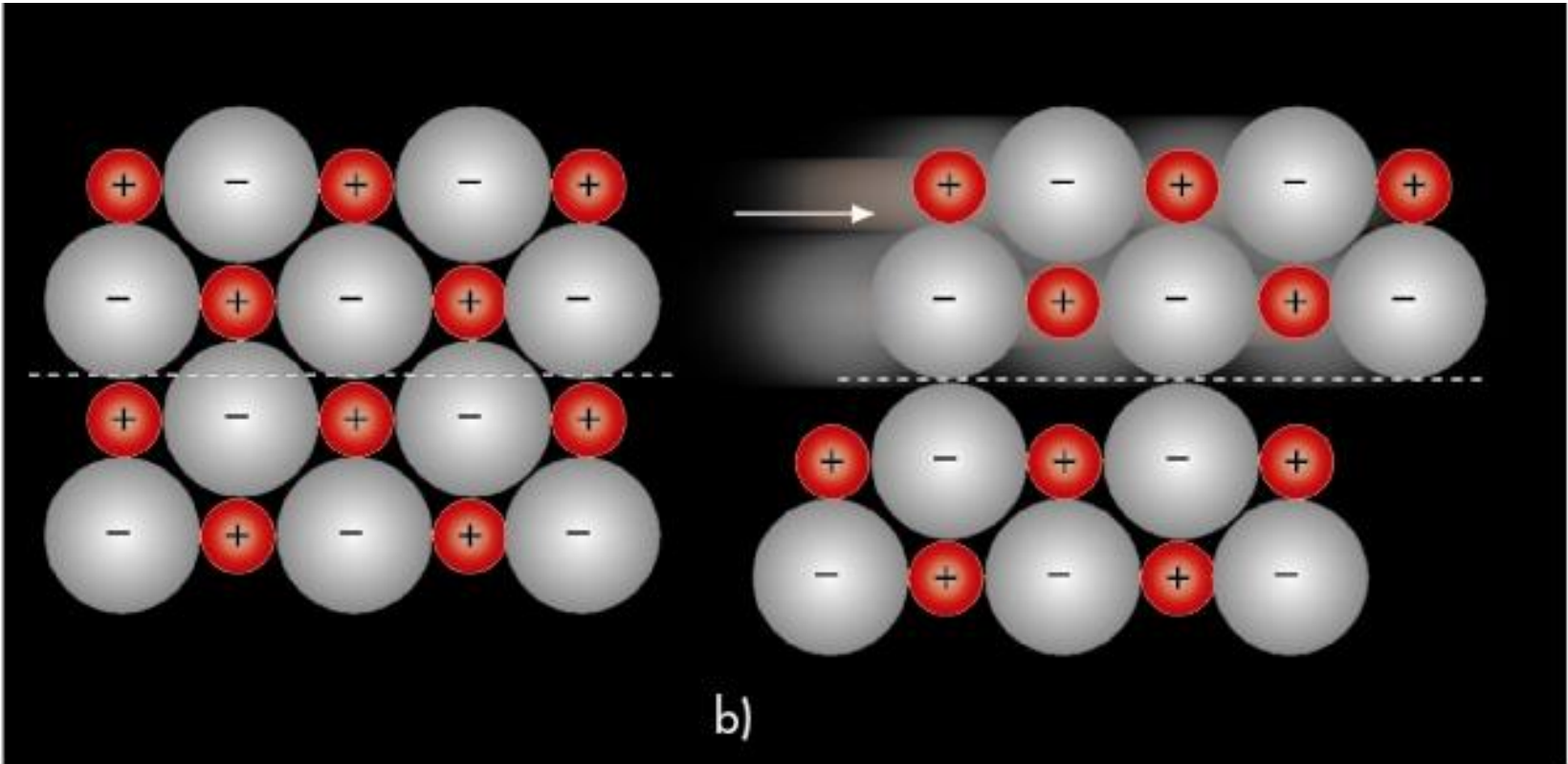
SOLIDI METALLICI- ATOMI LEGATI DA LEGAME METALLICO

Legame forte; energia di coesione elevata; poco volatili; elevate T di fusione; elevata densità; duttili e malleabili: sopportano notevoli deformazioni permanenti prima di giungere alla rottura (i piani reticolari possono slittare gli uni sugli altri); elevata conducibilità elettrica e termica; reticoli cristallini molto compatti.



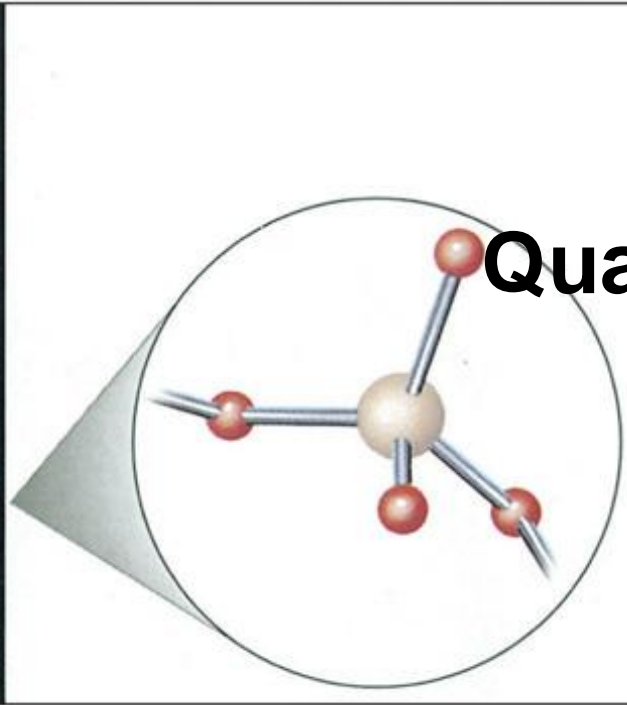
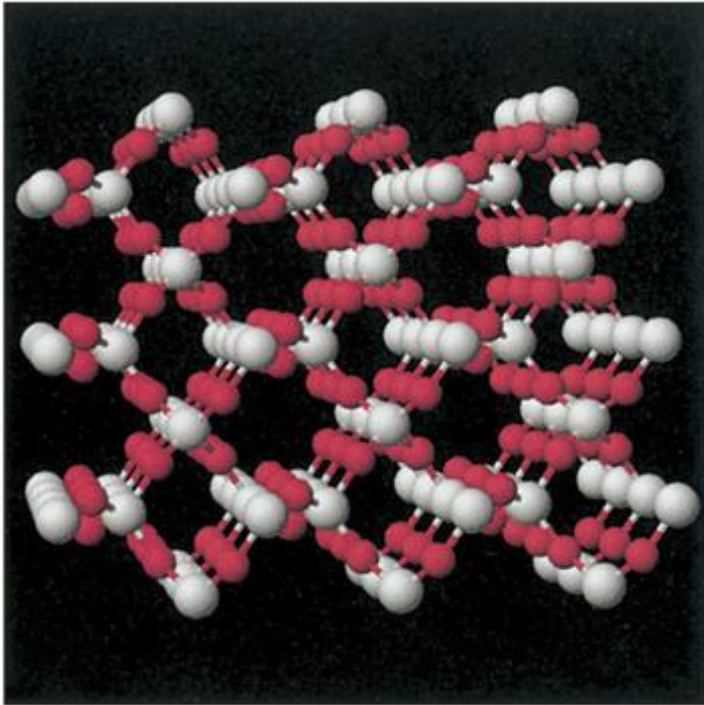
SOLIDI IONICI- IONI CHE INTERAGISCONO PER INTERAZIONE ELETTROSTATICA

Legame forte; energia di coesione molto elevata (1000- 4500 KJ/mol); poco volatili; elevate T di fusione; duri e fragili; scarsa conducibilità allo stato solido ma buoni conduttori elettrici allo stato fuso; elevata solubilità in acqua.

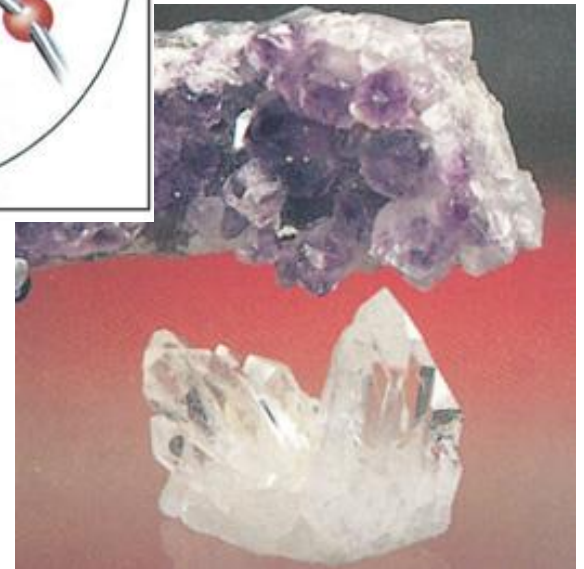


SOLIDI COVALENTI- ATOMI LEGATI CON LEGAME COVALENTE CHE SI ESTENDE CON UN NETWORK TRIDIMENSIONALE

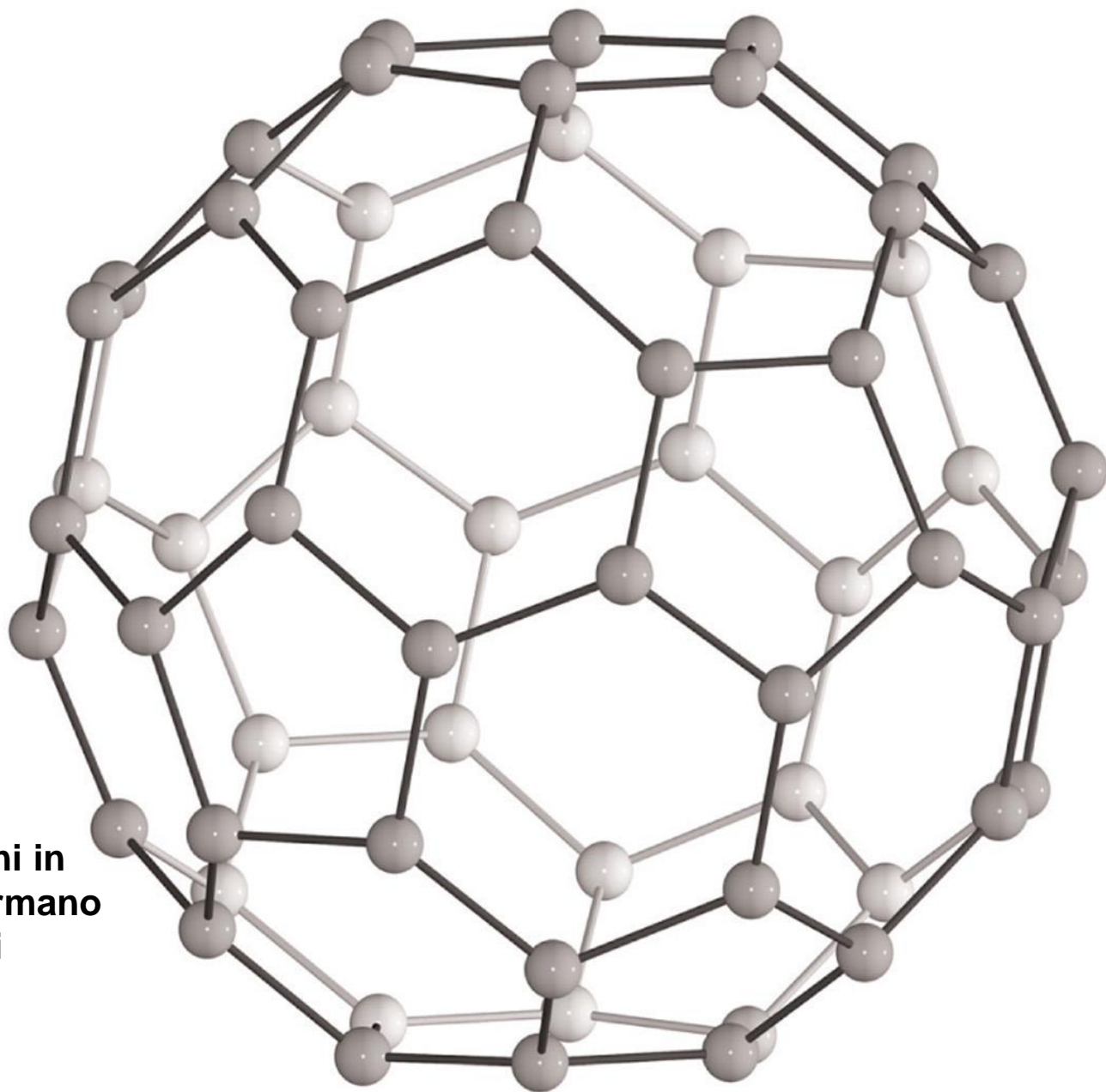
Legame forte; energia di coesione elevata; poco volatili; elevate T di fusione; duri e fragili; scarsa conducibilità elettrica; insolubili nei comuni solventi.



Quarzo-SiO₂



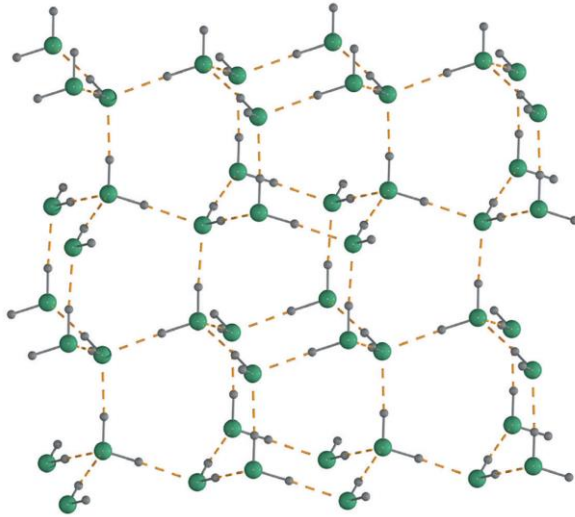
Struttura del fullerene C_{60} con 20 esagoni e 12 pentagoni ottenuto per condensazioni di vapori di carbonio. Contiene ibridi sp^2 con angoli piegati a 108°



**Fullereni C_{70} , C_{74} , C_{82}
Hanno importanti applicazioni in
campo elettronico perchè formano
coi metalli alcalini complessi
superconduttori**

SOLIDI MOLECOLARI- Deboli interazioni di Van der Waals tra le molecole o tra gli atomi che costituiscono il reticolo; energia di coesione bassa; volatili (molti sublimano a P_{atm}); facilmente deformabili; isolanti elettrici; solubili in solventi che hanno caratteristiche di polarità simili.

Ghiaccio



I₂

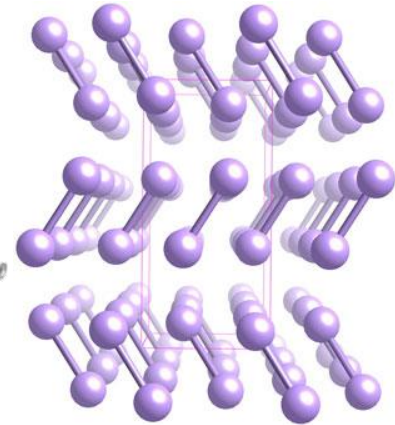
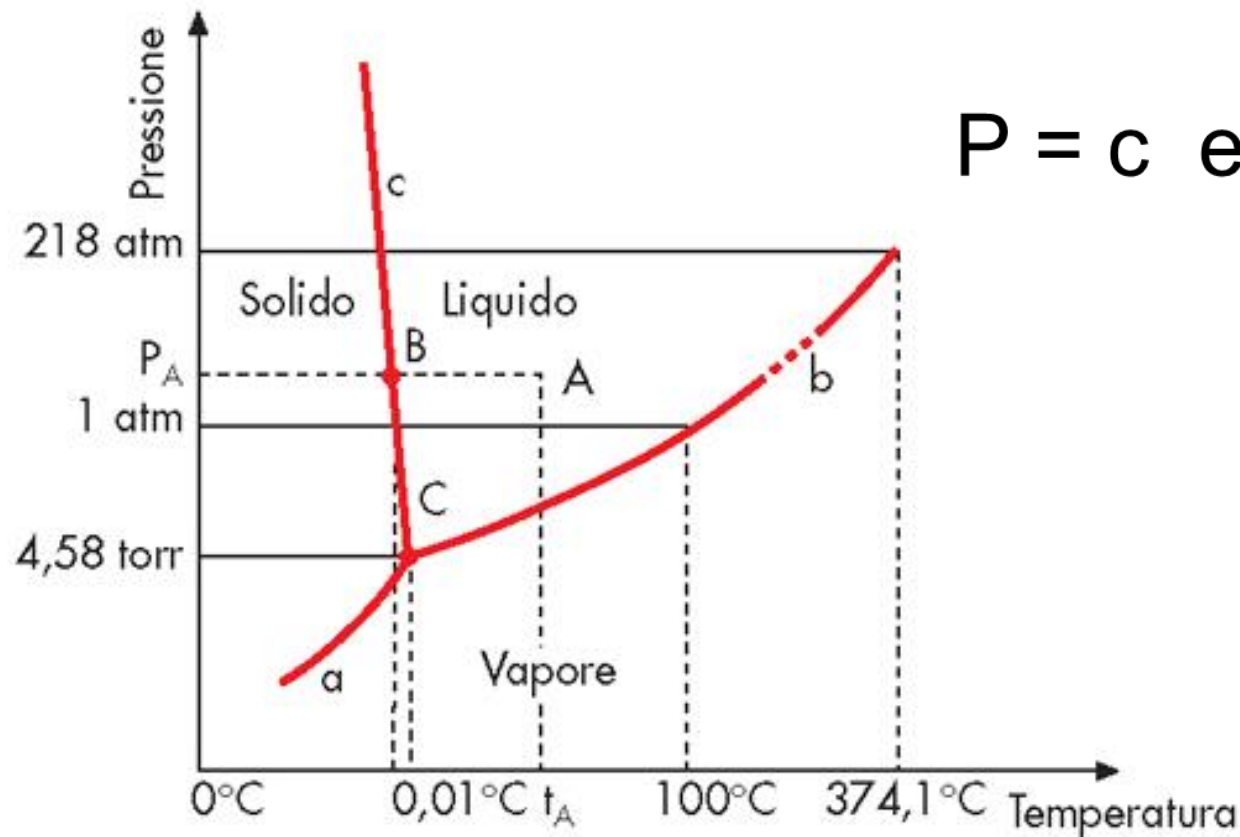


Diagramma di stato

Un diagramma di stato combina grafici di pressione rispetto alla temperatura per gli equilibri di transizione di fase liquido-gas, solido-liquido e solido-gas di una sostanza. Questi diagrammi indicano gli stati fisici esistenti in condizioni specifiche di pressione e temperatura e forniscono anche la dipendenza dalla pressione delle temperature di transizione di fase (punti di fusione, punti di sublimazione, punti di ebollizione).

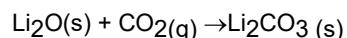


$$P = c e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)}$$

Stato gassoso

1. Che pressione verrebbe esercitata da 0,3 moli di gas contenute in un recipiente di 8 L a 18°C?
2. Quante moli di gas occuperanno un recipiente di 486 cm³ a 10°C e 500 mmHg di pressione?
3. Che pressione esercitano 50 g di O₂ in un recipiente di 5 L a 25°C?
4. $\text{HCl}(\text{acq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{ZnCl}_2(\text{acq})$
dopo aver bilanciato calcolare che volume occupa l'idrogeno prodotto dalla reazione di 50 g di Zinco alla pressione di 4,3 atm ed alla temperatura di 150°C?
5. $\text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$
Dopo aver bilanciato, calcolare che pressione deve esercitare il Cloro in un recipiente di 10 L a 350°C per reagire completamente con 70 g di Sodio. Calcolare inoltre quanto Cloruro di Sodio si forma.
6. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
Quanti grammi di CO₂ si formeranno dalla combustione di 10 g di carbonio (C) in 20 L di O₂ ad una atmosfera di pressione e 250°C? Quale dei due reagenti non reagisce completamente e quanto ne rimane alla fine?
7. $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Dopo aver bilanciato calcolare:
 - a) quanti grammi di idrossido di calcio reagiranno completamente con 50 g di acido fosforico
 - b) quanti grammi di fosfato di calcio si formano facendo reagire 1 mole di idrossido di calcio con un eccesso di acido fosforico
 - c) quante atmosfere sviluppa l'acqua in un recipiente di 2,3 L facendo reagire 333 g di Ca(OH)₂ con 3 moli di H₃PO₄ alla temperatura di 157 °C.
 - d) che volume occupa la stessa quantità di acqua ottenuta al punto c) alla pressione di 1,7 atm e alla temperatura di 200 °C
8. L'ossido ferrico viene ridotto a ferro elementare dalla reazione con ossido di carbonio, il quale a sua volta si ossida ad anidride carbonica.
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
Dopo aver bilanciato calcolare:
 - a) quale sarà la minima quantità di ossido di carbonio che deve reagire per produrre 18,7 g di ferro
 - b) quante moli di CO reagiscono completamente con 1,3 moli di ossido ferrico
 - c) che pressione svilupperebbe l'anidride carbonica che si forma dalla reazione b) in un recipiente di 5 L alla temperatura di - 35°C.
9. Un recipiente di 250 mL contiene cripto a 500 mmHg. Un recipiente di 450 mL contiene elio a 950 mmHg. I due gas vengono mescolati aprendo un rubinetto che collega i due recipienti. Supponendo che la temperatura rimanga costante, calcolare la pressione parziale del cripto nella miscela, la pressione totale e la percentuale di elio presente nella miscela.
10. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{acq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{ZnSO}_4(\text{acq})$
Quanti grammi di Zn debbono essere sciolti in acido solforico per ottenere 500 mL di idrogeno a 20°C e 770 mm Hg ?
11. Dopo aver aspirato l'aria da un tubo viene misurata al suo interno una pressione di $1,2 \cdot 10^{-5}$ mmHg a 27 °C. Se il suo volume è di 500 mL, quante molecole di aria sono rimaste nel tubo?

13. Per "assorbire" l'anidride carbonica espirata dagli astronauti durante voli di piccola durata può essere usato l'ossido di litio, una delle sostanze più efficienti per ciò che riguarda la capacità di assorbimento per unità di massa.

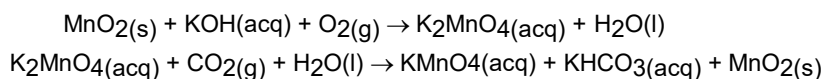


Calcolare la capacità di assorbimento in litri di CO_2 assorbita per kg di ossido a 20°C e 1 atm.

15. $\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$

Dopo aver bilanciato calcolare il volume d'aria (composizione 21% ossigeno 79% azoto) necessaria per ossidare in condizioni normali 500 g di pirite (FeS_2) ed il volume di anidride solforosa che si ottiene a 80°C e 780 mmHg

16. Il permanganato di potassio (KMnO_4) si può preparare da biossido di manganese secondo le seguenti reazioni:



Dopo aver bilanciato, calcolare il volume di ossigeno necessario per preparare 50 g di KMnO_4 a 25°C e 1 atm.

17. Calcolare il volume di CO_2 che si sviluppa dalla reazione di 10 kg di CaCO_3 puro al 70% con acido cloridrico in eccesso alla pressione di 5 atm e a 25°C .



18. Un recipiente di 5 L alla temperatura di 0°C , contiene 15g di anidride solforosa SO_2 e 8 g di ossigeno O_2 . Calcolare la pressione della miscela.

19. Una bombola da 30 L contiene ammoniaca (NH_3) alla pressione di 150 atm e alla temperatura di 20°C . Calcolare quanti g di ammoniaca rimangono nella bombola dopo che, avendo fatto uscire parte del gas, la pressione si è dimezzata.

20. Calcolare la densità in g/L dell'acido solfidrico alla pressione di 1900 mmHg e alla temperatura di 5°C .

21. Una miscela gassosa ha la seguente composizione in peso: 25 % (m/m) di N_2 e 75% (m/m) di H_2 . Sapendo che la pressione totale è di 5 atm, calcolare la pressione parziale dei due gas.

RISOLUZIONI

1. 0,9

2. 0,014

3. 7,46

4. $6,21\{2\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2\}$

5. $\{2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}\}$ 7,78 atm

6. $\{\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2\}$ 20.5 g di CO_2 ; rimangono 4,4 g di C

7. a) 56,6 g b) 103 g c) 137,9 atm d) 205,3 L

8. a) 14 g b) 3,9 moli c) 15,2 atm

9. $P_{\text{Kr}} = 178,6 \text{ mmHg}$ $P_{\text{tot}} = 789,3 \text{ mmHg}$ $\chi_{\text{Kr}} = 77,4\%$

10. 1,38 g

11. $1,933 \cdot 10^{14}$

13. 801,3 L

15. coeff. stoch. (4,11 - 2,8) 1282,5 L di aria 235 L di anidride solforosa

16. coeff. stoch. (1,4,1 - 1,2) (3,4,2 - 2,4,1) 11,6 L di ossigeno

17. 342 L

18. 2,17 atm

19. 1498 g

20. 3,73 g/L

21. 4,884 atm 0,116 atm