

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: I GAS

I gas sono accomunati da alcune proprietà caratteristiche:

- .sono facilmente comprimibili,
- .si espandono per riempire il loro contenitore (non hanno forma propria)
- .occupano molto più spazio dei solidi e liquidi da cui provengono.

Queste proprietà derivano dalla grande distanza che separa le molecole che compongono un gas.

Il modello teorico che si utilizza per lo studio dei gas (teoria cinetica dei gas) descrive i gas come insiemi di molecole puntiformi (prive di dimensioni) in continuo moto casuale (moto rettilineo senza interazione tra le particelle, eccetto gli urti elastici con altre molecole).

Per definire lo stato di un gas occorrono quattro grandezze:

la *quantità* del gas (in moli)

la *temperatura assoluta* del gas, T , (in gradi Kelvin, K ; $0\text{ K} = -273.15\text{ °C}$) che dà un'idea della velocità media a cui si muovono le molecole. Allo zero assoluto (0 K, che non può essere raggiunto) le molecole si fermerebbero del tutto.

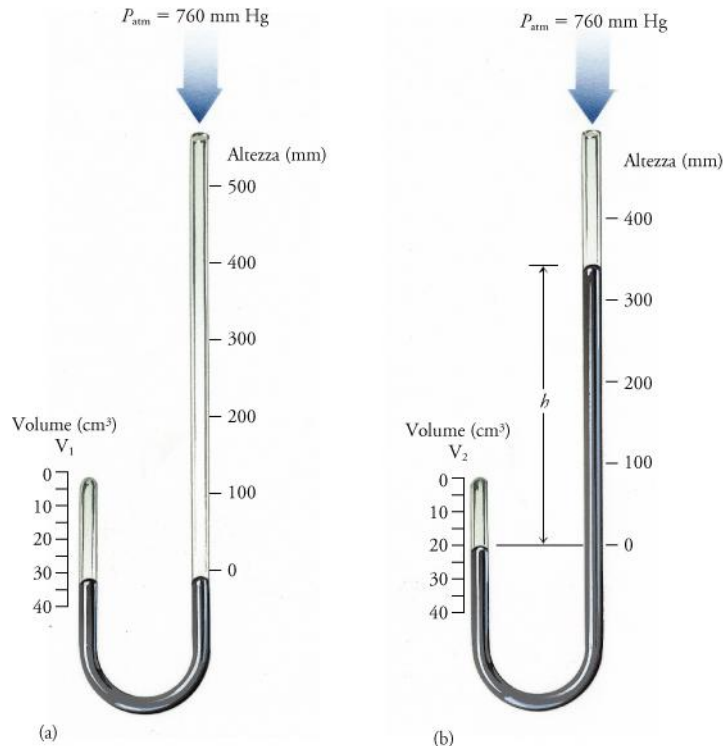
il *volume* del gas, V (in litri, L)

la *pressione* del gas, P (in atmosfere, Atm; $1\text{ Atm} = 760\text{ torr o mmHg}$), definita come la forza per unità di superficie che esso esercita sulle pareti del contenitore.

Leggi dei gas

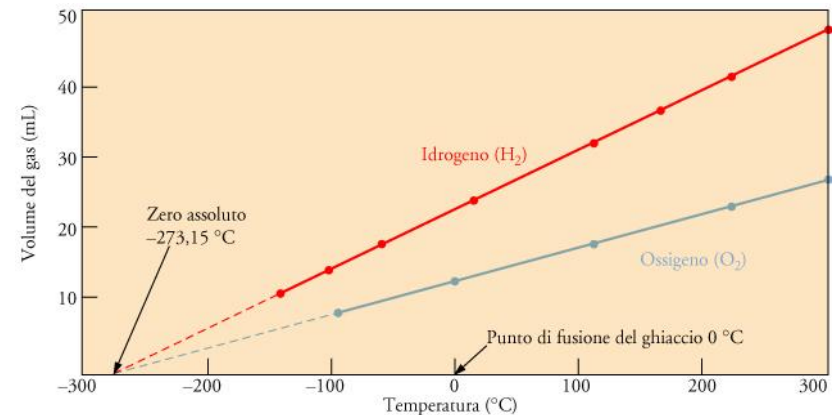
Legge di Boyle: la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuto a temperatura costante, è inversamente proporzionale al volume.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$



Legge di Charles: il volume di una determinata quantità di gas, mantenuto a pressione costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.

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

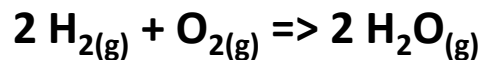
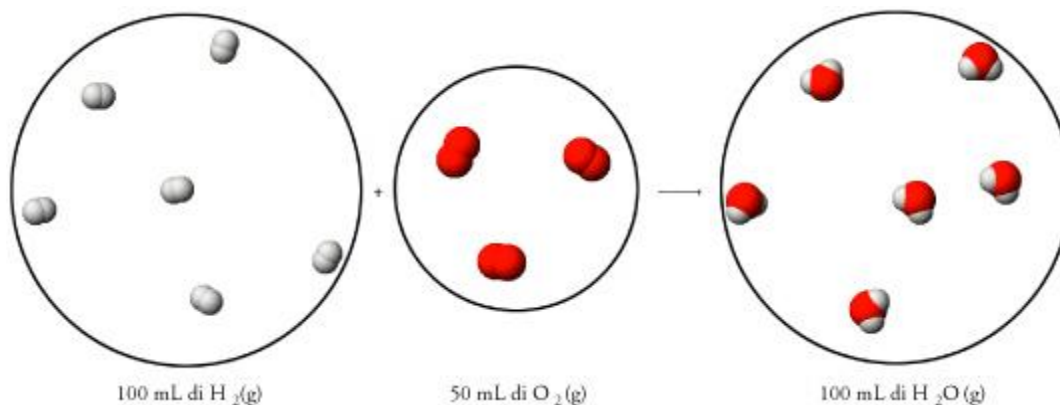


Legge di Gay-Lussac: *la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuto a volume costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.*

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

Principio di Avogadro: *il volume occupato da un gas, a pressione e temperatura costante, è direttamente proporzionale al numero di moli di gas presenti.*

Questo principio venne enunciato per giustificare alcune osservazioni sperimentali condotte da Gay-Lussac che indicavano che i volumi di tutti i gas nelle stesse condizioni di T e P contengono lo stesso numero di molecole.



Legge dei gas ideali (o perfetti): un gas che obbedisce a tale legge si dice *ideale* (volume molecolare trascurabile rispetto al volume del contenitore, interazione tra le molecole nulla, per cui un gas reale si avvicina alla condizione di idealità a basse pressioni ed alte temperature):

$$P V = n R T$$

P = pressione in atm, **V** = volume in L, **n** = numero di moli, **R**= costante universale dei gas (0.0821 l atm mol⁻¹ K⁻¹).

A 25 °C e 1 atm (*STP = temperatura e pressione standard*) 1 mole di gas occupa un volume di:

$$V = \frac{n R T}{P} = \frac{(0.08206 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 24.47 \text{ l mol}^{-1}$$

La *densità* di un gas ideale (**d** = m / V)

$$P V = n R T \Rightarrow \quad P V = R T \quad \frac{m}{V} = d = \frac{P \times PM}{R T}$$

aumenta all'aumentare della pressione e diminuisce all'aumentare della temperatura (analogamente a quanto si osserva per un liquido).

Miscele di gas non reagenti

I gas rispondono tutti alla stessa maniera alle variazioni di P, T o V e ciò rende ininfluente il sapere se le molecole del gas appartengono o no alla stessa specie. Una miscela di gas non reagenti (cioè che non reagiscono tra di loro) può essere trattata come un gas puro.

La *pressione parziale* di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo il recipiente; la *pressione totale* di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali (*Legge di Dalton delle pressioni parziali*).

$$P_t = P_A + P_B + P_C + \dots$$

La pressione parziale di un gas all'interno della miscela dipende dalla sua *frazione molare* χ :

$$P_A = P_{TOT} \times \chi_A$$

con

$$\chi_A = n_A / n_{TOT}$$

E

$$\sum_i \chi_i = 1$$



Gas reali

I gas reali mostrano un comportamento diverso da quello previsto sulla base dell'equazione di stato dei gas ideali, in particolare a pressioni elevate:

All'aumentare della pressione del gas le molecole si avvicinano tra loro a distanze prossime alle loro dimensioni e le interazioni diventano piuttosto forti; non vale più il semplice modello dei gas ideali.

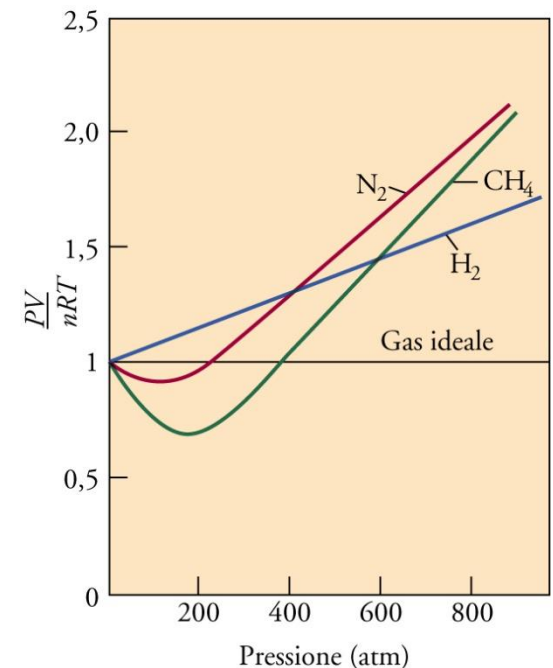


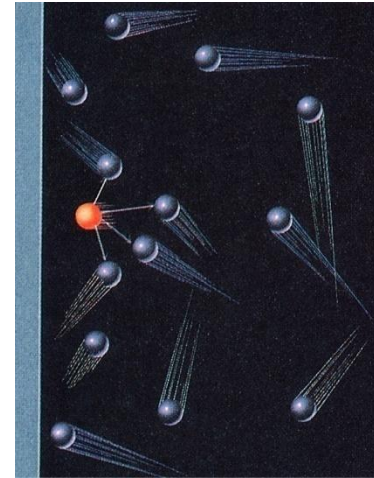
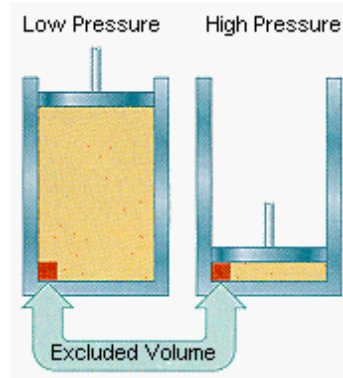
Johannes Diderik Van der Waals (P. Nobel Fisica, 1910)

Dove:

a = *pressione interna*
(misura le interazioni molecolari) e
b = *covolume*
(volume occupato da 1 mole di particelle,
Entrambe dipendenti solo dal tipo di gas).

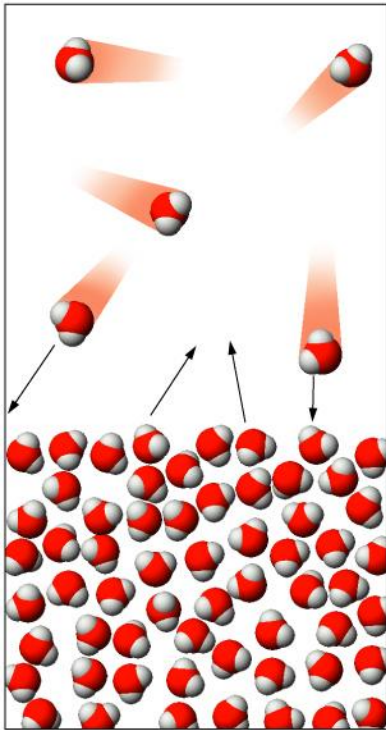
$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - n b) = n R T$$





Una delle conseguenze più importanti delle attrazioni molecolari è la possibilità di liquefare i gas. Abbassando la temperatura le molecole hanno un'energia cinetica che le porta a muoversi troppo lentamente e quindi incapaci di sfuggire le une dalle altre.

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LIQUIDI E SOLIDI



Le molecole dei liquidi sono a stretto contatto tra loro, dato che le interazioni sono più forti che nei gas, ma libere di scorrere e rotolare rispetto alle proprie vicine.

All'aumentare delle interazioni aumenta la viscosità del liquido, fino alla solidificazione.

I solidi si possono classificare in due classi principali:

- **Solidi cristallini**: nei quali gli atomi, molecole, ioni che lo compongono sono disposti ordinatamente nello spazio.

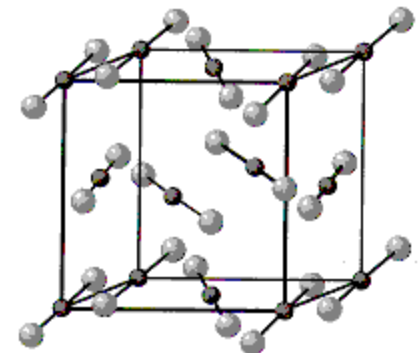
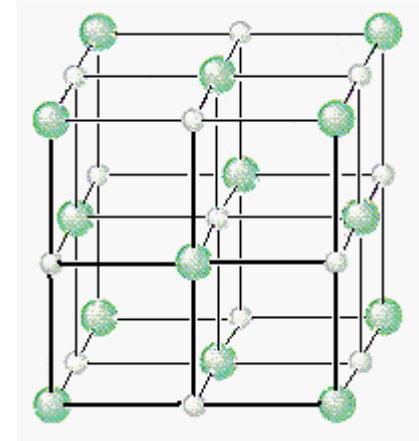
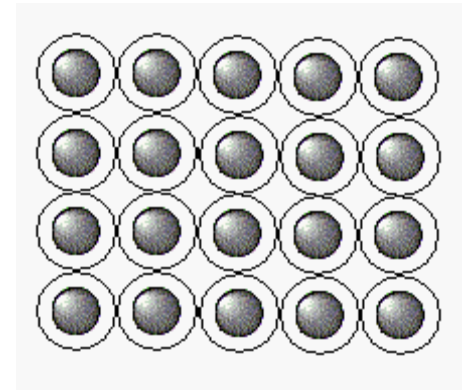
- **Solidi amorfi**: nei quali la disposizione delle particelle che li compongono è del tutto irregolare (es. vetri, materiali plastici, gomme...). non possiedono una T_{fus} definita.

Tra i solidi cristallini troviamo:

solidi metallici: sono costituiti da cationi metallici tenuti insieme da un mare di elettroni (v. legame metallico); malleabili, duttili, conducono l'elettricità ed il calore

solidi ionici: sono costituiti da ioni legati da legame ionico (sali); duri, fragili, punti di fusione ed ebollizione elevati, quelli solubili in acqua danno soluzioni conduttrici

solidi molecolari: sono costituiti da molecole distinte congiunte tra loro da forze intermolecolari deboli (es. CO_2); punti di fusione ed ebollizione relativamente bassi, fragili se puri.

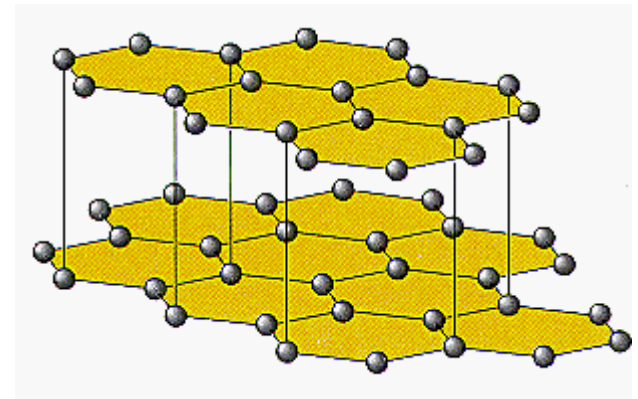


solidi covalenti o reticolari: sono costituiti da atomi legati tra loro da legami covalenti; duri, fragili, punti di fusione ed ebollizione elevatissimi, insolubili in acqua.

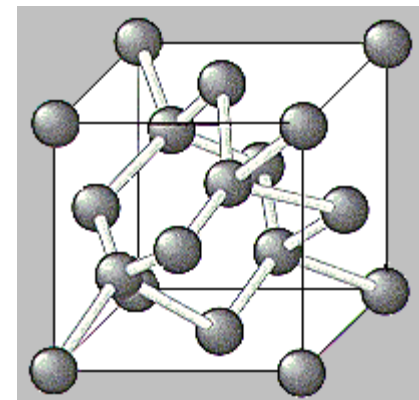
Es: *Due forme allotropiche del carbonio*: grafite e diamante

Forma allotropica: stessa specie ma diverso modo di legare gli atomi.

- ***grafite***: piani atomici di esagoni costituiti da C ibridati sp^2 trattenuti tra loro da deboli legami. E' un solido untuoso (i diversi piani possono scorrere facilmente).



- ***diamante***: ogni atomo di C è legato covalentemente ad altri quattro atomi mediante legami σ assicurati da ibridi sp^3 . Questa struttura spiega la sua grande durezza.



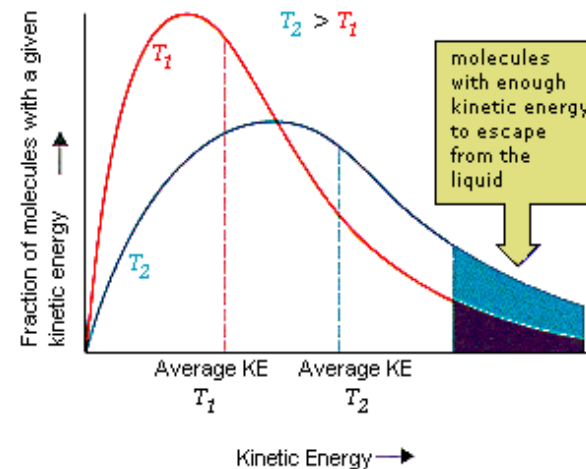
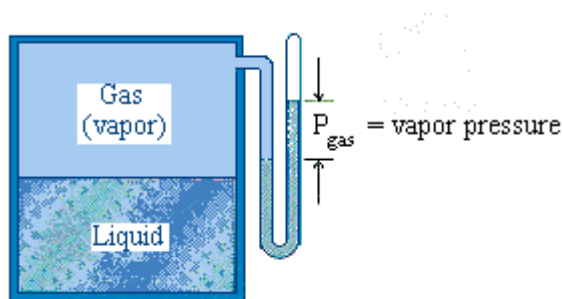
CAMBIAMENTI DI FASE

(*fase* = stato di aggregazione di una sostanza).

Pressione di vapore

Se osserviamo cosa succede microscopicamente in un recipiente chiuso contenente un liquido possiamo notare che un certo numero di molecole ha sufficiente energia cinetica da allontanarsi dalla superficie del liquido e passare in fase gassosa (*evaporazione*).

Allo stesso tempo un altro numero di molecole ha perso parte della propria energia cinetica e, colpendo il liquido, ritornano a farne parte (*condensazione*). Quando la velocità dei due processi è uguale abbiamo raggiunto un equilibrio dinamico (il processo sembra fermo solo perché velocità di evaporazione = velocità di condensazione).



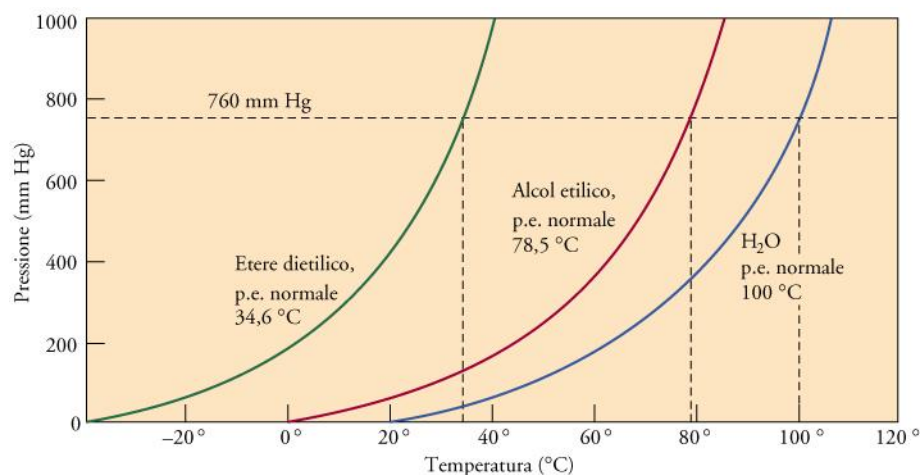
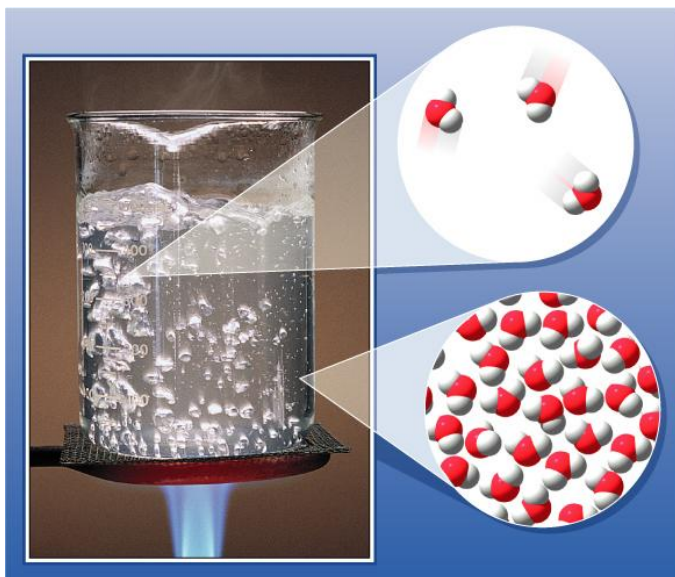
La pressione esercitata dalle molecole in fase gas sulle superfici del recipiente si chiama **pressione (o tensione) di vapore**.

La pressione di vapore dipende da:

temperatura: al suo aumentare aumenta la tensione di vapore;

l'entità delle **interazioni intermolecolari**: più sono alte più sarà difficile per una molecola abbandonare la superficie del liquido.

Quando la pressione di vapore di un liquido uguaglia la pressione atmosferica si verifica il processo dell'**ebollizione** (la **temperatura di ebollizione** è la temperatura alla quale la tensione di vapore uguaglia la pressione atmosferica).



Solidificazione e fusione

Quando le molecole hanno una energia così bassa da non potersi più svincolare e allontanare le une dalle altre i liquidi solidificano (*temperatura di solidificazione o congelamento*: temperatura alla quale i liquidi passano allo stato solido).

Es.: naftalene

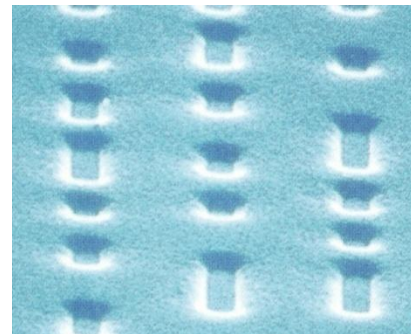
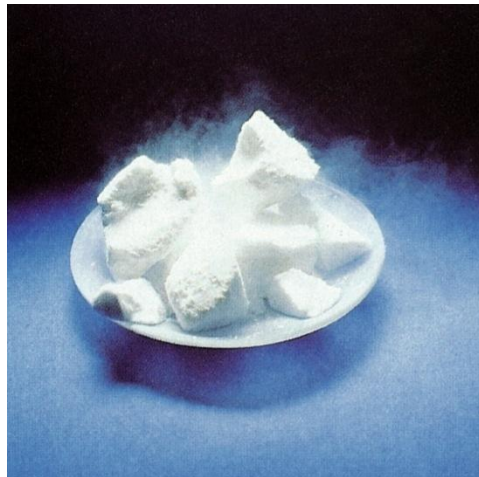


Sublimazione e deposizione

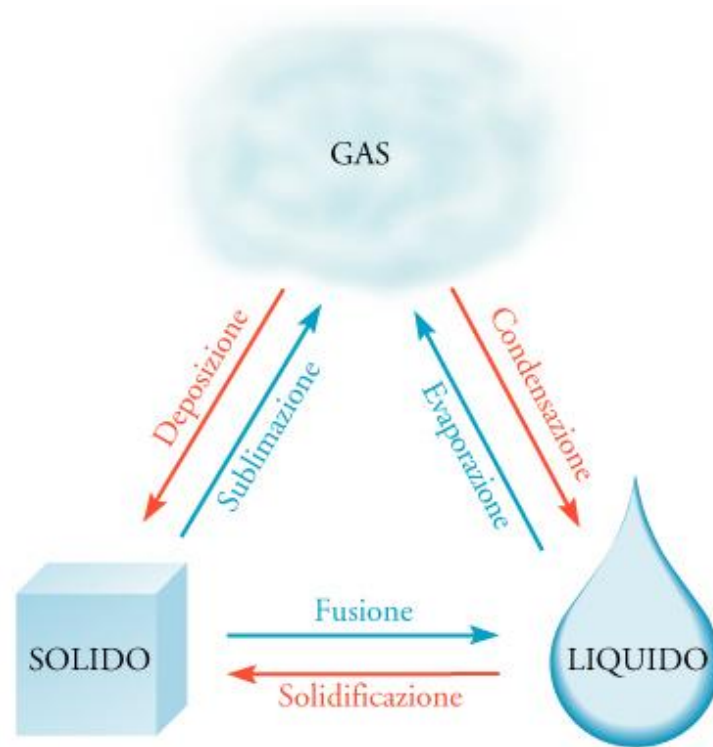
E' il passaggio di stato solido/gas.

(a) sublimazione: CO_2 solida=> ghiaccio secco

(b) deposizione: Al su CD-ROM



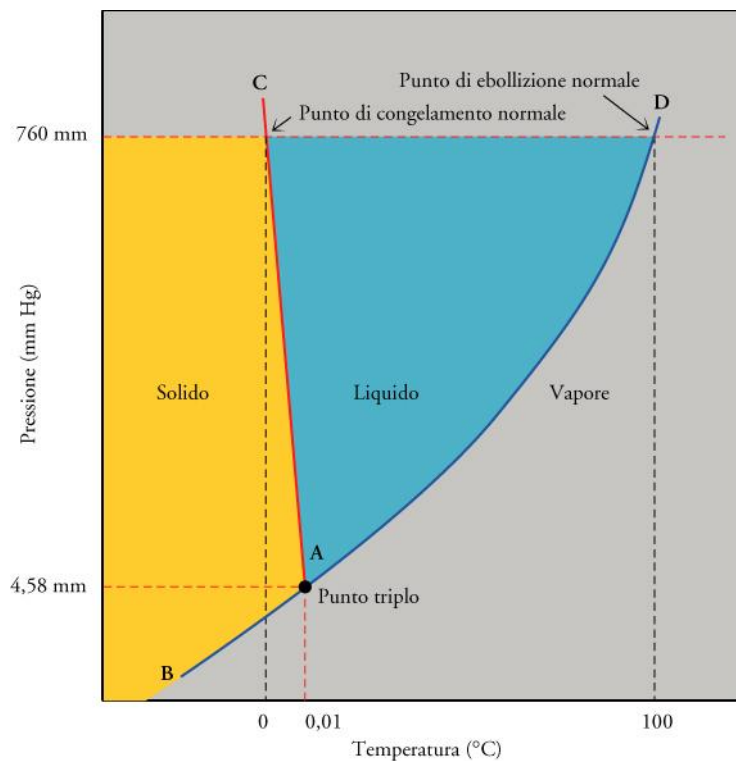
Riassumendo:



Diagrammi di stato

Indicano le temperature e le pressioni alle quali avvengono le trasformazioni di fase per un dato sistema.

Es: H_2O



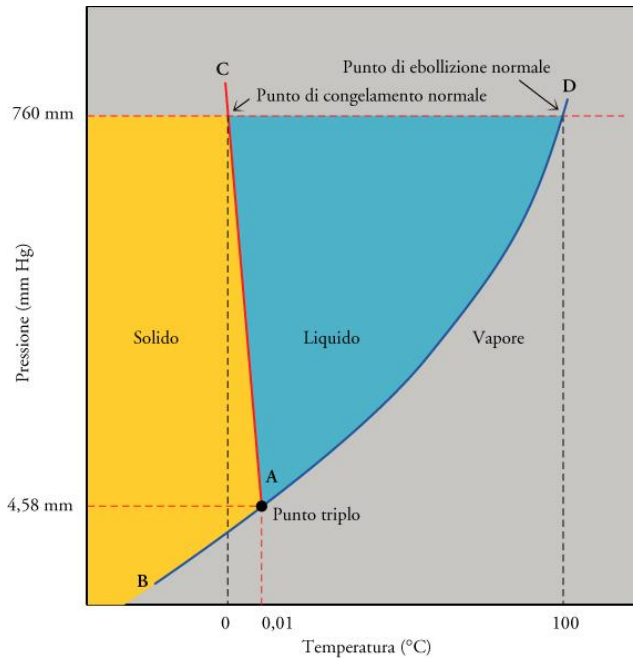
linea A-B: sublimazione /deposizione
(solido \leftrightarrow gas)

linea A-D: ebollizione/condensazione
(liquido \leftrightarrow gas)

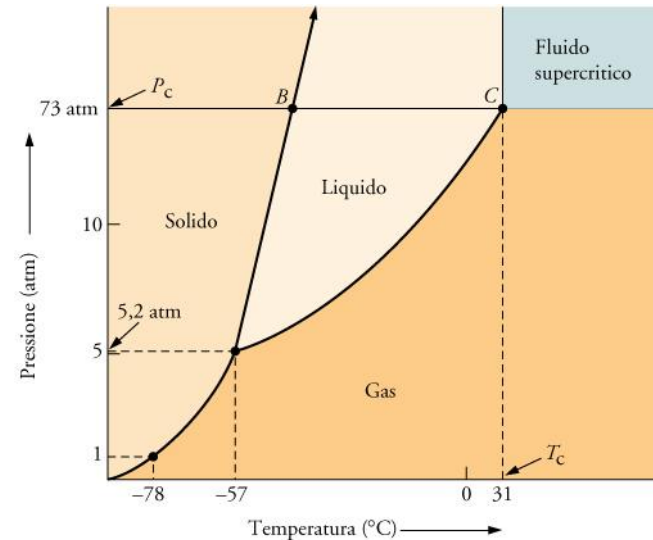
linea A-C: fusione/solidificazione
(solido \leftrightarrow liquido)

Il punto A è il *punto triplo* in cui coesistono in equilibrio tutte e tre le fasi.

Confronto H_2O/CO_2



H_2O



CO_2

E' importante sottolineare la diversa pendenza della curva solido-liquido (l'acqua ha una minore densità allo stato solido).

Fluido supercritico: è una quarta fase in cui la densità è simile a quella del liquido, ma le proprietà di flusso sono quelle di un gas (p.es. diffonde facilmente nella materia...). sono eccellenti solventi e trovano diverse applicazioni (es. estrazione della caffeina con CO_2 supercritica)