

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

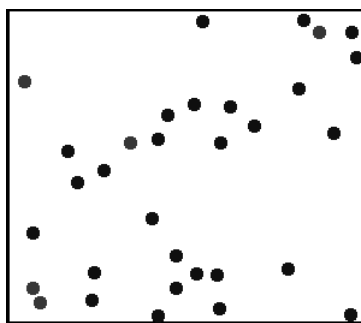
El. di Chimica e Chimica Fisica
Mod. 2 CHIMICA FISICA

Lezione 2

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 2010-2011

LO STATO GASSOSO



LO STATO GASSOSO

É lo stato fisico più semplice in quanto le interazioni tra molecole sono deboli. Il tipo e la forza di queste interazioni dipendono dalla complessità delle molecole del gas e dalla frequenza degli urti tra le molecole.

Se gli urti tra le molecole costituiscono avvenimenti sporadici, il che è possibile a bassa pressione (ad es. 10^2 Pa), è lecito trascurare il contributo delle interazioni molecolari all'energia totale. Ciò equivale a trattare il sistema gassoso come un'assemblea di corpi indipendenti tra loro.

Quando un gas si trova in queste condizioni ed è costituito da molecole monoatomiche obbedisce alla legge di Boyle del GAS IDEALE.

GAS IDEALE

Legge di Boyle

$$pV = n R T$$

Equazione di stato

$$pV_m = R T$$

p è la pressione espressa in Pa, cioè Newton m^{-2}

$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ è la costante universale dei gas.

V_m = volume specifico, è espresso in $(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$.

T ?

$$V_m = V/n$$

Per n moli di gas ideale, l'equazione di Boyle:

$$pV = n RT$$

dove

$V = n V_m$ espresso in m^3 .

$[pV_m] = [RT] = [\text{energia mol}^{-1}] :$

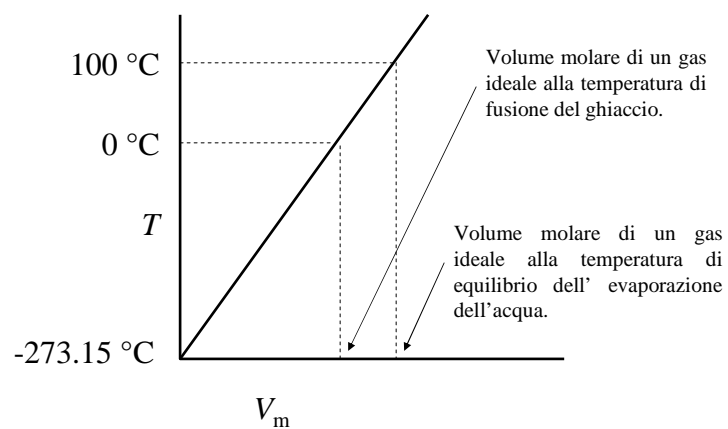
le rispettive unità di misura sono $J \text{ mol}^{-1}$

Per $p = 1 \text{ atm} \equiv 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$,

$V_m = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \equiv 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Gas IDEALE $pV = n R T$

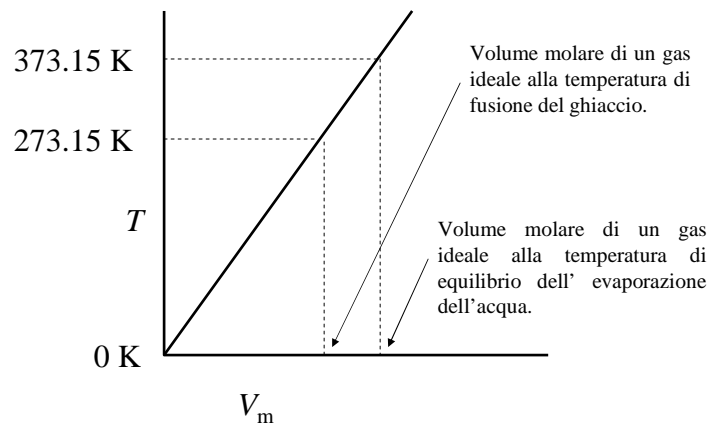
Per $p = 1 \text{ atm}$ e $n = 1 \text{ mol}$



Temperatura assoluta. Unità di misura: grado Kelvin (K)

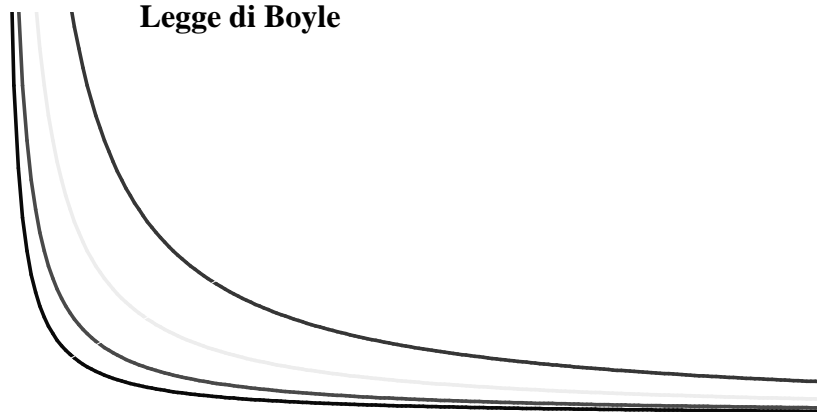
$$\Delta T \text{ (K)} = \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273.15$$



GAS IDEALE

Legge di Boyle



Miscela di gas ideali

I gas ideali sono tra loro miscibili in tutte le proporzioni.

Fissati T e V , la pressione di una miscela di gas ideali, A, B, C, è:

$$p = (n_A + n_B + n_C) RT/V$$

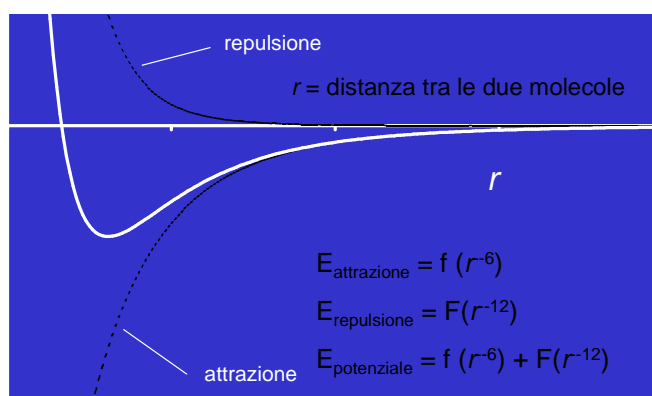
La pressione che il gas A eserciterebbe se fosse da solo ad occupare l'intero volume V , alla temperatura T , è la cosiddetta pressione parziale di A, $p_A = n_A RT/V$.

$p_A/p = n_A / (n_A + n_B + n_C) = X_A$ = frazione molare di A. Pertanto,

$$p_A = X_A p, \quad p_B = X_B p, \quad p_C = X_C p.$$

LEGGE DI DALTON

$$(p_A + p_B + p_C) = (X_A + X_B + X_C) p = p$$



GAS REALI

1. Nei gas reali le interazioni tra molecole non sono trascurabili.
2. Per ciascuno di essi si deve definire una specifica relazione $p = p(V_m)$, denominata EQUAZIONE DI STATO.
3. Ogni equazione di stato cerca di rappresentare l'effetto complessivo delle forze di interazione tra le molecole.
4. La forma analitica di una equazione di stato di un gas reale deve potersi ridurre alla legge di Boyle ($pV_m = RT$) per $p \rightarrow 0$.
5. La sua specificità è assicurata dalla presenza di parametri caratteristici del gas considerato.
6. A causa delle interazioni tra le molecole, a temperature sufficientemente basse e pressioni sufficientemente elevate, ogni gas reale passa allo stato liquido e/o allo stato solido.

L'equazione di stato più nota è quella di **Van der Waals**

$$(p + a/V_m^2) \times (V_m - b) = RT$$

i valori dei coefficienti "a" e "b" cambiano da gas a gas.

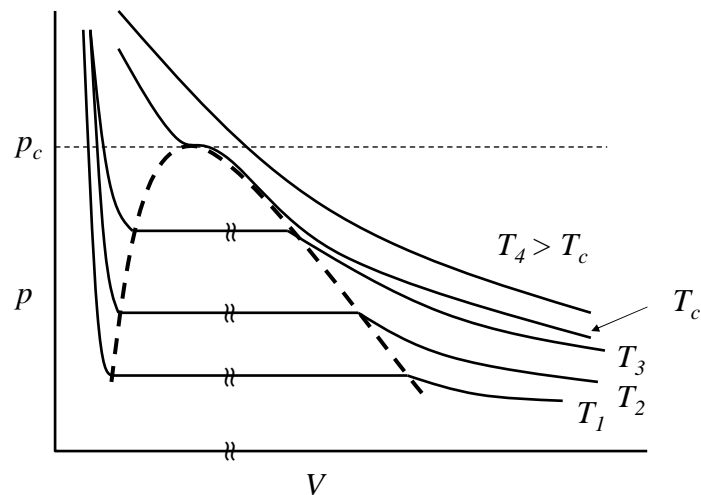
La stessa equazione può essere riscritta come equazione di terzo grado in V_m che ammette tre radici.

$$V_m^3 - (b - RT/p)V_m^2 + (a/p)V_m - (ab)/p = 0$$

I valori di p e T per i quali le tre radici sono reali e coincidenti sono denominati rispettivamente

**pressione critica, p_c , e temperatura critica, T_c ,
e definiscono il cosiddetto PUNTO CRITICO nel
piano (p, T)**

GAS REALI



CAMPANA DI ANDREWS

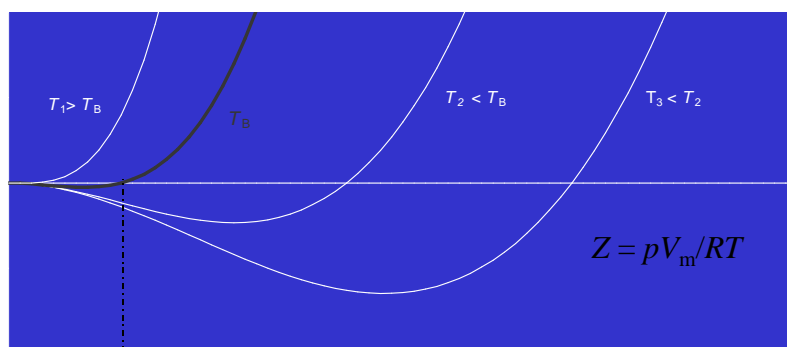
Da sinistra a destra del piano (p, V_r) :

1. Il sistema è liquido e l'isoterma è caratterizzata da una derivata dp/dV_r negativa e molto grande;
2. Il sistema è costituito da vapore saturo (cioè sono presenti sia la fase vapore che la fase liquida) e la derivata dp/dV_r è nulla (tratto isobaro);
3. Il sistema è costituito da vapore insaturo (non è presente liquido) e la derivata dp/dV_r torna ad essere negativa, con andamento simile a quello previsto per un gas ideale.
4. Il luogo dei punti estremi dei tratti isobari è una curva a campana, che delimita la regione del piano (p, V_r) corrispondente allo stato di vapore saturo. Questa curva viene denominata CAMPANA DI ANDREWS.
5. Per $T > T_c$ e $p > p_c$, il sistema è un fluido supercritico.

FLUIDI SUPERCRITICI

I gas che si trovano nelle condizioni: $p_r > 1$ e $T_r > 1$ non possono essere liquefatti per semplice compressione: essi non sono quindi vapori insaturi. Nello stesso tempo, il loro comportamento è molto diverso da quello dei gas ideali, poichè la loro pressione è troppo elevata. Proprio a causa della elevata pressione, questi gas possono avere densità confrontabile con quella dei liquidi e condividere con questi alcune proprietà importanti, tra le quali deve essere ricordata la capacità di solubilizzare sostanze non gassose. I gas in queste condizioni ricevono pertanto la denominazione particolare di FLUIDI SUPERCRITICI.

Dello stato gassoso i fluidi supercritici mantengono la capacità di diffondere facilmente all'interno di sistemi porosi, dove possono sciogliere (e trascinare con sé) alcuni dei componenti chimici presenti. E' sufficiente ridurre la pressione per ritornare dallo stato di fluido supercritico ad uno stato a bassa densità (cioè quello abituale delle sostanze aeriformi) con immediata perdita delle capacità solventi. Per questo motivo i fluidi supercritici vengono utilizzati per processi di estrazione di sostanze pregiate (aromi, essenze, lipidi, ecc.) contenute in tessuti animali e vegetali che, per l'uso ad esse destinato, non devono contenere tracce di solvente. Il composto più utilizzato allo stato di fluido supercritico per la estrazione di sostanze di interesse farmacologico e alimentare è certamente l'anidride carbonica, CO_2 .



a p bassa le molecole si attraggono; a p alta si respingono
PUNTO DI BOYLE: è il punto del piano (Z, p) in cui la curva $Z(p)$ interseca la retta $Z = 1$. La Temperatura di Boyle, T_B , è quella per cui $Z=1$ per $p = 0.1$ MPa.