

Stati d'aggregazione della materia

SOLIDO:
Forma e
volume propri.

LIQUIDO:
Forma del
recipiente in cui
è contenuto, ma
volume proprio.

GASSOSO:
Forma e volume
del recipiente
in cui è
contenuto.

Parametri di stato

S.I.

Più comuni in chimica

Volume:

m^3

L

Massa:

kg

g

Pressione:

Pa = Nm^{-2}

atm

Temperatura:

K

°C

GAS

Non hanno né forma né volume propri. Sono facilmente comprimibili.

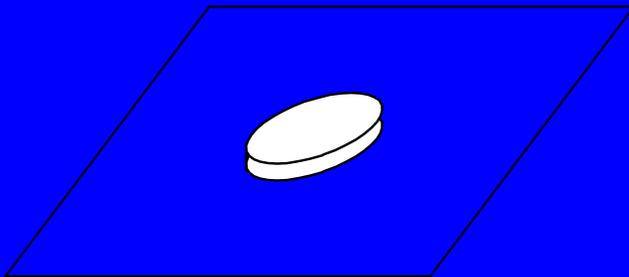
Sono in genere gassose le sostanze costituite da molecole piccole e di basso peso molecolare.



PRESSIONE

La pressione si definisce come la **forza esercitata per unità di superficie**

$$\text{Pressione} = \frac{\text{Forza}}{\text{Area}} = \frac{F}{A}$$



moneta su un piano

F peso della moneta

A area della moneta

Esempio:

Quale è la pressione esercitata da una moneta da 500 Lire (caratterizzata da una massa di 6,81 g e da un raggio di 13,0 mm)?

$$F = m \times g = (6,81 \times 10^{-3} \text{ Kg}) \times (9,81 \text{ m/s}^2) = 6,71 \times 10^{-2} \text{ Kg m/s}^2$$

$$A = \pi r^2 = 3,14 \times (13,0 \times 10^{-3})^2 = 5,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{6,71 \times 10^{-2} \text{ Kg m/s}^2}{5,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 126 \text{ Kg / (ms}^2)$$

L'unità di misura della pressione è chiamata Pascal (Pa) nel SI.

Il Pascal ha dimensioni $\text{Kg}/(\text{ms}^2)$ o $\text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$

E' una unità di misura molto piccola (circa 100 000 volte più piccola della pressione atmosferica).

Spesso in pratica si usa una unità di misura non SI, l'**atmosfera** corrispondente alla pressione esercitata al livello del mare dall' atmosfera terrestre.

MISURA DELLA PRESSIONE ATMOSFERICA

Anche i gas esercitano una pressione.
Per misurare la pressione dell'atmosfera
si utilizza un dispositivo chiamato
barometro (Torricelli, 1643)

Al livello del mare **$h=760$ mm**

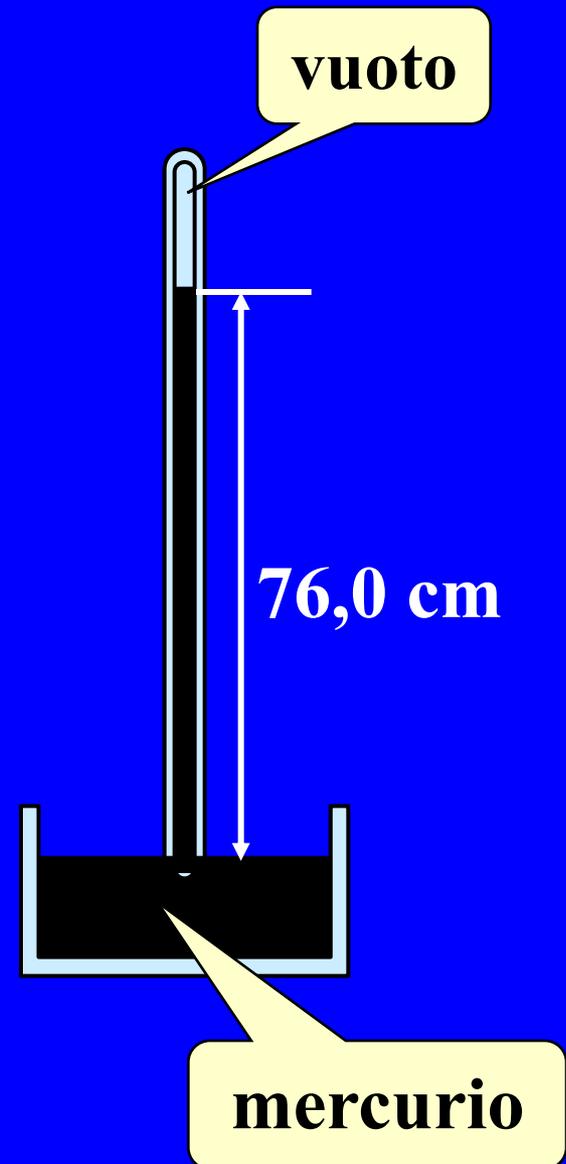
1 atmosfera = 760 mmHg (torr)

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

$$F = m \cdot g = V \cdot d \cdot g = A \cdot h \cdot d \cdot g$$

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

$$P = \frac{A h d g}{A} = h d g$$



Conversione Pascal - atmosfera

$$d (\text{Hg}) = 13,6 \text{ g/cm}^3 = 13,6 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

$$\begin{aligned} P = h d g &= 0,760 \text{ m} \times 13,6 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3 \times 9,81 \text{ m/s}^2 = \\ &= 1,013 \times 10^5 \text{ Kg/(m s}^2) = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Manometro =

dispositivo per misurare la pressione di un gas

Leggi empiriche dei gas

Le proprietà dei gas dipendono in maniera semplice da P , T , V e n . Quando due di queste grandezze sono costanti esiste una relazione semplice fra le altre due. Tali relazioni furono scoperte tra la metà del 1600 e del 1800 e sono note come **leggi empiriche dei gas**.

Legge di Boyle

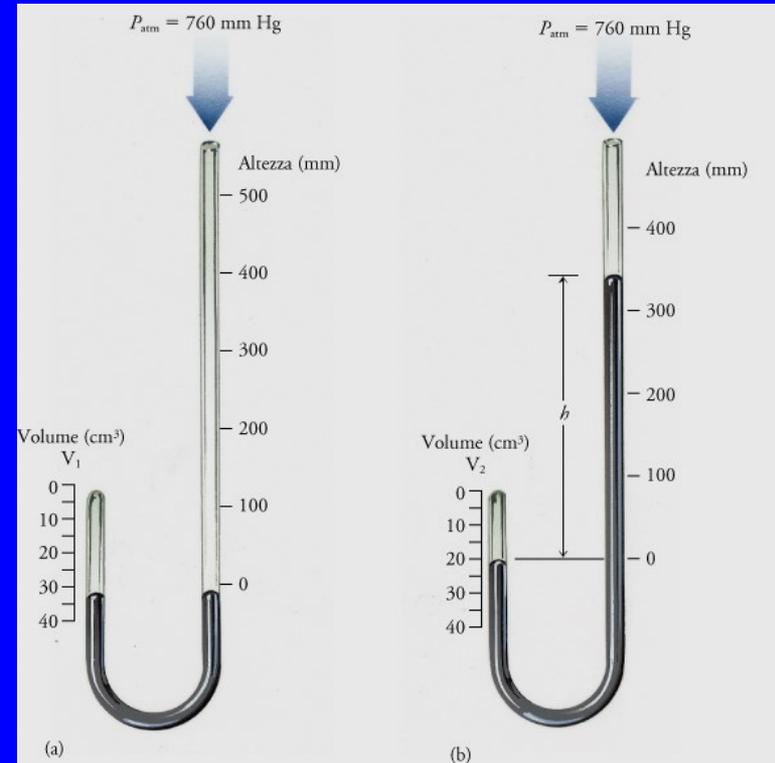
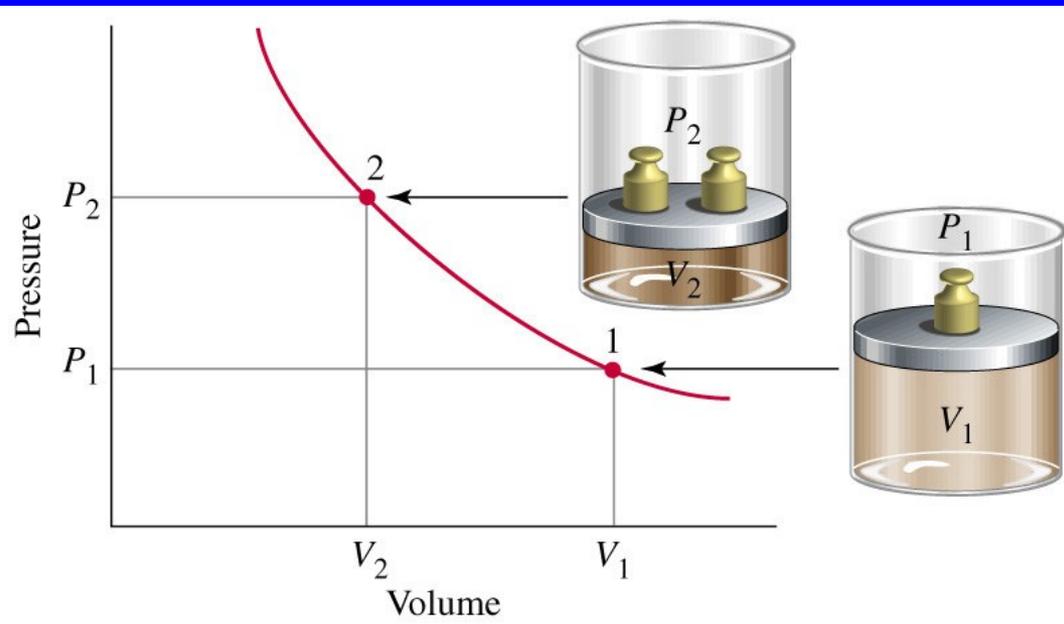
Legge di Charles

Legge di Avogadro

Leggi empiriche dei gas

Legge di Boyle

<u>V(L)</u>	<u>P(atm)</u>	<u>PV</u>
1	1	1
0,5	2	1
0,25	4	1



A temperatura costante P e V sono inversamente proporzionali

Legge di Boyle

$$PV = \text{costante}$$



$$V \propto 1/P$$

con $T, n = \text{cost.}$

Uso della legge di Boyle

$$P_i V_i = P_f V_f$$

dove $i =$ iniziale
 $f =$ finale

Problema: Una certa quantità di ossigeno occupa 50,0 L a 15,7 atm. Quale volume occuperà a 1,00 atm?

$$V_i = 50,0 \text{ L} \quad P_i = 15,7 \text{ atm}$$

$$V_f = ? \quad P_f = 1,00 \text{ atm}$$

$$P_i V_i = P_f V_f$$

$$V_f = \frac{P_i V_i}{P_f} = \frac{15,7 \text{ atm} \times 50,0 \text{ L}}{1,00 \text{ atm}} = 785 \text{ L}$$

Temperatura

Tutti abbiamo un'idea intuitiva del significato di temperatura, ma è difficile darne una definizione quantitativa esatta.

Abbiamo una sensazione istintiva del caldo e del freddo e sappiamo che il calore passa da un oggetto più caldo ad uno più freddo \Rightarrow possiamo fare solo misure relative

Da questo si può però definire una **scala di temperatura**

0°C \Rightarrow temperatura di congelamento dell'acqua

100°C \Rightarrow temperatura di ebollizione dell'acqua

Scala Celsius

E i punti intermedi fra 0°C e 100°C ?

Esistono proprietà meccaniche che dipendono dalla temperatura.

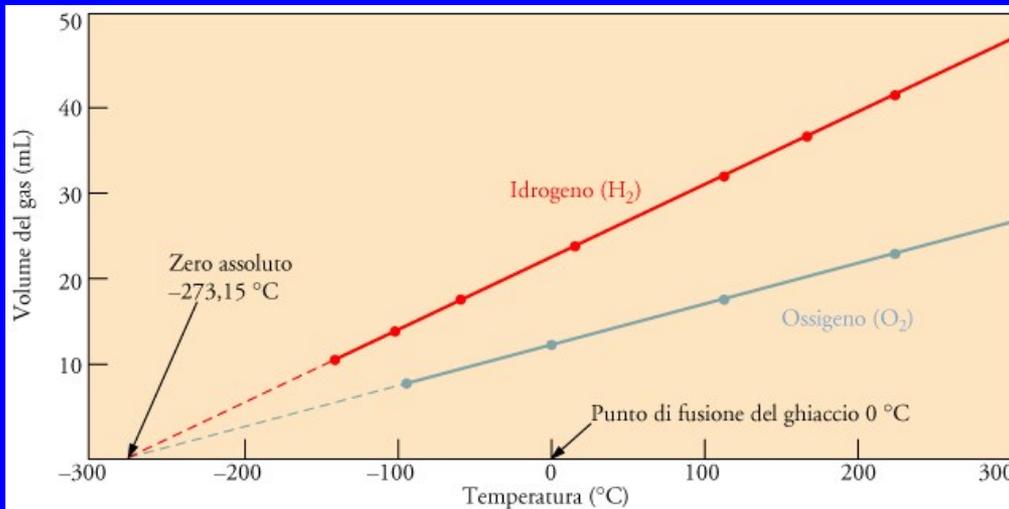
Es.: il volume del mercurio aumenta aumentando la temperatura e si ipotizza una relazione lineare tra volume e temperatura (ma è un'ipotesi che non è valida per ogni temperatura)

La quantità di calore di un sistema è correlata alla temperatura ma la temperatura non è una misura della quantità di energia termica

Si può dire che su scala microscopica la temperatura è direttamente correlata al movimento di atomi e molecole. Dunque un incremento della temperatura corrisponde ad un incremento del movimento di atomi e molecole

Legge di Charles

Il volume di un gas dipende dalla temperatura ed aumenta con essa. In particolare a **pressione costante** il volume di un gas aumenta linearmente con la temperatura



$$V = a + b t$$

↓ ↓ ↘
costanti t = temperatura in °C

A pressione sufficientemente bassa per qualsiasi gas le rette si intersecano tutte in un unico punto sull'asse delle ascisse.

Questo punto corrisponde a **-273,15 °C**

Ciò implica che a $t = -273,15^{\circ}\text{C}$ $V = 0$.

Questo però non è possibile perché i gas liquefano prima.

La costante **a** può essere eliminata osservando che $V=0$ quando $t=-273,15$

$$0 = a + b (-273,15) \quad \text{da cui} \quad \mathbf{a = 273,15 b}$$

L'equazione per V può essere riscritta

$$V = 273,15 b + b \cdot t = b (t + 273,15)$$

Definiamo ora una nuova scala delle temperature detta
SCALA KELVIN

$$\mathbf{T = t + 273,15}$$

unità **K** gradi Kelvin
(t °C gradi centigradi)

Si ottiene quindi:

$$\mathbf{V = b \cdot T}$$

che è la forma finale della legge di Charles

Legge di Charles

A pressione costante il volume di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta

$$V = b \cdot T \quad \text{oppure} \quad \frac{V}{T} = \text{costante} \quad \text{a } P \text{ costante}$$

Uso della legge di Charles

$$\frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i}$$

dove i= iniziale f= finale

Problema: Un gas ha un volume di 785 L a 21°C. Quale è il suo volume a 28°C?

$$\frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i}$$

$$V_f = \frac{V_i}{T_i} \times T_f$$

$$V_i = 785 \text{ L}$$

$$T_i = 21 + 273 = 294 \text{ K}$$

$$V_f = ?$$

$$T_f = 28 + 273 = 301 \text{ K}$$

$$V_f = \frac{V_i}{T_i} \times T_f = 785 \text{ L} \times \frac{301 \text{ K}}{294 \text{ K}} = 804 \text{ L}$$

Legge combinata dei gas

Abbiamo visto

Legge di Boyle

$$V \propto 1/P$$

con $T, n = \text{cost.}$

Legge di Charles

$$V \propto T$$

con $P, n = \text{cost.}$

Queste possono essere combinate per dare

$$V \propto T/P$$

oppure

$$V = \text{costante} \times \frac{T}{P}$$

o ancora

$$\frac{PV}{T} = \text{costante}$$

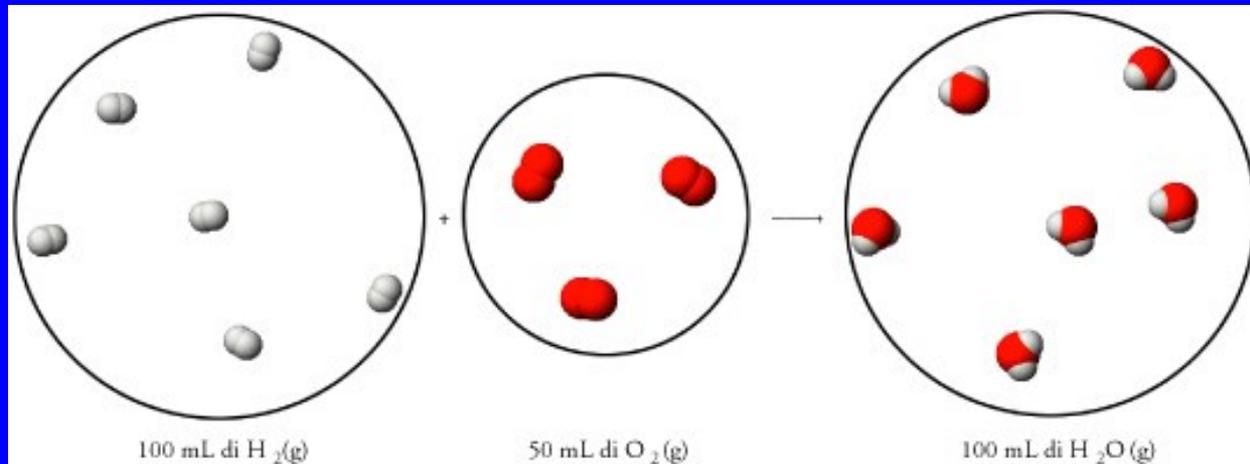
con $n = \text{cost.}$

Legge di Avogadro

Nel 1808 Gay-Lussac dopo alcuni esperimenti concluse che per reazioni in fase gassosa, alla stessa pressione e temperatura, i rapporti di volume dei reagenti sono espressi da numeri interi



2 volumi 1 volume 2 volumi



Nel 1811 Avogadro interpretò questi risultati in quella che oggi è nota come la **legge di Avogadro**:

Volumi uguali di qualsiasi gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole

Una mole di ogni gas contiene lo stesso numero di molecole (il numero di Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$) e per tale legge deve occupare lo stesso volume ad una certa temperatura e pressione.

Il volume di una mole di gas è chiamato **volume molare V_m** e a 0°C ed 1 atm di pressione vale 22,4 L/mol (dipende quindi da T e P ma non dalla natura del gas).

Le condizioni di 0°C ed 1 atm di pressione sono spesso dette condizioni di temperatura e pressione standard (STP). (vale solo per i gas).

GAS IDEALI

Le leggi dei gas finora incontrate si applicano a **tutti** i gas, indipendentemente dalla loro natura chimica.

In realtà, questa validità universale si osserva solo in determinate condizioni sperimentali, dove il comportamento dei gas viene definito **ideale**.

Il comportamento di un gas può considerato **ideale** quando:

- il volume delle particelle di gas è trascurabile (bassa P)
- le interazione fra particelle di gas sono trascurabili (alta T)

Il gas ideale è un esempio tipico di modello fisico.

In condizioni non ideali (reali) questo modello "non regge" e le equazioni di Boyle, Charles, Avogadro si applicano diversamente a sostanze diverse (perdita della validità generale).

LEGGE DEI GAS IDEALI

Abbiamo visto

$$V = \text{costante} \times \frac{T}{P}$$

per una certa quantità di gas

Questa costante non dipende da T e da P ma solo dalla quantità di gas. Se prendiamo in considerazione una mole di gas e chiamiamo R il valore di questa costante possiamo scrivere

$$V_m = R \times \frac{T}{P}$$

Poiché V_m non dipende dalla natura del gas (legge di Avogadro), nemmeno R dipenderà dalla natura del gas

Si può ricavare il valore della costante R considerando le condizioni standard

$$R = V_m \times \frac{P}{T} = 22,4 \text{ L/mol} \times \frac{1,00 \text{ atm}}{273 \text{ K}} = 0,0821 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}$$

Se moltiplichiamo entrambi i membri per n (le moli di gas)

$$V_m = R \times \frac{T}{P}$$

per n

$$\underbrace{n V_m}_V = n R \times \frac{T}{P}$$

da cui

$$P V = n R T$$

LEGGE DEI GAS IDEALI

Applicazioni della legge dei gas ideali

Note tre delle quantità P , V , T , n si calcola la quarta usando la formula $PV=nRT$

Problema: Quanti grammi di O_2 ci sono in una bombola di 50,0 L a $21^\circ C$ se la pressione è 15,7 atm?

$$P = 15,7 \text{ atm} \quad V = 50,0 \text{ L} \quad T = 21 + 273 = 294 \text{ K} \quad n = ?$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{15,7 \cancel{\text{ atm}} \times 50,0 \cancel{\text{ L}}}{0,0821 \cancel{\text{ L atm}} / (\cancel{\text{ K}} \text{ mol}) \times 294 \cancel{\text{ K}}} = 32,5 \text{ mol}$$

$$\text{massa } O_2 = 32,5 \text{ mol} \times 32,0 \text{ g/mol} = 1,04 \times 10^3 \text{ g}$$

Problema: Quale è la pressione di una bombola di 50,0 L che contiene 3,03 Kg di O_2 a $23^\circ C$?

Densità dei gas

Abbiamo già visto che la densità è definita come

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{m}{V}$$

Per un gas ideale $PV = nRT$ dove $n = \frac{\text{massa}}{\text{massa molare}} = \frac{m}{M_m}$

Quindi

$$PV = \frac{m}{M_m} RT$$

da cui

$$PM_m = \frac{m}{V} RT = dRT$$

E si ottiene

$$d = \frac{PM_m}{RT}$$

$$d = \frac{P M_m}{R T}$$

- Questa equazione permette di calcolare d ad una certa T e P per una sostanza con massa molare nota
- Essa permette anche di determinare il peso molecolare di una sostanza di cui sia nota la densità a T e P date (Dumas, 1826)

Problema: Quale è la densità dell'ossigeno, O_2 , a $25^\circ C$ e a $0,850 \text{ atm}$?

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

$$d = \frac{P M_m}{R T} = \frac{0,850 \text{ atm} \times 32 \text{ g/mol}}{0,0821 \text{ L atm / (K mol)} \times 298 \text{ K}} = 1,11 \text{ g/L}$$

Problema: Quale è il peso molecolare di una sostanza che pesa 0,970 g il cui vapore occupa 200 ml a 99°C e 0,964 atm?

$$T = 99 + 273 = 372 \text{ K}$$

$$d = \frac{0,970 \text{ g}}{0,200 \text{ L}} = 4,85 \text{ g/L}$$

$$M_m = \frac{d R T}{P} = \frac{4,85 \text{ g/L} \times 0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 372 \text{ K}}{0,964 \text{ atm}} = 154 \text{ g/mol}$$

Problema: Un composto è costituito dal 54,5% di carbonio, dal 36,4% di ossigeno e dal 9,1% di idrogeno. Determinare la formula molecolare di tale composto sapendo che 0,345 g occupano 120 ml a 100°C e 1,00 atm.

$$\text{C} \quad \frac{54,5 \text{ g}}{12,0 \text{ g/mol}} = 4,54 \text{ mol} \quad \frac{4,54}{2,28} = 1,99 \quad \longrightarrow$$

Formula empirica



$$\text{H} \quad \frac{9,10 \text{ g}}{1,01 \text{ g/mol}} = 9,01 \text{ mol} \quad \frac{9,01}{2,28} = 3,96$$

Formula molecolare:



$$\text{O} \quad \frac{36,4 \text{ g}}{16,0 \text{ g/mol}} = 2,28 \text{ mol} \quad \frac{2,28}{2,28} = 1,00$$

$$d = \frac{0,345 \text{ g}}{0,120 \text{ L}} = 2,87 \text{ g/L}$$

$$M_m = \frac{d R T}{P} = \frac{2,87 \text{ g/L} \times 0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 373 \text{ K}}{1,00 \text{ atm}} = 87,9 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{87,9}{44,0} = 2,00 \quad \longrightarrow \quad (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2 \quad \text{cioè} \quad \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$$

Stechiometria e volume dei gas

Usando la legge dei gas ideali è possibile introdurre i volumi (o la pressione) dei gas nei problemi stechiometrici.

Esempio: Data la reazione



quanti litri di ossigeno è possibile ottenere a 298 K e 1,02 atm da 1,226 g di KClO_3 ?

$$n_{\text{KClO}_3} = \frac{1,226 \text{ g}}{122,6 \text{ g/mol}} = 0,0100 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,0100 \text{ mol}_{\text{KClO}_3} \times \frac{3 \text{ mol}_{\text{O}_2}}{2 \text{ mol}_{\text{KClO}_3}} = 0,0150 \text{ mol}$$

da $PV = nRT$ si ricava

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,015 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm}/(\text{K mol}) \times 298 \text{ K}}{1,02 \text{ atm}} = 0,360 \text{ L}$$

In maniera analoga si risolvono problemi in cui è dato il volume di O_2 sviluppato e si vuole sapere il peso di KClO_3 necessario a produrlo

Esempio: Le automobili sono equipaggiate con gli air-bag che si gonfiano automaticamente in caso di urto. Molti air-bag sono gonfiati con l'azoto, N_2 , che viene prodotto nella reazione chimica tra azoturo di sodio, NaN_3 , e ossido di ferro (III), Fe_2O_3 . La reazione, innescata da una scintilla, è molto veloce



Quanti grammi di azoturo di sodio occorre impiegare per avere 75,0 L di azoto gassoso a 25°C e 748 mmHg?

$$P = 748 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} = 0,984 \text{ atm}$$

$$V = 75,0 \text{ L}$$

$$T = (25 + 273) \text{ K} = 298 \text{ K}$$

$$n = ?$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,984 \text{ atm} \times 75,0 \text{ L}}{0,0821 \text{ L atm}/(\text{K mol}) \times 298 \text{ K}} = 3,02 \text{ mol}$$

$$3,02 \text{ mol}_{N_2} \times \frac{6 \text{ mol}_{NaN_3}}{9 \text{ mol}_{N_2}} = 2,01 \text{ mol}_{NaN_3}$$

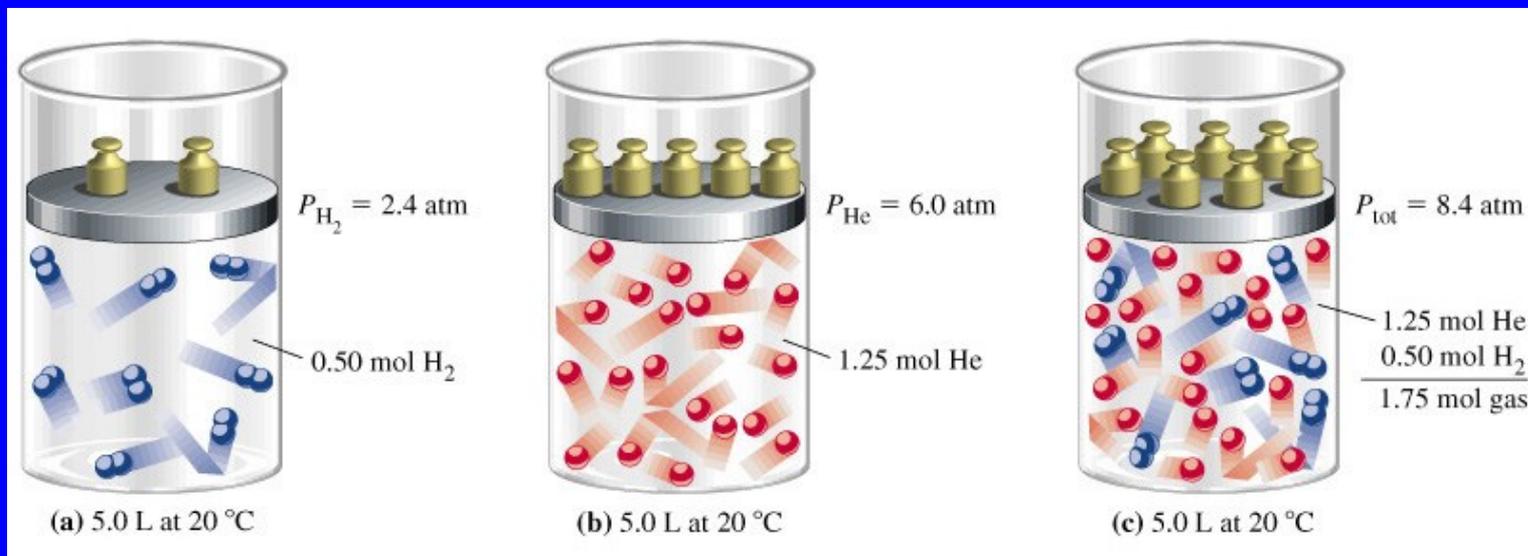
$$2,01 \text{ mol} \times 65,01 \text{ g/mol} = 131 \text{ g} \quad \text{di } NaN_3$$

Miscela di gas

In una miscela di gas ogni gas si espande fino a riempire il contenitore ed esercita la stessa pressione, detta **pressione parziale**, che eserciterebbe se fosse da solo nel contenitore

La **legge di Dalton** delle pressioni parziali stabilisce che la **pressione totale di una miscela di gas è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti la miscela:**

$$P_{\text{TOT}} = P_{\text{A}} + P_{\text{B}} + P_{\text{C}} + \dots$$



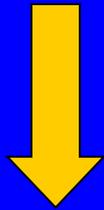
Le singole pressioni parziali seguono la legge dei gas ideali:

$$P_A V = n_A R T \quad \text{da cui} \quad P_A = n_A \frac{RT}{V}$$

La pressione totale può essere scritta:

$$P = P_A + P_B + \dots = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V} + \dots = \underbrace{(n_A + n_B + \dots)}_{\text{numero totale di moli} = n} \frac{RT}{V}$$

numero totale di moli = n



$$P = n \frac{RT}{V}$$

Si noti che a T e V fissati

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A \frac{RT}{V}}{n \frac{RT}{V}} = \frac{n_A}{n} = X_A$$

frazione molare:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_A}{n}; \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_B}{n}$$

$X_A \times 100$ è la percentuale molare

Nota la pressione totale e la composizione di una miscela di gas le pressioni parziali sono

$$P_A = X_A P \quad P_B = X_B P \quad \dots\dots\dots$$

da cui

$$X_A = \frac{P_A}{P} \quad X_B = \frac{P_B}{P} \quad X_C = \frac{P_C}{P}$$

La somma di tutte le frazioni molari dei componenti di una miscela è 1

Esempio: In un recipiente di 10,0 L sono posti 1,013 g di O₂ e 0,572 g di CO₂ a 18°C. Determinare: a) le pressioni parziali di O₂ e CO₂ ; b) la pressione totale; c) la frazione molare di O₂

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1,013 \text{ g}}{32,00 \text{ g/mol}} = 0,0317 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,572 \text{ g}}{46,00 \text{ g/mol}} = 0,0124 \text{ mol}$$

$$\text{a) } P_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{RT}{V} = 0,0317 \text{ mol} \frac{0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 291 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,0760 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \frac{RT}{V} = 0,0124 \text{ mol} \frac{0,0821 \text{ L atm/(K mol)} \times 291 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,0296 \text{ atm}$$

$$\text{b) } P = P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} = 0,0760 + 0,0296 = 0,106 \text{ atm}$$

$$\text{c) } x_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P} = \frac{0,0760}{0,106} = 0,717 \quad \text{il 71,7 \% di moli/molecole/volume}$$

TEORIA CINETICA DEI GAS

La legge dei gas ideali riassume certe proprietà fisiche dei gas a basse pressioni.

E' una legge empirica ma la sua semplicità e generalità inducono a chiedere se ci sia qualche spiegazione **microscopica**.

Applicazione delle leggi della meccanica allo studio dei gas.

Il gas è visto come un sistema di molecole in **moto continuo e casuale** \Rightarrow **energia cinetica**

L'**energia cinetica** di un corpo di massa **m** in moto con velocità **v** è data da

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

La **pressione esercitata dal gas** è dovuta all'**urto delle molecole con le pareti del recipiente**



La teoria cinetica permette di ricavare la legge dei gas ideali ed è basata sui seguenti postulati:

- ❖ Le molecole hanno dimensioni trascurabili (volume delle molecole trascurabile rispetto al volume totale)
- ❖ Le forze di attrazione o repulsione fra due molecole sono trascurabili \Rightarrow una molecola continua a muoversi con v costante fino a che non collide
- ❖ Le molecole si muovono casualmente in linea retta in tutte le direzioni e con diverse velocità
- ❖ Le collisioni tra le molecole sono elastiche (energia cinetica totale = cost)

Uno dei risultati fondamentali della teoria cinetica dei gas è che l'energia cinetica totale di una mole è uguale a $\frac{3}{2} RT$.

Se u è la velocità media delle molecole

$$E_k (\text{molare}) = \frac{3}{2} RT \quad \longrightarrow \quad N_A \times \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} RT$$

Interpretazione molecolare della temperatura: La temperatura è una misura dell'energia cinetica (o della velocità) delle particelle in fase gassosa.

Dall'equazione precedente si può dedurre:

$$u^2 = \frac{3RT}{N_A m} = \frac{3RT}{M_m}$$

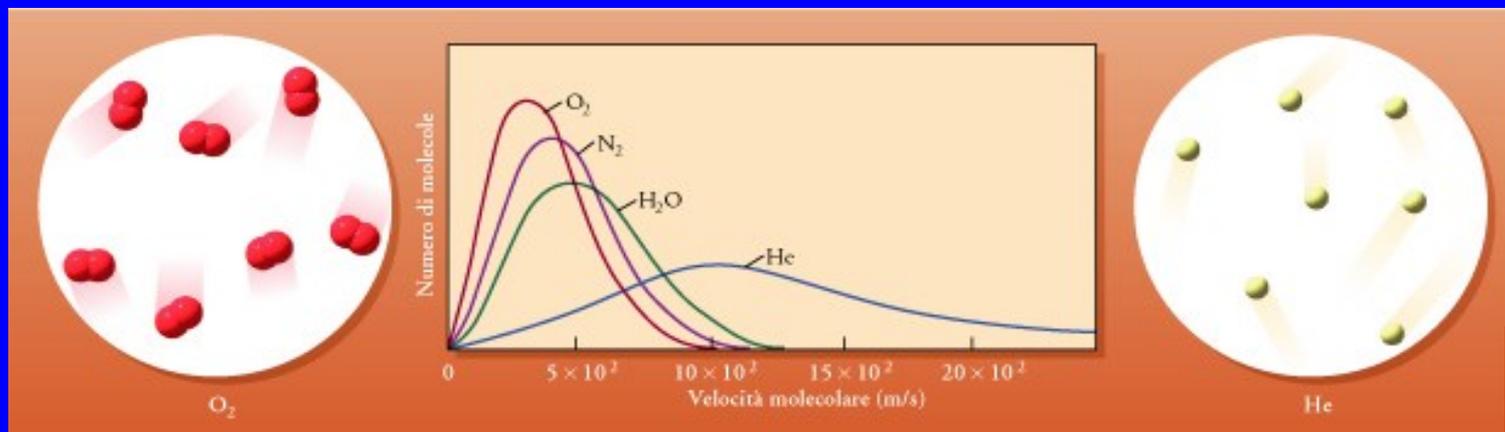
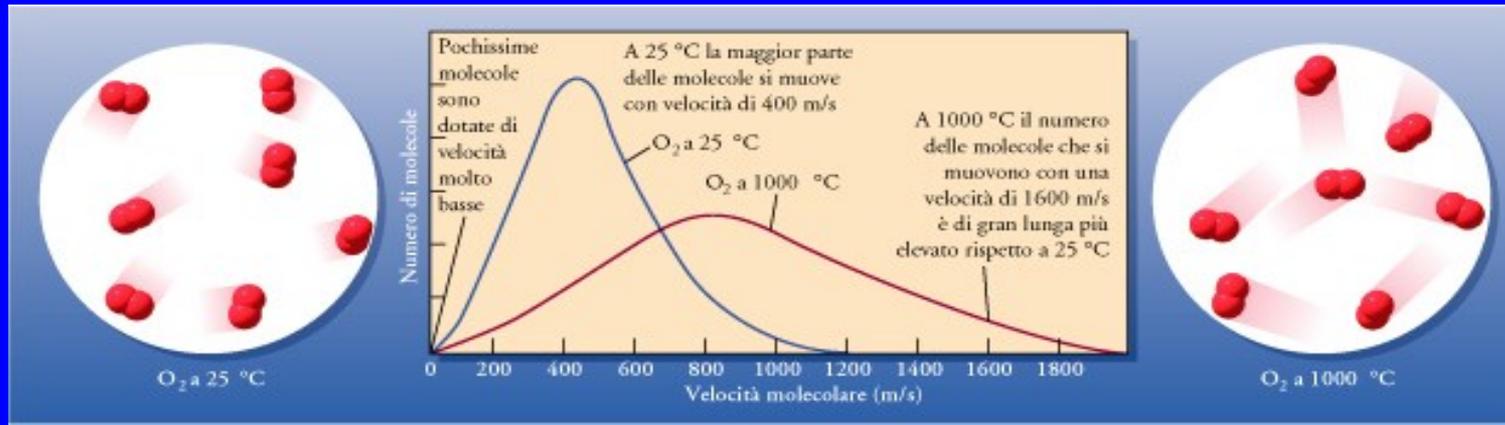
$N_A m = M_m$ massa molare

da cui $u = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$

Velocità quadratica media
(m/s)

In realtà $u = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$ è la **velocità quadratica media** delle molecole

Distribuzione delle velocità molecolari



028_KineticEnGas.MOV

Perchè sono importanti queste curve?

Alcuni processi (reazioni) avvengono solo se le molecole hanno velocità più grandi di un certo valore

Esempio: Calcolare la velocità quadratica media per le molecole di O_2 a $21^\circ C$

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} \quad \text{unità m/s}$$

$$T = 21 + 273 = 294 \text{ K}$$

$$M_m = 32,0 \text{ g/mol} = 32,0 \times 10^{-3} \text{ Kg/mol}$$

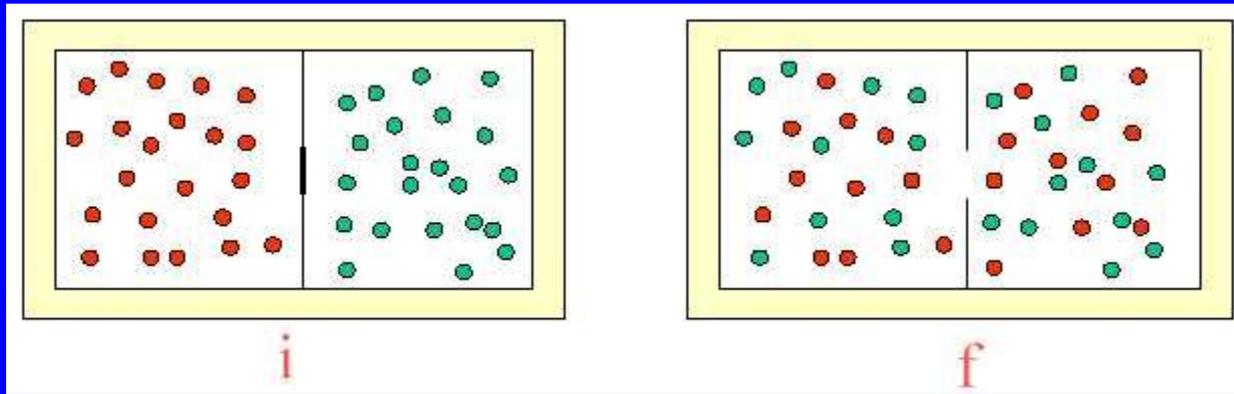
$$R = 8,31 \text{ Kg m}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})$$

$$u = \left(\frac{3 \times 8,31 \text{ Kg m}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}) \times 294 \text{ K}}{32,0 \times 10^{-3} \text{ Kg/mol}} \right)^{1/2} = 479 \text{ m/s}$$

Attenzione alle unità di misura!!!

Diffusione

La diffusione gassosa è il processo in cui un gas si mescola con un altro gas per occupare lo spazio con pressione parziale uniforme



La velocità di diffusione gassosa è molto più bassa di quella della singola molecola (u) a causa delle collisioni molecolari e del risultante moto a zig-zag

Effusione

L'effusione è il processo nel quale il gas fluisce nel vuoto attraverso un piccolo foro

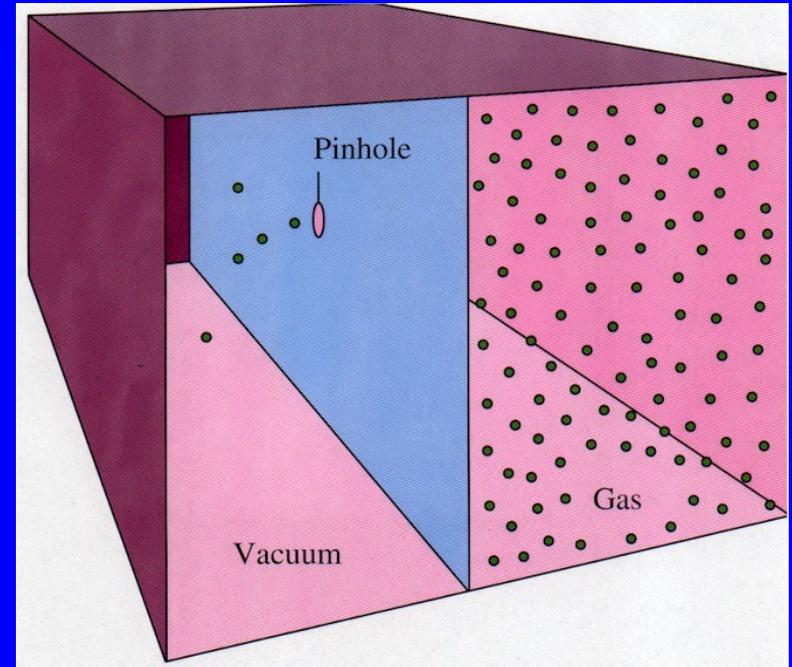
La velocità di effusione dipende dall'area del foro, dal numero di molecole per unità di volume e dalla velocità media delle molecole.

Legge di effusione di Graham: la velocità di effusione delle molecole di un gas, a temperatura e pressione costante, è inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare del gas

$$\text{velocità di effusione} \propto \frac{1}{\sqrt{M_m}}$$

Ciò deriva direttamente dal fatto che

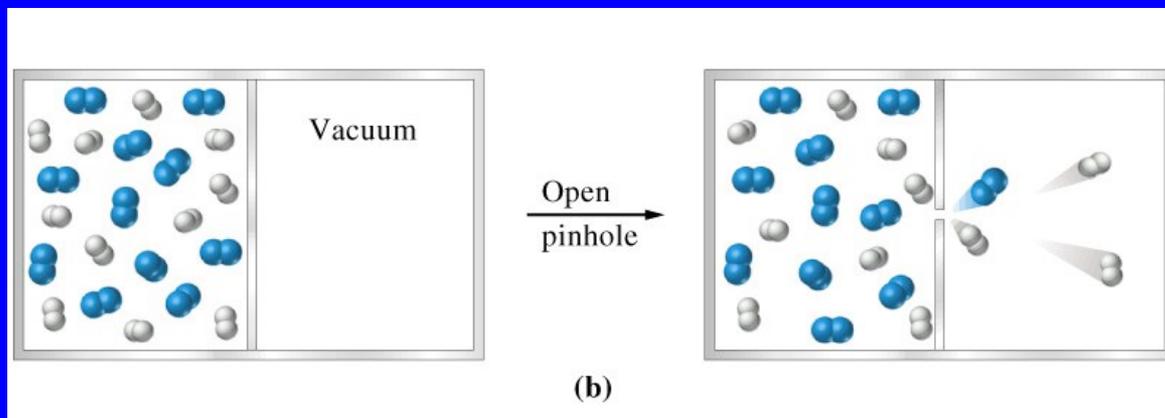
$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$



Applicazioni della legge di Graham

Problema: Calcolare il rapporto fra le velocità di diffusione di H_2 e N_2 a temperatura e pressione costanti

$$\frac{\text{velocità di effusione di } \text{H}_2}{\text{velocità di effusione di } \text{N}_2} = \sqrt{\frac{M_m(\text{N}_2)}{M_m(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{28,0 \text{ g/mol}}{2,0 \text{ g/mol}}} = 3,74$$



Problema: Per l'effusione di 10 mL di He da un recipiente occorrono 3,52 s. Quanto tempo occorre per l'effusione di 10 mL di O₂ dallo stesso recipiente alla stessa temperatura e pressione?

$$\text{velocità di effusione} = \frac{\text{volume effuso}}{\text{tempo di effusione}}$$

$$\text{tempo di effusione} \propto \frac{1}{u} \propto \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{M_m}}} \propto \sqrt{M_m}$$

$$\frac{\text{tempo di effusione di O}_2}{\text{tempo di effusione di He}} = \sqrt{\frac{M_m(\text{O}_2)}{M_m(\text{He})}} = \sqrt{\frac{32,0 \text{ g/mol}}{4,00 \text{ g/mol}}} = 2,83$$

$$\text{tempo di eff. O}_2 = 2,83 \times \text{tempo di eff. He} = 2,83 \times 3,52 \text{ s} = 9,96 \text{ s}$$

Il caso dell'uranio

I reattori a fissione utilizzano barre di uranio come combustibile. L'uranio naturale consiste di due isotopi:

U-235	U-238
dà luogo a fissione	non dà luogo a fissione

Abbondanza isotopica

0,72 %

99,27 %

Una barra di combustibile di uranio deve invece contenere circa il 3% di uranio-235 per sostenere la reazione nucleare.

Per aumentare la percentuale di U-235 (arricchimento) si trasforma prima l'uranio in UF_6 che si vaporizza facilmente. Il vapore viene poi fatto effondere attraverso una serie di membrane porose

$$M_m(^{235}\text{UF}_6) = 235,04 + 6 \times 19,00 = 349,04$$

$$M_m(^{238}\text{UF}_6) = 238,05 + 6 \times 19,00 = 352,05$$

$$\frac{u(^{235}\text{UF}_6)}{u(^{238}\text{UF}_6)} = \sqrt{\frac{M_m(^{238}\text{UF}_6)}{M_m(^{235}\text{UF}_6)}} = \sqrt{\frac{352,05 \text{ g/mol}}{349,04 \text{ g/mol}}} = 1,0043$$

Quindi il vapore che effonde è più ricco dello 0,4% in U-235 rispetto a quello originario. Ci vogliono quindi molti stadi di effusione (migliaia) per raggiungere la percentuale necessaria

Equazione di stato di van der Waals dei gas reali

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

Dimostrazione: a partire dall'equazione per i gas ideali

$$P_{\text{ideale}} V_{\text{ideale}} = nRT$$

$V_{\text{gas reale}} > V_{\text{gas ideale}}$: **volume non nullo delle molecole**

$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - nb$$

$P_{\text{gas reale}} < P_{\text{gas ideale}}$: **interazioni fra le molecole**

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