

## Lo Stato Gassoso

Le sostanze allo stato gassoso sono caratterizzate da una notevole uniformità di comportamento, indipendente dalla natura della sostanza stessa. Il comportamento di un gas può essere infatti descritto in ottima approssimazione attraverso una semplice relazione, l'equazione generale di stato, che collega fra loro i parametri tipici dello stato gassoso (pressione, **P**, volume, **V**, temperatura, **T**, detti funzioni di stato) e il numero di molecole che compongono il gas. Per questo motivo, lo stato gassoso è il più semplice degli stati di aggregazione della materia.

Alcuni elementi, indicati generalmente in rosso nella tavola periodica, quali H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, etc., e molti dei loro composti, purché a basso peso molecolare (ad esempio CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, etc.) sono **GASSOSI** a t° ambiente e alla pressione atmosferica.

### Gli Stati di Aggregazione della Materia

Gli stati di aggregazione della materia sono in stretta relazione con la libertà di movimento (moto traslazionale) delle particelle (molecole, atomi o ioni); in sintesi, con la possibilità che esse hanno di vincere e di svincolarsi dalle forze di interazione intermolecolare.

In un tentativo di estrema semplificazione, lo stato di aggregazione di un sistema si può considerare determinato dal rapporto fra Energia potenziale (Ep) ed Energia cinetica (Ec).

$$\frac{|Ep|}{Ec}$$

Si noti che l'energia potenziale viene presa come valore assoluto, potendo anche assumere, a differenza dell'energia cinetica, valori negativi.

L'Energia potenziale è in questo contesto espressione delle forze di interazione intermolecolari (forze di Van der Waals, legami H, interazioni dipolari, etc.). L'Energia cinetica ha invece la sua definizione fisica canonica, legata al moto e alla massa delle particelle ( $Ec = 1/2 mv^2$ ), ed è funzione della temperatura, essendo il suo valore medio definibile attraverso la distribuzione di Maxwell-Boltzmann:

$$Ec = 3/2 nRT$$

in cui  $n$  = numero di moli,  $R$  = costante dei gas e  $T$  = temperatura assoluta: parametri che impareremo a conoscere meglio più avanti.

Quando il rapporto  $E_p$  su  $E_c$  è  $\geq 1$ , le forze di interazione intermolecolare prevalgono sull'energia cinetica e il sistema si trova in uno stato condensato, liquido o solido a seconda delle dimensioni del rapporto. Viceversa, quando  $E_p/E_c < 1$ , l'energia cinetica prevale sulle forze attrattive e le molecole sono in grado di muoversi liberamente in tutto lo spazio a loro disposizione: il sistema ha in questo caso le proprietà dello stato gassoso.

## 1. L'Equazione generale: I Gas Ideali

Vedremo adesso come le osservazioni sperimentali che trovano espressione nelle leggi di Boyle e di Charles e Gay-Lussac possano essere riunite, insieme al principio di Avogadro, in un'unica equazione che correla fra loro  $P$ ,  $V$ ,  $T$  e numero di moli di un gas cosiddetto **ideale**. Diciamo subito che il comportamento dei gas reali si avvicina tanto più al comportamento descritto da questa equazione, quanto più il gas è rarefatto, ovvero in condizioni di bassa pressione e alta temperatura. Prima di passare in rassegna le leggi dei gas è necessario fare qualche commento riguardo alla **pressione**, soprattutto per fare un po' di chiarezza nella sua "selva" di unità di misura.

### 1.1 La Pressione

La Pressione è una Forza per unità di Superficie, ed è data semplicemente dal rapporto  $P=F/S$  quando  $F$  è uniformemente distribuita su  $S$ . La pressione si valuta generalmente misurando l'altezza di una colonna di mercurio (Hg) che il gas riesce a sostenere contro la forza di gravità. Al livello del mare e a  $0^\circ\text{C}$ , la pressione atmosferica media fa salire la colonna di Hg a **760 mm**. Una pressione di questa grandezza viene definita pari a 1 atmosfera (**1 atm**). In chimica, l'atm è l'unità di misura della pressione usata più frequentemente, insieme ai **mmHg** (millimetri di mercurio). 1 mmHg viene anche definito **torr** (da Torricelli, l'inventore del barometro), sebbene per l'esattezza il torr sia stato posto equivalente ad  $1/760$  atm. Nel sistema cgs, l'unità di pressione è il **dine/cm<sup>2</sup>**, detto **baria**. Attraverso il valore della densità del mercurio (13.6 g/ml a  $0^\circ\text{C}$ ) è possibile convertire l'atmosfera in barie. La forza,  $F$ , esercitata da una colonna di Hg, alta 76 cm e avente sezione di  $1\text{ cm}^2$ , è data dal prodotto della massa del Hg per l'accelerazione di gravità (ca.  $980\text{ cm/s}^2$ ).

Essendo la massa pari al prodotto della densità per il volume ( $13.6 \text{ g/cm}^3 \times 76 \text{ cm}^3 = 1033.6 \text{ g}$ ), la  $F$  risulta =  $1033.6 \text{ g} \times 980 \text{ cm/s}^2 = 1.013 \times 10^6 \text{ dine}$ ; e poiché questa forza è esercitata su una superficie di  $1 \text{ cm}^2$ , la pressione corrispondente è pari a  $1.013 \times 10^6 \text{ barie}$ . Nella pratica comune viene spesso usato il **bar**, equivalente ad 1 megabar (1 bar =  $10^6 \text{ barie}$ ). La pressione atmosferica corrisponde così a 1.013 bar, o anche a 1013 **millibar**. Nel sistema MKS, l'unità di pressione è invece il **Newton/m<sup>2</sup>**, detto **Pascal** ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ). Passando da bar a Pascal occorre moltiplicare per un fattore di  $10^5$ : 1 bar corrisponde infatti a  $10^5 \text{ Pascal}$ . Pertanto 1 atm equivale a ca. 101330 Pa. Nella pratica comune risulta conveniente usare il kiloPascal (KPa) e in meteorologia si parla di ettoPascal (hPa), in modo che vi sia corrispondenza esatta fra millibar e hPa: 1013 millibar = 1013 hPa. Come se tutto ciò non bastasse, i paesi anglosassoni introducono un'ulteriore complicazione in quanto usano esprimere la pressione in **psi** (pounds per squared inch, libbre per pollice quadrato).

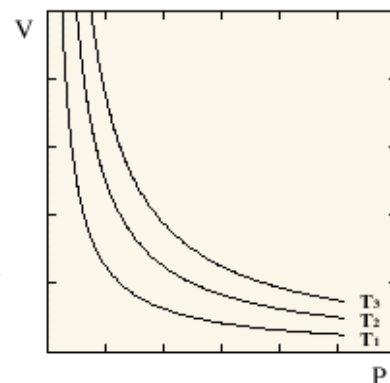
## 1.2 Pressione e Volume: La Legge di Boyle

**A temperatura costante, il volume di un gas è inversamente proporzionale alla sua pressione.**

$$V \propto 1/P \text{ o } PV = K$$

in cui  $K$  è una costante, il cui valore dipende dalla temperatura.

La relazione esistente fra volume e pressione è rappresentata nel grafico a lato, in cui ogni curva (un'iperbole equilatera) corrisponde ad una determinata temperatura ( $T_1 < T_2 < T_3$ ) e prende il nome di *isoterma*. La legge di Boyle è una legge limite. Un gas che segue rigorosamente la legge di Boyle è detto *gas perfetto* o *gas ideale*. In realtà, i gas reali si discostano dal comportamento ideale tanto più alta è la pressione e tanto più bassa è la temperatura. La legge di Boyle consente di determinare la pressione che un gas assume al variare del volume (e viceversa), quando siano note le condizioni iniziali ( $P_0$  e  $V_0$ ) e rimanendo costante la temperatura.



Infatti:  $P = P_0 V_0 / V$  e  $V = P_0 V_0 / P$  in cui  $P$  e  $V$  rappresentano i valori finali di pressione e volume.

### 1.3 Volume e Temperatura: La Legge di Charles e Gay-Lussac

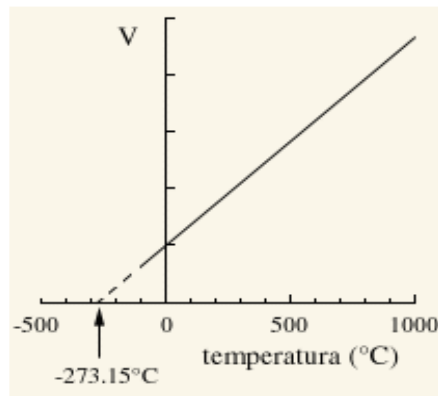
**A pressione costante, il volume di un gas è proporzionale alla temperatura e aumenta di 1/273 del volume che occupa a 0°C, per ogni aumento della temperatura di 1°C.**

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad \alpha = 1/273$$

in cui  $V$  è il volume alla temperatura  $t^\circ\text{C}$  e  $V_0$  è il volume a  $0^\circ\text{C}$ .

Analogamente, per la relazione esistente fra  $P$  e  $V$ , si può dimostrare che, a volume costante:

$$P = P_0 (1 + \alpha t) \quad \alpha = 1/273$$



in cui  $P$  e  $P_0$  indicano rispettivamente la pressione alla temperatura  $t^\circ\text{C}$  e a  $0^\circ\text{C}$ .

La dipendenza del volume di un gas dalla temperatura centigrada è rappresentata dal grafico a lato. L'andamento è quello di una retta, che interseca le ordinate in  $V_0$ , il volume occupato dal gas a  $0^\circ\text{C}$ .

### 1.4 La Scala della Temperatura assoluta

Il valore di alfa che compare nella legge di Charles e Gay-Lussac è stato determinato sperimentalmente e vale  $1/273.15^\circ\text{C}$ . Oltre che dalla pendenza della retta sperimentale, questo valore può essere ricavato estrapolando la retta a  $V = 0$ .

Il fatto che il grafico intersechi l'asse delle ordinate in  $V_0$  significa che la dipendenza di  $V$  da  $t^\circ\text{C}$  è espressa da una retta del tipo  $y = a + bx$  in cui  $y=V$ ,  $a=V_0$ ,  $b=V_0/273$ ,  $x= t^\circ\text{C}$ . Non vi è quindi proporzionalità diretta fra volume e temperatura centigrada a causa del termine "a". La presenza di questo termine, che vale  $V_0$  (il volume occupato dal gas a  $0^\circ\text{C}$ ), è dovuta unicamente alla scala di riferimento utilizzata per la temperatura. E' bene sottolineare che l'esistenza di valori negativi della temperatura è anch'essa dovuta alla attribuzione arbitraria del valore 0 alla temperatura di fusione del ghiaccio. Se si sceglie una scala per la temperatura tale che il termine "a" risulti cancellato, sarà possibile esprimere volume e temperatura in modo direttamente proporzionale e addirittura uguagliarli attraverso una adeguata

costante di proporzionalità. E' proprio a questo scopo che è stata costruita la scala **assoluta o termodinamica** delle temperature. La nuova scala, che soddisfa queste esigenze, si ottiene semplicemente ponendo la **t**, che compare nella equazione della legge di Charles e Gay-Lussac, pari a **T-273.15°**, in cui **T** indica la temperatura espressa secondo la nuova scala, in gradi Kelvin (°K). In questo modo, l'equazione  $V=V_0+V_0/273.15 t$  diventa:

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273.15} (T - 273.15) = \cancel{V_0} + \frac{V_0}{273.15} T - \cancel{V_0}$$

E, se poniamo  $273.15^\circ = T_0$ , possiamo scrivere:

$$V = \frac{V_0}{T_0} T$$

Si noti che questa operazione corrisponde a spostare l'origine degli assi del grafico di V in funzione di t°C nel punto in cui la retta interseca l'asse delle ascisse, corrispondente a -273.15°C, che viene definito **zero assoluto**. Dato che l'intervallo di temperatura che corrisponde a 1°K è uguale a quello che corrisponde a 1°C, per passare dalla scala centigrada a quella assoluta, basta aggiungere 273.15° alla temperatura espressa in °C: la temperatura di fusione del ghiaccio corrisponde così a 273.15°K, quella di ebollizione dell'acqua a 373.15°K.

Il vantaggio dell'uso della scala assoluta della temperatura è immediatamente evidente nella riformulazione della relazione di Charles e Gay-Lussac, in cui non è più necessario far riferimento al volume occupato dal gas a 0°C. Infatti, data la proporzionalità diretta fra V e T, lo stato di un gas a pressione costante, note le condizioni iniziali di volume e temperatura ( $V_1$  e  $T_1$ ) è rapidamente determinabile per mezzo della relazione  $V_2 = V_1 T_2 / T_1$  o, analogamente a volume costante,  $P_2 = P_1 T_2 / T_1$

## 1.5 Il Principio di Avogadro: il Volume Molare

Agli inizi dell'800, Amedeo Avogadro formulò l'ipotesi che **nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di molecole**. Poiché questa ipotesi non è mai stata finora contraddetta da nessuna osservazione sperimentale, essa deve essere accettata come un principio. In sostanza, per il principio di Avogadro, il volume occupato da 1 mole di un qualsiasi gas (volume molare,  $V_m$ ) deve essere lo stesso a prescindere dalla composizione del gas.

Sperimentalmente è stato determinato che 1 mole (o grammomolecola) di gas in condizioni standard (0°C e 1 atm) occupa un volume di **22.413 litri**, detto appunto **volume molare**. In questo volume sono contenute un numero di Avogadro ( $N = 6.022 \times 10^{23}$ ) di molecole del gas.

## La Mole

Fino a qualche tempo fa, la *mole* era definita come "la quantità in grammi di una determinata sostanza, pari al suo peso molecolare". In questa accezione, la mole aveva quindi il significato, ormai obsoleto, di grammomolecola. Oggi, con mole dobbiamo intendere una vera e propria unità di misura della quantità di materia. La definizione di mole è infatti quella di un numero di oggetti, che possiamo definire genericamente *particelle*, e di cui specificheremo la natura (molecole, atomi, ioni, elettroni, o quantaltro) se necessario, pari al **numero di atomi presenti in 12 g di carbonio 12**. Questo numero è pari al numero di Avogadro, definito poco sopra.

Resta ovviamente pur sempre valido il concetto che una mole di una sostanza equivale ad una quantità in grammi pari al peso molecolare della sostanza. Ed è a questo concetto che si fa riferimento nella pratica comune per "misurare" un determinato numero di moli di una data sostanza. A questo proposito, è importante fissare la relazione, cui faremo spesso ricorso, fra numero di moli (**n**), massa in grammi (**m**) e massa molare (**M<sub>m</sub>**, il peso molecolare di una mole di molecole espresso in grammi):

$$n = \frac{m (g)}{M_m (g \text{ mole}^{-1})}$$

Un'ultima notazione riguarda la massa molecolare relativa (**M<sub>r</sub>**) che è la massa di una molecola riferita ad 1/12 della massa del carbonio 12. Cogliamo anche l'occasione per deprecare l'uso del Dalton per esprimere la massa relativa di macromolecole: non ce ne vogliano gli amici biochimici, né tantomeno abbiamo qualcosa di personale con il buon Dalton, uno dei padri della Chimica moderna, ma l'omonima unità di massa in chimica non esiste proprio.

## 1.6 L'Equazione di stato

A questo punto possiamo riunire in un'unica equazione le osservazioni sperimentali contenute nelle leggi di Dalton, di Charles e Gay-Lussac e nel principio di Avogadro, per cui:

$$V \propto (1/P) (T) (n)$$

Una volta stabilita un'adeguata costante di proporzionalità, che chiameremo **R**, possiamo scrivere che:

$$PV = nRT$$

detta **Equazione generale di stato dei gas perfetti**.

## Il valore di R

Il valore di R, come avviene per tutte le costanti sperimentali, dipende dalle unità di misura usate per esprimere le variabili in gioco. Nel caso dei gas, è determinante l'unità di misura della pressione, poiché numero di moli e temperatura hanno dimensioni obbligate e il volume, nel sistema MKS, è misurato in litri o, il che è lo stesso, in  $\text{dm}^3$ . E' bene sottolineare che la costante R non è una costante limitata alle leggi dei gas, ma compare in numerose relazioni termodinamiche. Per rendersi conto dell'universalità di R, ricordiamo che il suo valore è dato dal prodotto del numero di Avogadro (N) per la costante di Boltzmann (k), una costante fondamentale che vale ca.  $1.38 \times 10^{-23}$  Joule/°K.

$$R = Nk$$

Un modo per calcolare il valore di R quando si misuri la pressione in atm è quello di far riferimento al volume molare. Dall'equazione di stato si può scrivere che  $R = PV/nT$ . Poiché abbiamo visto che 1 mole di un gas in condizioni standard (0°C e 1 atm) occupa un volume di 22.413 litri, sostituendo, si ottiene:

$$R = \frac{1 \times 22.413}{1 \times 273.15} = 0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{litro}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Se invece la pressione è misurata in Pascal (1 atm =  $1.013 \times 10^5$  Pa), si ottiene lo stesso valore calcolato dalla relazione  $R=Nk$ , ovvero:

$$R = 8.31 \frac{\text{Joule}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Questo valore di R mette bene in evidenza che il prodotto PV ha le dimensioni di una lavoro, di una energia. 1 Pascal (che vale 1 Newton/m<sup>2</sup>) per 1 litro ( $10^{-3}$  m<sup>3</sup>) equivale infatti a  $10^{-3}$  Newton m, ovvero  $10^{-3}$  Joule. Quindi:

$$R = 0.082 \times 1.013 \cdot 10^5 \times 10^{-3} = 8.31 \frac{\text{Joule}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Si noti che 1 Joule equivale a 1 Pa x 1 m<sup>3</sup>.

Se anziché in Joule, vogliamo esprimere il lavoro in calorie (cal), unità spesso preferita al Joule in termodinamica, occorre dividere il valore di R per 4.18 (1 cal = 4.18 Joule). Quindi:

$$R = 1.99 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$$

## 1.7 Pressioni parziali: Legge di Dalton

L'equazione di stato  $PV = nRT$  non è limitata a gas puri, ma -data l'uniformità di comportamento dello stato gassoso- è valida anche per miscele di due o più gas. In tal caso, è sufficiente che  $n$  indichi il numero di moli totali dei gas che compongono la miscela.

Fu Dalton, agli inizi del 19° secolo, che fece l'osservazione che **la pressione esercitata da una miscela di gas a comportamento ideale è data dalla somma delle pressioni dei singoli gas che compongono la miscela.**

Se indichiamo con A e B due distinti gas contenuti nel medesimo volume,  $V$ , possiamo osservare che:

$$P = P_A + P_B$$

dove  $P_A = n_A RT/V$  e  $P_B = n_B RT/V$  sono le **pressioni parziali** che ciascun gas eserciterebbe, se occupasse da solo il medesimo volume. Ne risulta che:

$$P = (n_A + n_B) RT/V$$

in cui  $n_A$  e  $n_B$  indicano rispettivamente il numero di moli del gas A e del gas B.

E' spesso conveniente esprimere la legge di Dalton in funzione delle cosiddette frazioni molari. La **frazione molare** ( $X_i$ ) di ciascun componente di una miscela (sia essa gassosa, liquida o solida) è data dal rapporto fra il numero di moli del componente  $i$  ( $n_i$ ) e il numero di moli totali. Per una miscela composta da A e B avremo che:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

E, indipendentemente dalla composizione della miscela, risulta sempre:

$$X_A + X_B + \dots = 1$$

Ne consegue che la pressione parziale di ciascun componente è data dal prodotto della pressione totale,  $P$ , per la frazione molare del componente:

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

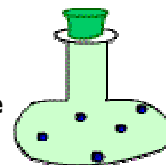
Lo studente dovrebbe essere in grado di mostrare come si giunge, matematicamente, a queste relazioni.

## Verifica di apprendimento

1. Calcolare il volume occupato da 11 g di  $\text{CO}_2$  alla temperatura di  $16^\circ\text{C}$  e alla pressione di  $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ . [R. 2.0 litri]
2. Un gas alla pressione di 2 atm a alla temperatura di  $23^\circ\text{C}$  occupa un volume di 12 litri. Qual è pressione esercita il gas, se si porta la temperatura a  $171^\circ\text{C}$  e il volume a 15 litri? [R. 2.4 atm]
3. 5.6 g di un gas alla pressione di 7 atm a alla temperatura di  $26^\circ\text{C}$  occupano un volume di  $700 \text{ cm}^3$ . Qual è il peso molecolare del gas? [R. 28 g/mole]
4. L'aria che respiriamo è una miscela, la cui composizione percentuale in volume è approssimativamente 21%  $\text{O}_2$  e 79%  $\text{N}_2$ . Qual è la pressione parziale in mmHg dei due gas quando la pressione atmosferica è 1 atm? [R. rispettivamente 160 e 600 mmHg]

## Effetto della pressione sugli equilibri in fase gassosa

Questa paginetta è nata dalla richiesta di un vostro compagno che desiderava chiarimenti riguardo a questo argomento.



Per comprendere l'effetto della pressione sull'equilibrio chimico puoi fare riferimento al principio di Le Chatelier, secondo il quale **un sistema reagisce ad una variazione imposta dall'esterno in modo da minimizzarne l'effetto**. Ovviamente un effetto della pressione sarà apprezzabile, in pratica, solo per reazioni in fase gassosa. Inoltre, l'effetto si fa sentire solo nel caso di reazioni che comportino, nella loro stechiometria, variazione del numero di moli.

### Cosa significa variazione del numero di moli?

Significa che il numero di molecole totali che si trovano a sinistra dell'equazione chimica è diverso da quello delle molecole che si trovano a destra.

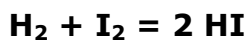
Un esempio classico di una reazione in cui si ha variazione del numero di moli è la reazione di sintesi dell'ammoniaca a partire dagli elementi idrogeno e azoto.

Infatti la stechiometria della reazione:



indica che per ogni **3+1=4** moli di reagenti **che reagiscono** si formano **2** moli di prodotto.

Al contrario, nella reazione (altrettanto classica):



non vi è variazione del numero di moli : **2** a sinistra, **2** a destra.

A proposito, a che categoria di reazioni appartengono entrambe?

ossidoriduzione

Una variazione di pressione imposta al sistema ha dunque effetto solo sulle reazioni del primo tipo. L'aumento di pressione si può ottenere o riducendo il volume del sistema, oppure introducendo nel sistema un gas inerte.

## Qual è questo effetto?

Se, ad esempio, si aumenta la pressione, come può fare il sistema a minimizzare la variazione imposta? ovvero come si può ridurre la pressione?

Risposta: **Riducendo il numero di moli totali presenti nel sistema.** (L'equazione di stato dei gas ideali indica che P ed n sono direttamente proporzionali)

Come si può ridurre il numero di moli totali nella reazione di sintesi dell'ammoniaca?

Risposta: **Spostando l'equilibrio della reazione a destra.** (La sintesi di ammoniaca fa sì che vengano consumate più moli, o, se vuoi, molecole, di quelle che si formano).

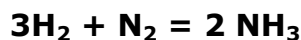
## In sintesi

In una reazione in cui si ha variazione del no. di moli, un aumento di pressione sposta l'equilibrio dalla parte dove vi è un numero di moli minore; viceversa, una diminuzione della pressione sposta l'equilibrio dalla parte dove vi è un no. di moli maggiore.

## Questa spiegazione non mi basta, vorrei approfondire l'argomento

Ti accontento, ma bada bene che talvolta gli approfondimenti possono complicare la vita. La richiesta è comunque legittima; dietro ad ogni legge, regola o principio vi è un motivo. E questo motivo può avere molteplici facce, può essere giustificato in termini termodinamici, oppure elettronici, attraverso modelli teorici, o infine dal punto di vista puramente matematico. Percorriamo, per maggior semplicità, quest'ultima via.

Riprendiamo la nostra reazione:



La Keq di questa reazione si può esprimere sia in termini di concentrazioni, sia di pressioni parziali. Nel primo caso, non puoi aspettarti di avere informazioni circa un eventuale effetto della pressione. Esprimiamo quindi la Keq della reazione in funzione delle pressioni parziali:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} \quad (1.1)$$

Per semplicità, immaginiamo di partire con 3 moli di  $H_2$  e 1 mole di  $N_2$ . La reazione parte, e una volta raggiunto l'equilibrio la pressione sia =  $P$  atm. La stechiometria della reazione ti dice che per ogni 3 moli di  $H_2$  **che reagiscono** con 1 mole di  $N_2$ , si formano 2 moli di  $NH_3$ . O anche, che per ogni mole di ammoniaca **che si forma**, ha reagito  $1/2$  mole di azoto e  $3/2$  di mole di idrogeno.

Se indichiamo con  $x$  il no. di moli di ammoniaca all'equilibrio, le moli di  $H_2$  e  $N_2$ , sempre all'equilibrio, saranno rispettivamente  **$(3-3/2 x)$**  e  **$(1-1/2 x)$** .

A questo punto possiamo utilizzare la legge di Dalton delle pressioni parziali per esprimere la nostra  $K_p$ . Ti ricorderai che le pressioni parziali si possono esprimere attraverso le frazioni molari. Ovvero, se  $X_A$  è la frazione molare di A, la pressione parziale di A,  $P_A$ , è  $P_A = X_A P$ , dove con  $P$  si indica la pressione totale. La frazione molare di A è il rapporto fra no. di moli di A e no. di moli totali. Le **moli totali** del nostro sistema si ottengono dalla somma delle moli di  $H_2$ ,  $N_2$  e  $NH_3$ , ovvero:

$$(3-3/2 x) + (1-1/2 x) + x = 4 - x$$

Di conseguenza, le pressioni parziali sono:

$$P_{H_2} = X_{H_2} P = \frac{\left(3 - \frac{3}{2}x\right)}{(4-x)} \cdot P$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P = \frac{\left(1 - \frac{1}{2}x\right)}{(4-x)} \cdot P$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} P = \frac{x}{(4-x)} \cdot P$$

Sostituendo nella 1.1, otteniamo:

$$K_p = \frac{\frac{x^2}{(4-x)^2} P^2}{\frac{\left(3 - \frac{3}{2}x\right)^3}{(4-x)^3} P^3 \frac{\left(1 - \frac{1}{2}x\right)}{(4-x)} P} \quad (1.2)$$

che, semplificando, si riduce a:

$$K_p = \frac{x^2(4-x)^2}{\left(3 - \frac{3}{2}x\right)^3 \left(1 - \frac{1}{2}x\right) P^2} \quad (1.3)$$

E la chiave di lettura è tutta in questa equazione.

**Poiché  $K_p$  è costante (ovviamente per  $T$  costante), se  $P$  aumenta, affinché  $K_p$  resti costante, deve aumentare la quantità al numeratore, ovvero la quantità di ammoniaca. Per cui,  $H_2$  e  $N_2$  reagiscono ulteriormente, diminuisce la loro concentrazione, ed aumenta quella dell'ammoniaca.**

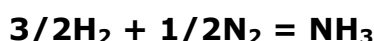
### Verifica di apprendimento, nonché di validità del trattamento

Il valore di  $K_p$  per la reazione di sintesi dell'ammoniaca a  $350^\circ\text{C}$  è  $0.0009 \text{ atm}^{-2}$ . Calcolare la pressione parziale dell'ammoniaca alla pressione di 1 atm e di 100 atm. Se la massa dell'ammoniaca è 3.4 grammi, qual è il volume della miscela di reazione alle due pressioni? Suggerimento: Se non siete in grado di risolvere l'equazione di 4° grado, attraverso una semplificazione si può arrivare a formulare la 1.3 in termini di una equazione di 2° grado; in tal caso la  $K_p$  vale  $0.03 \text{ atm}^{-1}$ .

### Soluzione

La soluzione della prima parte è puramente matematica. Si può arrivare a formulare un'equazione di 2° grado in due modi.

1. Dividendo la stechiometria della reazione di formazione dell'ammoniaca per 2, ovvero:



Per cui  $K_p$  diventa:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}} = 0.03$$

E ciò consente di abbassare di 2 "gradi" l'equazione finale.

2. Facendo la radice quadrata dell'equazione 1.3. Che è esattamente la stessa cosa del punto precedente. Ecco due o tre "passaggi":

$$\sqrt{K_p} = \frac{x(4-x)}{\left(\frac{6-3x}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{2-x}{2}\right)^{1/2} \cdot P}$$

che si riarrangia in

$$\sqrt{K_p} = \frac{4x(4-x)}{3^2(2-x)^3 (2-x)^1 \cdot P}$$

ovvero

$$\sqrt{K_p} = \frac{4x(4-x)}{\sqrt{27} (2-x)^4 \cdot P} = 0.03 \text{ atm}^{-1}$$

Risolviendo per  $P = 1 \text{ atm}$ , si ottiene  $x = \mathbf{0.04 \text{ moli di NH}_3}$ ; per  $P = 100 \text{ atm}$ ,  $x = \mathbf{1.1 \text{ moli di NH}_3}$

La seconda parte del problema richiede solo poche nozioni elementari di chimica. Affinché si formino 3.4 g di ammoniaca ( $3.4/17=0.2$  moli), a 1 atm, è necessario che le quantità dei reagenti siano  $0.2/0.04 = 5$  volte maggiori di quelle stechiometriche. Ovvero, occorrono 15 moli di  $\text{H}_2$  e 5 moli di  $\text{N}_2$ , che all'equilibrio diventano rispettivamente  $(15-3/2*0.2)=14.7$  e  $(5-1/2*0.2)=4.9$ . Le moli totali all'equilibrio sono quindi  $14.7+4.9+0.2= 19.8$ . Allo stesso valore di moli totali si arriva da no. moli totali =  $(4-x) = (4*5-x)= 19.8$ . Infine da  $V=nRT/P$ , ricordando che  $t=350^\circ\text{C}$ , si ottiene ca. **1012 litri**.

Per ottenere la stessa quantità di ammoniaca a 100 atm, è sufficiente partire con quantità dei reagenti  $0.2/1.1= 0.182$  volte quelle stechiometriche (0.545 e 0.182 moli, rispettivamente per  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , che all'equilibrio diventano 0.245 e 0.082). Le moli totali sono quindi  $0.245+0.082+0.200= 0.528$ . Lo stesso valore si ottiene da no. moli totali =  $(4-x) = (4*0.182-x)= 0.528$ . Da  $V=nRT/P$ , si ottiene infine ca. **0.27 litri**.