

Gli stati di aggregazione della materia

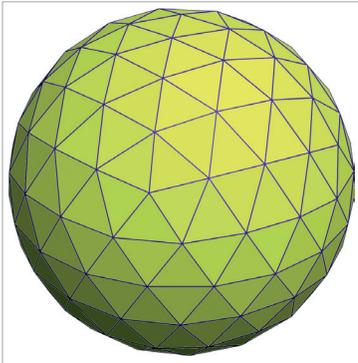


FIGURA 1 Una figura solida

1. Lo stato solido

Lo stato solido è caratterizzato da una struttura compatta nella quale gli atomi sono imbrigliati nei reticoli cristallini o nei reticoli amorfi.

I solidi hanno volume proprio, forma propria e sono poco comprimibili.

I cristalli sono caratterizzati da una struttura geometrica ben definita e simmetrica in cui gli atomi si ripetono ordinatamente.

I solidi amorfi come il vetro posseggono una struttura disordinata senza simmetria.

I solidi vengono classificati in base alla loro struttura chimica, cioè secondo il tipo di legame chimico che li caratterizza:

- solidi covalenti;
- solidi ionici;
- solidi molecolari;
- solidi metallici.

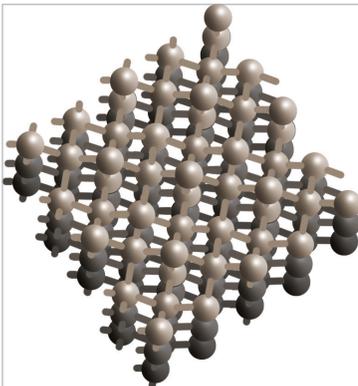


FIGURA 2 Rappresentazione della struttura di un diamante



FIGURA 3 Un diamante

I **solidi covalenti** sono costituiti da atomi uniti da legami molto forti, e questo spiega il loro elevato punto di fusione, la loro particolare durezza, il fatto che sono forti isolanti sia elettrici che termici.

Esempi di solidi covalenti sono il diamante (carbonio puro), la silice (SiO_2), il carburo di silicio (SiC).

I **solidi ionici** sono costituiti da ioni di segno opposto legati da una forte attrazione elettrostatica. Per tale motivo hanno punti di fusione discretamente alti; in genere sono isolanti (conducono elettricità allo stato fuso).

Esempi di solidi ionici sono il cloruro di sodio (NaCl), il nitrato di potassio (KNO_3).

I **solidi molecolari** sono costituiti da atomi uniti con diversi tipi di legami, in genere non molto forti; hanno bas-

so punto di fusione e sono sia di natura inorganica che organica.

Esempi di solidi molecolari sono il ghiaccio (H_2O), l'azoto allo stato solido (N_2).

I **solidi metallici** hanno:

- forti legami reticolari (e ciò spiega gli elevati punti di fusione);
- una elevata mobilità elettronica interna (che spiega le proprietà meccaniche, elettriche e termiche).

I metalli sono infatti ottimi conduttori elettrici e termici, sono molto duttili (si possono ridurre in fili sottilissimi) e malleabili (si possono ridurre in lamine sottilissime).

2. Lo stato liquido

Lo stato liquido è caratterizzato da legami intermolecolari più deboli rispetto ai solidi.

Le proprietà più importanti sono la viscosità, la tensione di vapore, la tensione superficiale e la capillarità.

I liquidi hanno volume proprio ma non forma propria: prendono la forma del recipiente che li contiene.

I liquidi, come i solidi, sono poco comprimibili.

La **viscosità** è l'attrito che le molecole o gli atomi del liquido generano quando scorrono gli uni sugli altri.

La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura.

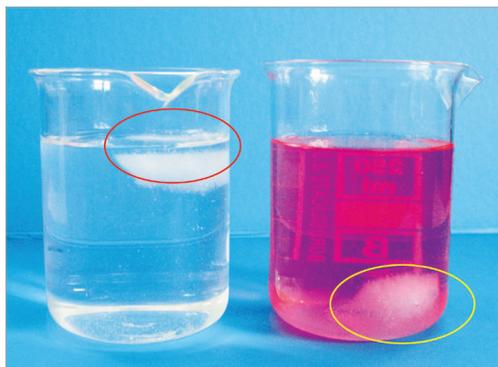


FIGURA 4 Il ghiaccio in acqua galleggia perché meno denso dell'acqua liquida, in etanolo no perché più denso

Un esempio di sostanza viscosa è l'olio lubrificante dei motori. Un esempio di sostanza poco viscosa è l'acetone.

La **tensione di vapore** (o pressione di vapore) è la pressione esercitata dal vapore saturo ed è la forza che fa passare i liquidi in fase gassosa anche quando questi sono a temperature inferiori a quella di ebollizione (non si spiegherebbe altrimenti come si può asciugare il bucato a temperatura ambiente).

La tensione di vapore di un liquido aumenta all'aumentare della temperatura fino a che il liquido non eguaglia la pressione ambientale. Allora comincia a bollire passando velocemente in fase di vapore.

Un liquido può essere classificato anche in funzione della sua tensione di vapore.

Se ha una elevata tensione di vapore evapora facilmente e viene detto **volatile** (ad esempio alcol etilico, benzina).

Se ha una bassa tensione di vapore evapora con difficoltà e viene detto **non volatile** (ad esempio oli pesanti, silicone liquido).

La **tensione superficiale** è prodotta dalle forze di coesione tra le molecole sulla superficie di separazione con la sostanza con cui sono in contatto, detta strato limite (le pareti del recipiente, un corpo solido che si trova sulla superficie del liquido ecc.).

Anche la **capillarità** è un fenomeno dovuto alle forze di coesione molecolare interna al liquido. Si verifica allorché si introducono dei tubicini di piccolissima sezione in un liquido e questo risale il tubicino ben oltre il livello del liquido stesso.



FIGURA 5 Esempio di liquido: il mare

3. Le proprietà colligative

Le **soluzioni di non elettroliti** sono quelle soluzioni, ovvero miscele soluto-solvente, nelle quali **non si formano sostanze ioniche**.

Esempi di questo tipo di soluzioni sono acqua e saccarosio (zucchero), acqua e glucosio ecc.

Nelle soluzioni di non elettroliti le proprietà fisiche quali la variazione della tensione di vapore, l'innalzamento ebullioscopico, l'abbassamento crioscopico e la pressione osmotica risultano modificate rispetto al solvente puro.

3.1. Variazione della tensione di vapore (p)

La tensione di vapore di una soluzione varia secondo la seguente relazione:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{n_b}{n_a + n_b}$$

Dove Δp ($p - p^0$) è la variazione della tensione di vapore della soluzione rispetto alla tensione di vapore del solvente puro (p^0), n_a e n_b sono le moli dei due componenti solvente e soluto (**a** e **b**) della soluzione.

Si ha così che la tensione di vapore di una soluzione è inferiore alla tensione di vapore del solvente puro. Essendo il rapporto ($n_b / n_a + n_b$) uguale alla frazione molare χ_b (si legge «chi») si ha:

$$\Delta p = \chi_b \cdot p^0$$

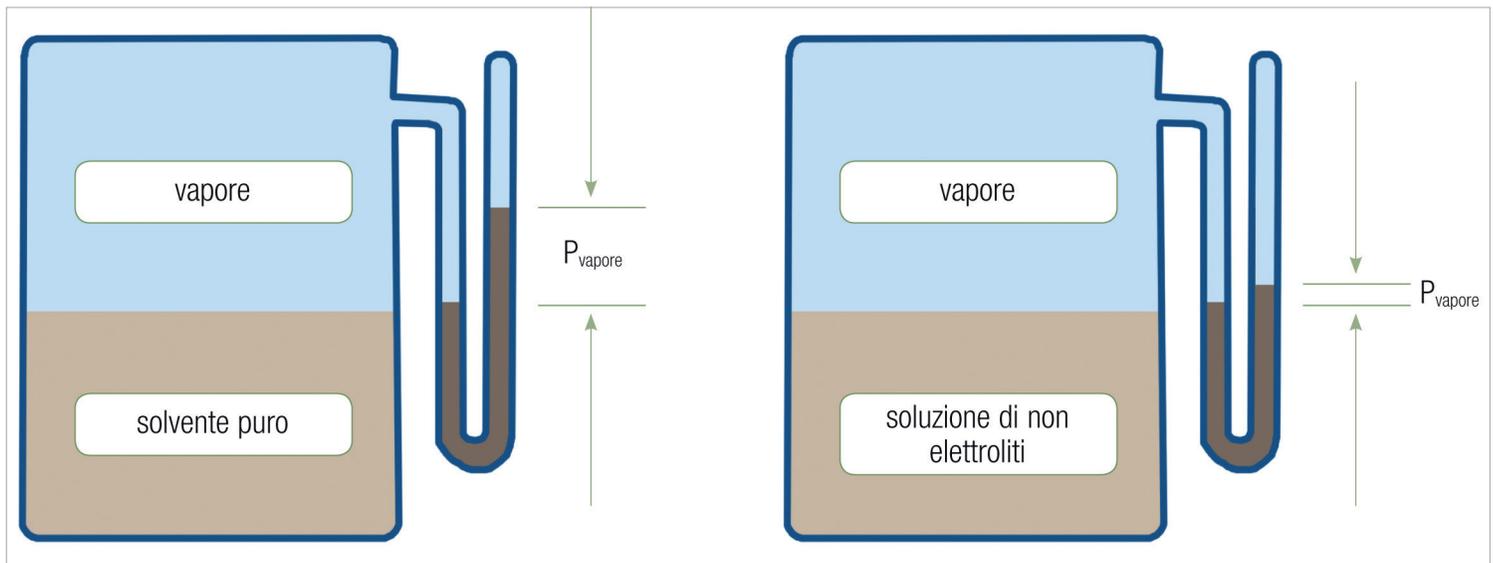


FIGURA 6 Misura della tensione di vapore

3.2. L'innalzamento ebullioscopico

Se mescoliamo acqua e zucchero notiamo che la temperatura di ebollizione della miscela è maggiore di quella del solvente puro (l'acqua). Questo fenomeno si chiama **innalzamento ebullioscopico**.

L'innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione rispetto alla temperatura di ebollizione del solvente puro è dato dalla seguente relazione:

$$\Delta t_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

Dove Δt_{eb} è la variazione di temperatura di ebollizione della soluzione rispetto al solvente puro, K_{eb} è la costante ebullioscopica specifica per ogni soluto (TABELLA 1), e m è la molalità.

TABELLA 1 Costanti ebullioscopiche di alcuni solventi

Solvente	K_{eb} ($^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$)
Acqua (H_2O)	0,51
Acido acetico (CH_3COOH)	3,15
Cloroformio (CHCl_3)	3,76
Benzene (C_6H_6)	2,53
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	3,56
Cicloesano (C_6H_{12})	2,79

3.3. L'abbassamento crioscopico

La stessa soluzione di acqua e zucchero ha una temperatura di solidificazione minore rispetto al solvente puro (l'acqua). Questo fenomeno si chiama **abbassamento crioscopico**.

L'abbassamento della temperatura di congelamento della soluzione rispetto alla temperatura di congelamento del solvente puro è dato dalla seguente relazione:

$$\Delta t_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m$$

Dove Δt_{cr} è la variazione di temperatura di solidificazione della soluzione rispetto al solvente puro, K_{cr} è la costante crioscopica specifica per ogni soluto (TABELLA 2), e m è la molalità.

TABELLA 2 Costanti crioscopiche di alcuni solventi	
Solvente	K_{eb} ($^{\circ}K \cdot mol \cdot Kg^{-1}$)
Acqua (H_2O)	1,86
Acido acetico (CH_3COOH)	3,74
Cloroformio ($CHCl_3$)	4,67
Benzene (C_6H_6)	4,90
Fenolo (C_6H_5OH)	7,40
Cicloesano (C_6H_{12})	20,0

3.4. La pressione osmotica

Immaginiamo di dividere un contenitore con una membrana semipermeabile (un budello animale oppure una membrana sintetica) in modo tale da ottenere nello stesso contenitore due scomparti.

La membrana semipermeabile fa passare il solvente e non il soluto di una soluzione di non elettroliti.

Successivamente, nei due scomparti mettiamo due liquidi: il solvente puro e una soluzione del solvente con un non elettrolita.

Dopo del tempo vedremo che il livello del solvente si è abbassato mentre quello della soluzione si è alzato (FIGURE 7 E 8).

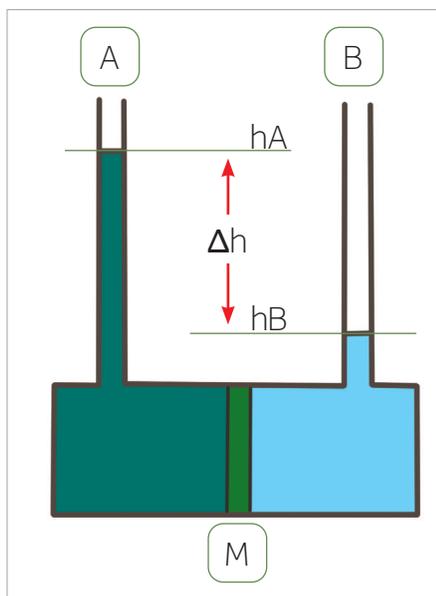


FIGURA 7 Le pressione osmotica fa variare il livello dei liquidi producendo un dislivello (Δh) tra la soluzione più concentrata (A) e il solvente (B) separati dalla membrana semipermeabile (M)

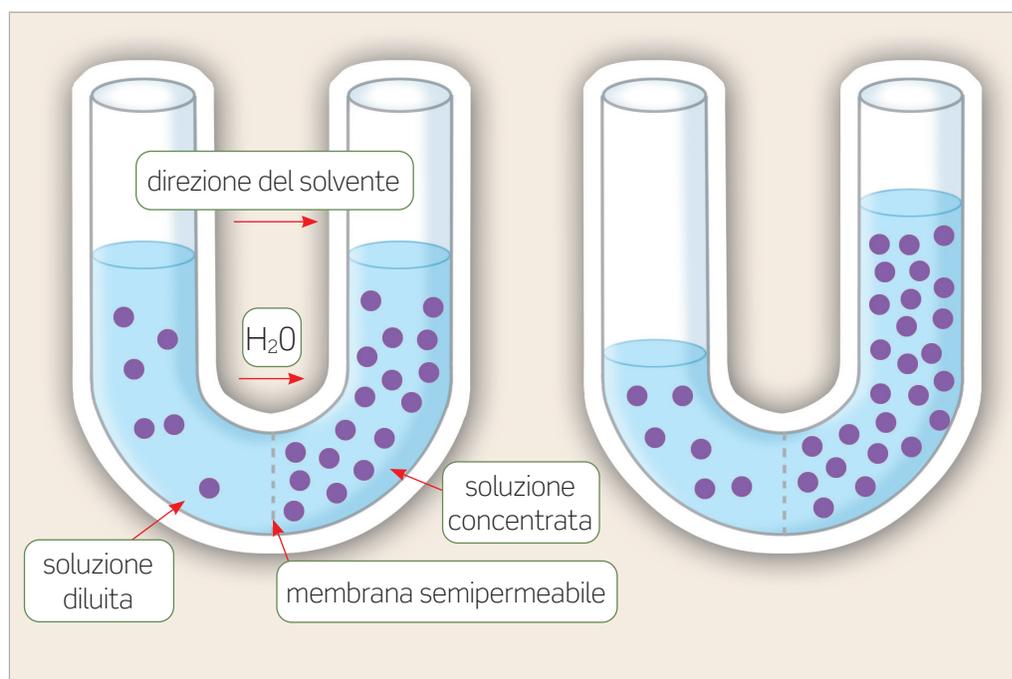


FIGURA 8 Il meccanismo dell'osmosi

Ciò è dovuto alla **pressione osmotica**, quel fenomeno che si verifica quando vi è una differenza di concentrazione tra il solvente e una sua soluzione a condizione che una membrana impedisca il loro rapido mescolamento.

La direzione dello spostamento del solvente è sempre dal più diluito verso il più concentrato.

La pressione osmotica viene calcolata con la seguente relazione:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

Dove π è la pressione osmotica espressa in atmosfere, c è la concentrazione molare, R è la costante universale dei gas (**0,0821 litri • atm / °k • mole**) e T è la temperatura espressa in gradi Kelvin.

La legge è valida per soluzioni diluite.



FIGURA 9 Notevole esempio di gas: un'immagine della galassia Andromeda

4. Lo stato gassoso

Il termine «gas» deriva dal greco «caos» che vuol dire aria. Come abbiamo già accennato, le molecole delle sostanze che si trovano allo stato aeriforme hanno una disposizione spaziale meno ordinata che non negli stati di aggregazione liquido e solido.

Le sostanze, lo ricordiamo, non si trovano sempre nello stesso stato di aggregazione ma il loro stato dipende dalle condizioni di pressione e temperatura dell'ambiente in cui si trovano.

Infatti, variando opportunamente queste condizioni si hanno i **passaggi di stato**.

I gas e i vapori hanno la caratteristica di non avere né forma né volume proprio e possono stare in recipienti di diversa forma e diverso volume. Ciò è dovuto al fatto che i legami tra le loro molecole sono così deboli da renderle libere di muoversi in tutto lo spazio circostante.

Il volume, lo ricordiamo, è lo spazio occupato da un corpo e nel Sistema Internazionale si misura in m^3 o in cm^3 , ma in Chimica si utilizzano i litri:

$$1l = 10^{-3}m^3 = 10^3cm^3$$

Un corpo aeriforme, se viene compresso, può essere liquefatto. Un esempio è il GPL (acronimo di Gas Petroliferi Liquefatti), che è una miscela di propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Ma se un aeriforme viene portato al di sopra della sua temperatura critica esso non può essere più liquefatto per sola compressione: la temperatura critica è la temperatura oltre la quale l'aeriforme non è più liquefacibile.

Gas e vapori vengono entrambi classificati come aeriformi. Il vapore però è un corpo gassoso che si trova al di sotto della sua temperatura critica. Esempi di vapori sono il vapore acqueo, i vapori di benzina ecc.

Il gas è una specie gassosa che si trova al di sopra della sua temperatura critica. Esempi di gas sono l'azoto, il metano ecc.

Il vapore può essere liquefatto per compressione mentre il gas no.



FIGURA 10 Gas caldi, immagine di una fiamma a getto

5. La pressione

La pressione è la forza esercitata sull'unità di superficie. La formula matematica per calcolarla è:

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

La forza nel Sistema Internazionale dei Pesì e delle Misure (S.I.) è espressa in Newton. La superficie in metri quadrati. La pressione quindi viene espressa in Pascal (N/m^2), ma si preferisce utilizzare come unità di misura pratica l'**atmosfera**, che rappresenta il peso su cm^2 di superficie della colonna d'aria atmosferica a livello del mare.

Questa unità di misura fu introdotta dal fisico Evangelista Torricelli come conclusione di un semplice ma importante esperimento eseguito a livello del mare. Torricelli riempì di mercurio (**Hg**) una colonnina di vetro, chiusa a una estremità e lunga un metro, e la rovesciò rapidamente dentro una bacinella

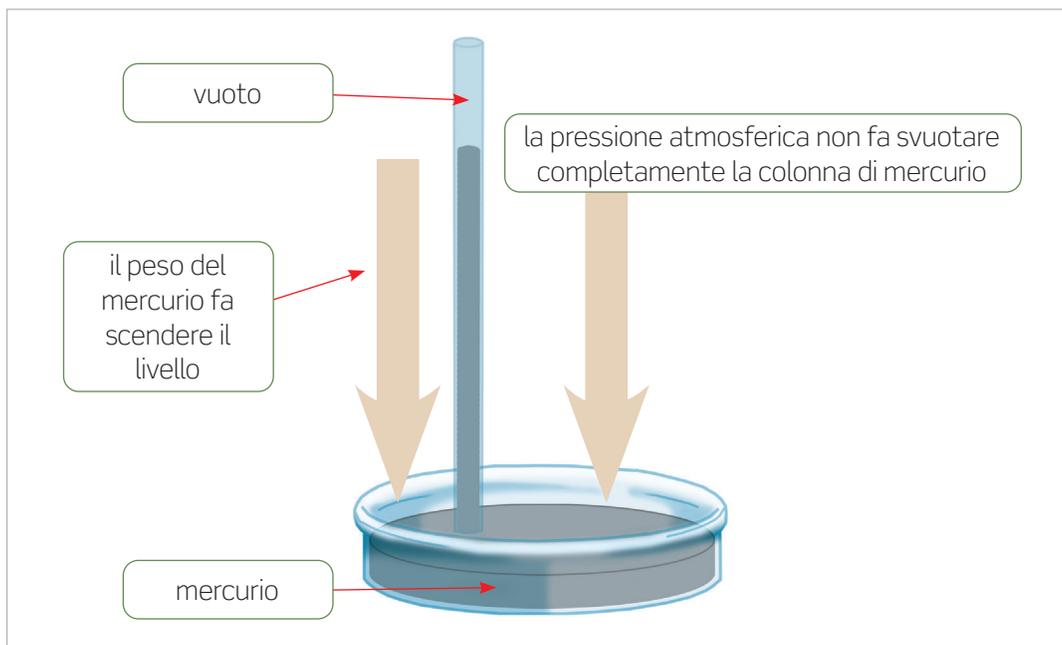


FIGURA 11 L'esperienza di Torricelli

contenente dell'altro mercurio, facendo attenzione a non versarlo fuori dalla bacinella. Egli notò che il mercurio contenuto nella colonnina non defluiva completamente nella bacinella ma il livello si fermava ad un'altezza di 760 millimetri (FIGURA 11).

Quale forza provoca questo sorprendente fenomeno?

È, naturalmente, la forza peso dell'atmosfera che grava sulle superfici di tutti i corpi, quindi anche del mercurio contenuto dalla bacinella che si contrappone alla caduta del mercurio contenuto dalla colonna.

Per questo Torricelli poté affermare che il peso di una colonna di mercurio alta 760 millimetri equivale al peso della colonna di aria

che ci sovrasta a livello del mare. In onore di Torricelli si convenne che i millimetri di mercurio (mm Hg) come unità di misura si chiamassero Torr, anche se oggi l'unità di misura più usata è l'atmosfera (atm):

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101.325 \text{ Pa}$$

TABELLA 3 Fattori di conversione fra le unità di pressione

	atmosfera (atm)	dine su centimetro quadrato (dine/cm ²)	pollice d'acqua a 4°C (inch of water)	mmHg (Torr)	Pascal	libra su pollice quadrato (lb/in ²)	libra su piede quadrato (lb/ft ²)
1 atmosfera (atm)	1	1,013 • 10 ⁶	406,8	760	1,013 • 10 ⁵	14,70	2116
1 dine su centimetro quadrato (dine/cm ²)	9,869 • 10 ⁻⁷	1	4,015 • 10 ⁻⁴	7,501 • 10 ⁻⁴	0,1	1,405 • 10 ⁻⁵	2,089 • 10 ⁻³
1 pollice d'acqua a 4°C (inch of water)	2,458 • 10 ⁻³	2491	1	1,868	249,1	3,613 • 10 ⁻²	5,20210 ⁻²
1 mmHg (Torr)	1,316 • 10 ⁻³	1,333 • 10 ³	0,5353	1	133,3	1,934 • 10 ⁻²	2,785
1 Pascal	9,869 • 10 ⁻⁶	10	4,015 • 10 ⁻³	7,501 • 10 ⁻³	1	1,450 • 10 ⁻⁴	2,089 • 10 ⁻²
1 libra su pollice quadrato (lb/in ²)	6,805 • 10 ⁻²	6,895 • 10 ⁴	27,68	51,71	6,895 • 10 ³	1	144
1 libra su piede quadrato (lb/ft ²)	4,725 • 10 ⁻⁴	478,8	0,1922	0,3591	47,88	6,944 • 10 ⁻³	1

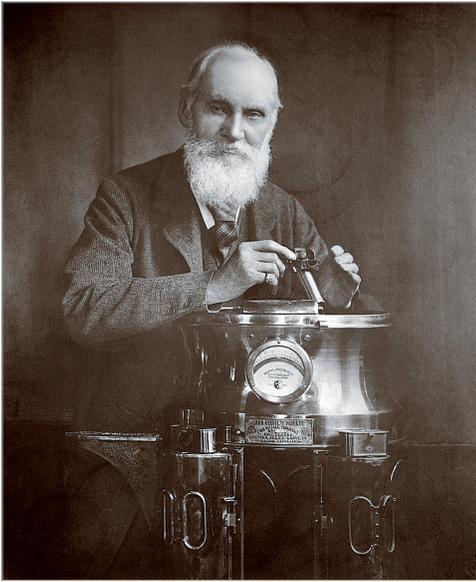


FIGURA 12 William Thomson Lord Kelvin (1824 - 1907)

6. La temperatura e il calore

La temperatura è un indice convenzionale che permette di stabilire se gli atomi o le molecole di un corpo hanno maggiore o minore energia cinetica rispetto a quelli di un altro corpo preso come riferimento.

Per misurare la temperatura si deve usare il **termometro**, un semplice strumento composto da un bulbo riempito di mercurio (**Hg**) collegato a un tubicino portante una scala graduata: il mercurio si dilata o si restringe in funzione della maggiore o della minore temperatura.

Esistono diverse **scale termometriche**. Storicamente si parte dalla scala del fisico tedesco Fahrenheit che la stabilì scegliendo come riferimenti il punto di congelamento di una soluzione satura di NaCl e la temperatura del sangue umano.

Fahrenheit divise la dilatazione del mercurio in questo intervallo in 96 parti uguali. Celsius propose una scala che prendeva in considerazione il punto di congelamento e il punto di ebollizione dell'acqua dividendo la scala in 100 parti uguali.

La scala di Celsius si è diffusa in quasi tutti i paesi del mondo per la sua semplicità, ed è anche detta **centigrada**.

In campo scientifico si usa la scala Kelvin o scala assoluta, che prende il nome del fisico britannico William Thomson Lord Kelvin (**FIGURA 12**). Questa scala parte dallo zero assoluto ($-273,15^{\circ}\text{C}$) ed ha lo stesso scarto di quella centigrada.

Riportiamo di seguito le formule di conversione delle temperature:

$$^{\circ}\text{F} = 32 + (1,8 \cdot ^{\circ}\text{C})$$

$$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) / 1,8$$

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$$

$$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273,15$$



FIGURA 13 Una elevata quantità di calore: vulcani in eruzione

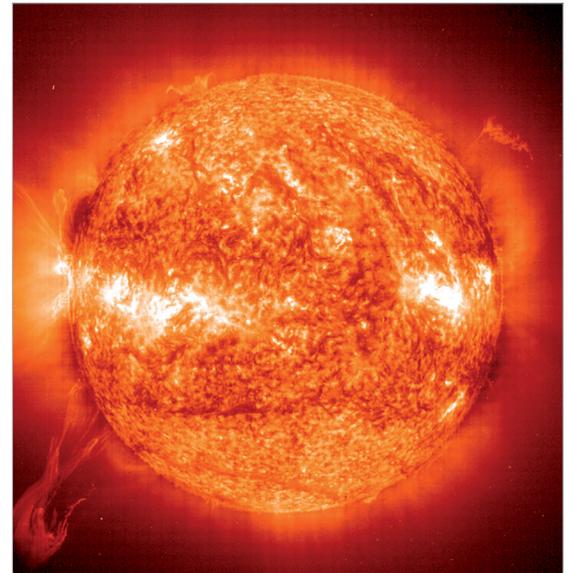


FIGURA 14 Una quantità di calore maggiore: eruzioni solari

Il calore è una forma di energia. La quantità di calore posseduta da un corpo dipende dalla temperatura e dalla massa del corpo stesso. Molte volte nel linguaggio comune si tende a confondere il calore con la

temperatura. Infatti si tende a pensare, per esempio, che uno spillo al calore rosso possenga più calore di un bicchiere di acqua tiepida.

Lo spillo avrà sicuramente una temperatura più elevata dell'acqua contenuta nel bicchiere, ma possedendo una massa minore il calore totale sarà minore.

Il calore si trasmette naturalmente sempre dal corpo a temperatura maggiore a quello con temperatura minore.

7. Gas perfetti o ideali

Un gas si definisce **a comportamento** ideale quando:

- si trova a bassa pressione;
- il volume occupato dalle particelle del gas è trascurabile rispetto al volume del contenitore;
- non esistono interazioni tra le particelle;
- tra le particelle avvengono solo urti di tipo elastico (ricordiamo che un urto elastico è un urto dove i corpi, urtando, cambiano il verso del loro moto ma non la velocità).

Un gas reale può avere comportamento ideale quando si trova a bassa pressione.

Lo stato standard si realizza quando il gas si trova alla pressione di 1 atmosfera e alla temperatura $T = 298,15^{\circ}\text{K}$ ($= 25^{\circ}\text{C}$).

8. Legge isoterma dei gas (di Boyle, $T = \text{costante}$)

La legge di Boyle afferma che **a temperatura costante la pressione (P) e il volume (V) di un gas sono inversamente proporzionali**. Questo significa che, sempre a temperatura costante, se aumentiamo la

pressione a cui è sottoposto un gas il suo volume diminuisce.

Poniamo un gas, in condizioni di temperatura costante, in un contenitore cilindrico avente la base inferiore fissa e quella superiore formata da un pistone mobile che scorre all'interno del cilindro stesso.

Il gas si trova in equilibrio con la pressione esterna P_1 e possiede un volume V_1 (FIGURA 15, a sinistra). Se facciamo variare la pressione, appoggiando dei pesi sul pistone, si avrà una compressione (FIGURA 15, a destra).

A una pressione P_2 maggiore di P_1 si avrà V_2 minore di V_1 (la pressione è espressa in atmosfere e il volume in litri).

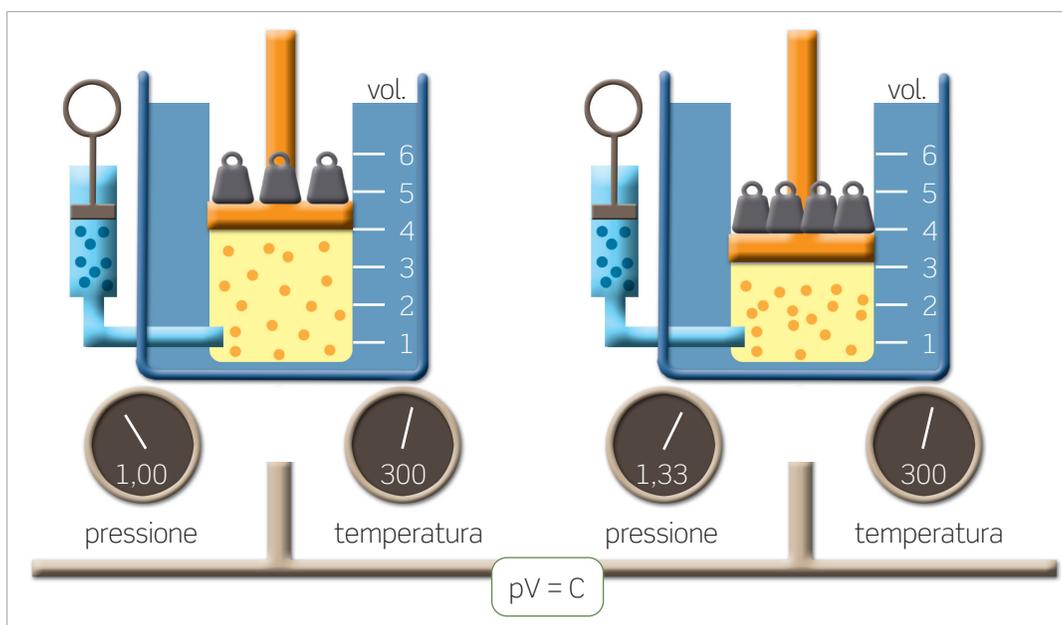


FIGURA 15 Rappresentazione della legge di Boyle

La legge di Boyle può essere così espressa:

$$PV = \text{costante}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

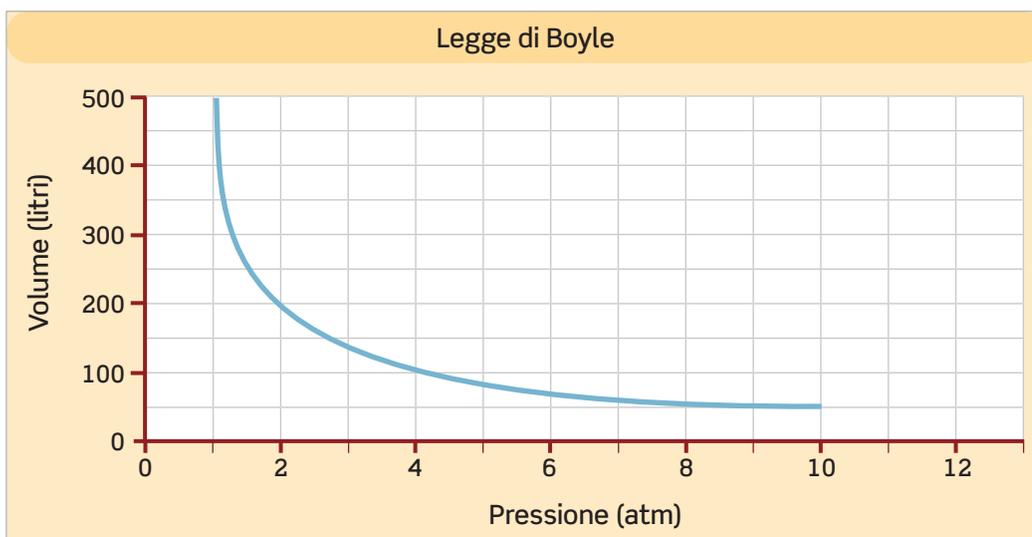


FIGURA 16 Grafico della legge di Boyle

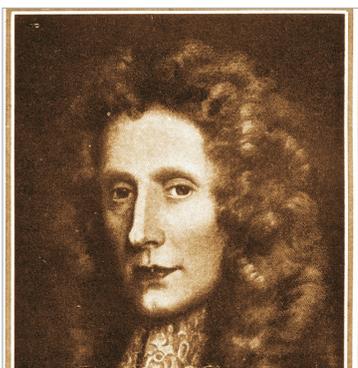


FIGURA 17 Robert Boyle
(1627 – 1691)

Esempio: un gas, in condizioni isoterme, si trova alla pressione di 450 mmHg, e occupa un volume di 1,5l. Successivamente la pressione viene portata a 450.000 Pa, calcolare il volume finale.

Per risolvere l'esercizio si deve convertire l'unità di misura della pressione in atmosfere (atm), l'unità di misura della temperatura in gradi Kelvin (°K) e l'unità di misura del volume in litri (l):

$$P_1 = 450 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} / \text{atm} = 0,592 \text{ atm}$$

$$P_2 = 450.000 \text{ Pa} / 101.325 \text{ Pa} / \text{atm} = 4,441 \text{ atm}$$

$$(1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg} = 101.325 \text{ Pa})$$

Una volta convertite le unità di misura si applica la formula:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Dalla quale si estrapola V_2 :

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

$$V_2 = 0,592 \text{ atm} \cdot 1,5 \text{ l} / 4,441 \text{ atm} = 0,200 \text{ l}$$

9. Legge isobara dei gas (prima legge di Charles e Gay Lussac, $P = \text{costante}$)

La **prima legge di Charles e Gay Lussac** afferma che **a pressione costante la temperatura (T) e il volume (V) di un gas sono direttamente proporzionali**. Questo significa che, sempre a pressione costante, se aumentiamo la temperatura a cui è sottoposto un gas il suo volume aumenta.

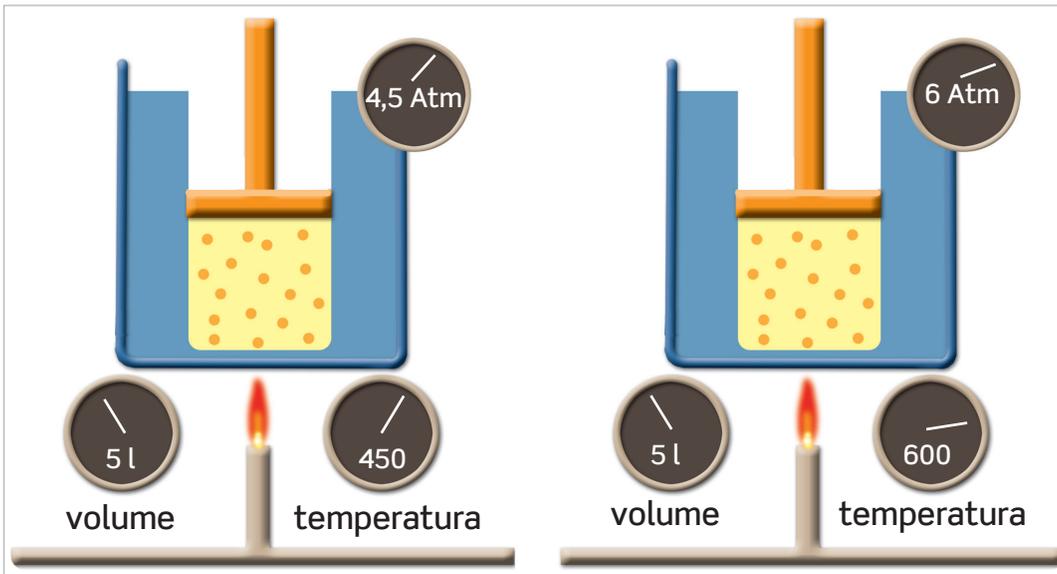


FIGURA 18 Rappresentazione della seconda legge di Charles e Gay Lussac

Poniamo il gas in un cilindro munito di pistone mobile a pressione atmosferica costante: si hanno così all'equilibrio la temperatura T_1 e il volume V_1 (FIGURA 18, a sinistra), la temperatura è espressa in °K e il volume in l.

Successivamente si riscalda il cilindro fino ad arrivare alla temperatura T_2 maggiore di T_1 ; contemporaneamente si ha l'innalzamento del pistone mobile e la conseguente espansione del cilindro ad un volume V_2 maggiore di V_1 (FIGURA 18, a destra). Se invece il cilindro viene raffreddato si ha una diminuzione di volume.

La legge si scrive matematicamente:



FIGURA 19 Emissione di aeriformi vulcanici

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

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

La prima legge di Charles e Gay Lussac si può anche scrivere:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

Dove V_t è il volume alla temperatura t (espressa in gradi centigradi), V_0 è il volume a 0°C e il coefficiente α vale $1/273,15$.

La legge così espressa significa che per ogni grado centigrado di aumento della temperatura da 0°C il volume aumenta di $1/273$ del valore del volume stesso a 0°C.

Esempio: un gas a pressione costante occupa un volume di $3,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ alla temperatura di 27°C; la temperatura viene portata a 57°C, calcolare il volume finale.

Si convertono le unità di misura del problema nelle unità di misura congrue con le leggi dei gas:

$$V_1 = 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1000 \text{ l} / \text{m}^3 = 3,24 \text{ l}$$

$$T_1 = 27^\circ\text{C} + 273,15 = 300,15^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 57^\circ\text{C} + 273,15 = 330,15^\circ\text{K}$$

Si applica la formula:

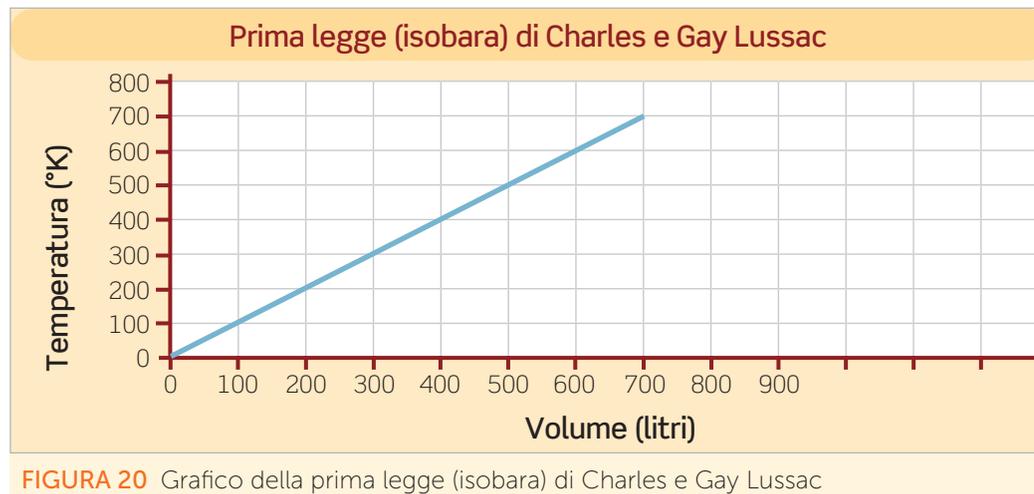
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Che diventa:

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

$$V_2 = (3,24 \text{ l} / 300,15^\circ\text{K}) \cdot 330,15^\circ\text{K}$$

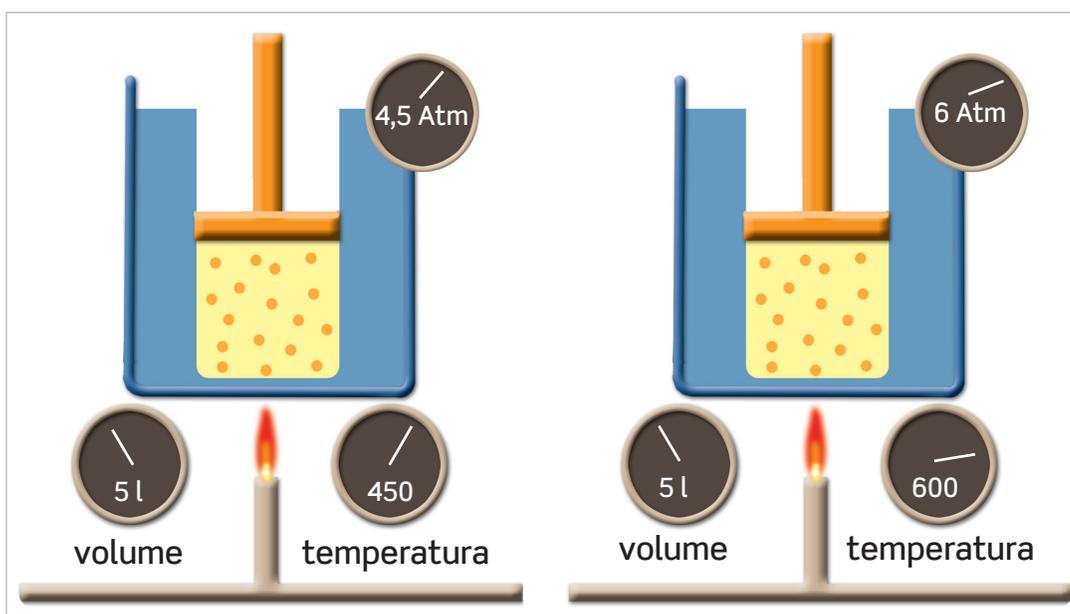
$$V_2 = 3,564 \text{ l}$$



10. Legge isocora dei gas (seconda legge di Charles e Gay Lussac, a volume costante)

La **seconda legge di Charles e Gay Lussac** afferma che **a volume costante la temperatura (T) e la pressione (P) di un gas sono direttamente proporzionali**. Questo significa che, sempre a volume costante, se aumentiamo la temperatura a cui è sottoposto un gas la sua pressione aumenta.

Questa volta il gas viene riposto in un contenitore chiuso resistente alla pressione, una specie di pentola a pressione, con volume costante.



Alla temperatura iniziale T_1 la pressione è P_1 (FIGURA 21, a sinistra). Successivamente si porta la temperatura ad un valore T_2 maggiore di T_1 (FIGURA 21, a destra); a questo aumento di temperatura corrisponderà un aumento della pressione (P_2 sarà maggiore di P_1). La temperatura è espressa in $^\circ\text{K}$ e la pressione in atm. Ovviamente se si raffredda il contenitore la pressione finale diminuisce. La legge si scrive matematicamente:

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

FIGURA 21 Rappresentazione della seconda legge di Charles e Gay Lussac

Ovvero:

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

La seconda legge di Charles e Gay Lussac si può anche scrivere:

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t)$$

Dove P_t è la pressione alla temperatura t (espressa in gradi centigradi), P_0 è la pressione a 0°C e il coefficiente α vale $1/273,15$.

La legge così espressa significa che per ogni grado centigrado di aumento della temperatura da 0°C la pressione aumenta di $1/273$ del valore della pressione stessa a 0°C .

Esempio: un gas si trova a volume costante alla temperatura di 38°C alla pressione di 888 Torr. La temperatura viene portata a 77°C : calcolare la pressione finale.

Si convertono le unità di misura:

$$P_1 = 888 \text{ Torr} = 888 \text{ mmHg} = 888 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} / \text{atm} = 1,168 \text{ atm}$$

$$T_1 = 38^\circ\text{C} + 273,15 = 311,15^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 77^\circ\text{C} + 273,15 = 350,15^\circ\text{K}$$

Si applica la formula:

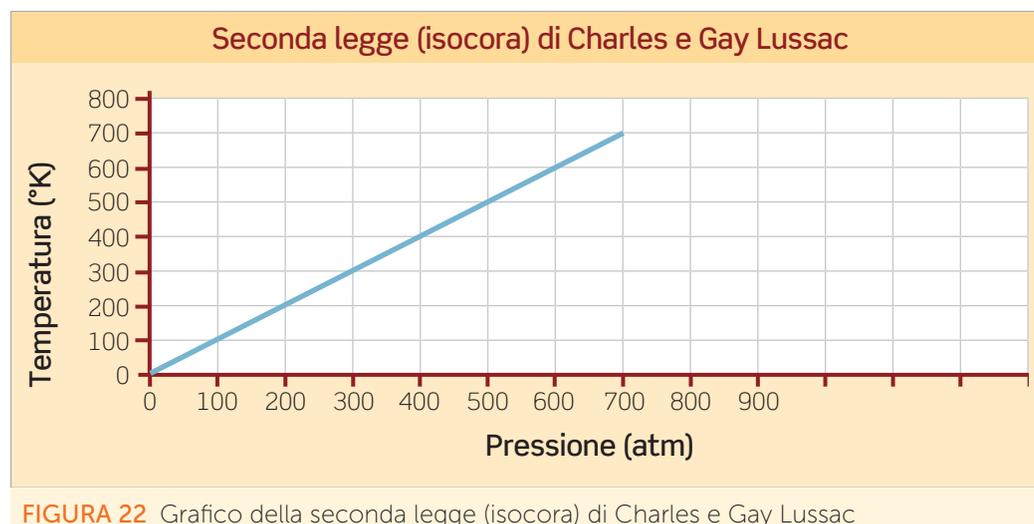
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Che diventa:

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

$$P_2 = (1,168 \text{ atm} / 311,15^\circ\text{K}) \cdot 350,15^\circ\text{K}$$

$$P_2 = 1,314 \text{ atm}$$



11. Legge universale dei gas a comportamento ideale, legge combinata e volume molare

11.1. Legge universale dei gas a comportamento ideale

Un gas a comportamento ideale rispetta la legge universale dei gas:

$$PV = nRT$$

Dove **P** è la pressione espressa in atmosfere (atm), **V** il volume espresso in litri (l), **n** è il numero di moli (vedi box **Moli e unità di concentrazione** nel paragrafo 3 del presente Percorso), **R** è la costante universale dei gas che vale $0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} / ^\circ\text{K} \cdot \text{mole}$, e **T** è la temperatura espressa in gradi Kelvin ($^\circ\text{K}$).

Esempio: un gas alla pressione (**P**) di 777 mmHg e alla temperatura (**T**) di 67°C occupa un volume (**V**) di 3 litri. Sapendo che la sua massa molecolare (**MM**) è di 31,9988 g/mole, calcolare la massa (**Mg**).

Si convertono le unità di misura:

$$P = 777 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} / \text{atm} = 1,022 \text{ atm}$$

$$T = 67^\circ\text{C} + 273,15 = 340,15^\circ\text{K}$$

$$V = 3 \text{ l}$$

$$MM = 31,9988 \text{ g/mole}$$

$$R = 0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm}/^\circ\text{K} \cdot \text{mole}$$

Si applica la formula:

$$PV = nRT$$

Mettendo in evidenza il numero delle moli (**n**):

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = 1,022 \text{ (atm)} \cdot 3 \text{ (l)} / 0,0821 \text{ (l} \cdot \text{atm} / ^\circ\text{K} \cdot \text{mole)} \cdot 340,15 \text{ (}^\circ\text{K)}$$

$$n = 0,110 \text{ mol}$$

Il numero delle moli è dato anche dalla seguente relazione:

$$n = \frac{Mg}{MM}$$

dove Mg è la massa in grammi.

Dal numero delle moli possiamo ottenere la massa in grammi (Mg):

$$Mg = n \cdot MM = 0,110 \text{ mol} \cdot 31,9988 \text{ g} / \text{mol}$$

$$Mg = 3,520 \text{ g}$$

11.2. Legge combinata dei gas a comportamento ideale

Ipotizziamo adesso di avere una certa quantità **n** costante di gas alle condizioni di temperatura, pressio-

ne e volume rispettivamente T_1 , P_1 e V_1 . Supponiamo poi di variare le condizioni di pressione e temperatura a T_2 e P_2 . Il volume (V_1) conseguentemente passa a V_2 .

Determiniamo adesso una legge che metta in evidenza come variano i parametri di temperatura (T), di pressione (P) e di volume (V) di una quantità costante di gas che passa dalla condizione 1 alla condizione 2, che rappresentano rispettivamente le condizioni iniziali e finali di una trasformazione. Per determinare questa legge si dividono membro a membro le equazioni di stato del gas alle due condizioni ($P_1V_1 = nRT_1$ e $P_2V_2 = nRT_2$):

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{nRT_1}{nRT_2}$$

La quantità di gas durante la trasformazione (dallo stato iniziale 1 al finale 2) è costante e quindi il numero delle moli non varia. Per cui semplificando si ha:

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Che infine diventa:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

Questa relazione rappresenta l'**equazione combinata dei gas**.

11.3. Volume molare dei gas a comportamento ideale

Immaginiamo adesso di avere una mole (n) di un certo gas in condizioni standard, cioè alla pressione (P) di 1 atmosfera e alla temperatura (T) di 298,15°K (25°C). Questo gas occuperà un certo volume. Siccome questo volume, riferito a una mole, è costante, viene detto **volume molare**.

Il volume molare è uguale per qualsiasi tipo di gas.

Per calcolare il volume molare si applicano le condizioni di cui sopra alla legge universale dei gas:

$$PV = nRT$$

Si trova che:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Sostituendo i valori dati, il volume molare (V_m) è:

$$V_m = (1 \text{ mole} \cdot 0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm}/^\circ\text{K} \cdot \text{mole} \cdot 298,15^\circ\text{K}) / 1 \text{ atm} = 22,4141 \text{ l}$$

12. Altre leggi dei gas

12.1. Equazione dei gas reali di Van Der Waals

Come abbiamo già detto la legge dei gas:

$$PV = nRT$$

vale per i gas ideali (o perfetti), cioè quelli che rispettano i seguenti requisiti:

- sono a bassa pressione;
- il volume dei gas è trascurabile rispetto al volume del recipiente;

- non hanno interazioni tra loro;
- gli urti tra particelle sono elastici.

I gas che non si trovano nelle condizioni appena descritte vengono detti **gas reali** e rispettano l'equazione di Van der Waals:

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

Dove:

- **P** è la pressione espressa in atmosfere;
- **V** è il volume in litri;
- **n** è il numero delle moli;
- **R** è la costante universale dei gas avente valore numerico pari a 0,0821 litri • atmosfere / °K • mole;
- **T** è la temperatura in gradi Kelvin (°K);
- **a** è una costante tabulata specifica per ogni gas avente dimensioni atm • l² / mol²;
- infine **b** è un'altra costante detta covolume avente dimensioni l / mol.

Le costanti **a** e **b** di alcuni gas sono tabulate nella **TABELLA 4**.

TABELLA 4 Valori delle costanti **a** (in atm • l² / mol²) e **b** (in l / mol)

Gas	a	b
He	0,034	0,024
H ₂	0,250	0,027
NO	1,340	0,028
Ar	1,350	0,032
N ₂	1,400	0,030
O ₂	1,390	0,032
CO	1,490	0,040
CH ₄	2,250	0,043
CO ₂	3,600	0,043
HCl	3,700	0,041
N ₂ O	3,800	0,044
NH ₃	4,000	0,036
C ₂ H ₄	4,400	0,056
H ₂ S	4,400	0,043
HBr	4,500	0,044
NO ₂	5,300	0,044
Cl ₂	5,500	0,049
SO ₂	6,700	0,056

12.2. Legge di Dalton delle pressioni parziali

Se un recipiente contiene una miscela di gas, la pressione totale sarà la somma delle pressioni parziali di ogni singolo gas:

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

12.3. Legge delle combinazioni

In condizioni di temperatura e pressione costanti due gas reagiranno sempre con lo stesso rapporto combinatorio.

Ad esempio 2 volumi di idrogeno reagiranno con 1 volume di ossigeno per dare 2 volumi di acqua.

12.4. Legge di Graham

La **diffusione di un gas** è il passaggio dello stesso gas attraverso un piccolo foro.

La velocità di diffusione di un gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa molecolare.

Dati due gas aventi masse molecolari MM_1 e MM_2 si ha:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sqrt{MM_2}}{\sqrt{MM_1}}$$

12.5. Legge di Henry

La solubilità di un gas in un liquido è inversamente proporzionale alla temperatura e direttamente proporzionale alla pressione (TABELLA 5).

TABELLA 5 ml di gas disciolti in 1 ml di acqua alla temperatura indicata				
Gas	0 °C	10 °C	20 °C	40 °C
N ₂	0,0235	0,0186	0,0154	0,0118
O ₂	0,0489	0,0380	0,0310	0,0230
H ₂	0,0215	0,0196	0,0182	0,0162
CO	0,354	0,0282	0,0232	0,0178
NO	0,0738	0,0571	0,0471	0,0351