

## 14. STATO GASSOSO

### 14.1. Stati di aggregazione

**D.** Gli atomi, le molecole e gli ioni di una sostanza sono sottoposte a forze di attrazione, o *forze di coesione*, dovute alle cariche elettriche dei protoni e degli elettroni. Il moto incessante tende invece ad allontanare le particelle le une dalle altre: la loro velocità, e quindi la loro energia cinetica, aumenta con l'aumentare della temperatura. Una sostanza, secondo la temperatura e la pressione, può presentarsi allo stato solido, liquido o gassoso.

Nelle sostanze allo *stato solido* le forze di coesione prevalgono sull'energia cinetica, le particelle sono vicine ed ognuna si limita a vibrare intorno a un punto. I solidi possiedono un volume e una forma definita. Nelle sostanze allo *stato liquido* l'energia cinetica è maggiore, le forze di coesione più deboli, le particelle rimangono vicine ma possono scorrere liberamente le une sulle altre. I liquidi possiedono un volume definito ma una forma indefinita. Nelle sostanze allo *stato gassoso*, l'energia cinetica è tanto forte da vincere le forze di coesione e le particelle possono vagare liberamente in tutto lo spazio a loro disposizione. Il volume e la forma di un gas sono indefiniti.

A temperature molto alte ( $> 5\,000\text{ °C}$ ) gli atomi dei gas si scindono in elettroni e nuclei «nudi»: si parla in questo caso di materia allo stato di *plasma*. Così ad esempio, la temperatura superficiale delle stelle, costituite da plasma, è compresa tra 3000 K e 30 000 K (per il Sole è stimata 5 800 K). Negli studi sulla fusione nucleare, come vedremo, si ottengono plasmi a temperature di milioni di gradi, tali da vaporizzare qualsiasi contenitore materiale. Essendo costituito da particelle elettricamente cariche, è possibile imprigionare il plasma in un intenso campo magnetico.

Per passare dallo stato solido allo stato liquido e da questo allo stato gassoso, una sostanza richiede energia per vincere le forze di coesione; bisogna cioè compiere un lavoro per allontanare le particelle; nei passaggi inversi gas  $\rightarrow$  liquido  $\rightarrow$  solido si libera energia, corrispondente al lavoro prodotto delle forze di coesione, mentre le particelle si avvicinano.

I gas sono costituiti da molecole (ad eccezione dei gas nobili, costituiti da atomi) in movimento incessante, disordinato; non possiedono volume proprio ma quello del recipiente che li contiene, nel quale tendono a diffondere occupando tutto lo spazio disponibile.

Per convenzione, un gas si considera *in condizioni normali* (c.n., o STP, *standard temperature and pressure*) quando si trova alla temperatura di 273 K (0 °C) ed alla pressione di 101,325 kPa (1 atm ovvero 760 torr). Il volume di un gas in c.n. si indica anche ponendo una  $n$  in pedice al simbolo dell'unità di misura ( $l_n$ ,  $ml_n$ ,  $m^3_n$ , ecc.).

## 14.2. Legge di Graham

**D.** Alla temperatura ambiente la velocità media delle molecole dei gas è compresa tra 300 m/s e 500 m/s. Il numero di collisioni, per una molecola di idrogeno, è dell'ordine di  $10^{10}$  al secondo.

Nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, le velocità  $v_1$  e  $v_2$  alle quali due gas effondono da un forellino o da una parete porosa sono inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro masse molari  $M_1$  e  $M_2$ . È questa la *legge di Graham* (Thomas Graham, chimico scozzese, 1805-1869).

$$v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$$

**R.** Toh, come mai?

**D.** Consideriamo due gas di massa molare  $M_1$  e  $M_2$ ; alla stessa temperatura, l'energia cinetica di due gas è la stessa, per cui  $E_c = M_1 v_1^2/2 = M_2 v_2^2/2$ , dove  $v_1$  è la velocità media delle molecole del primo gas e  $v_2$  quella del secondo. Di conseguenza,  $v_1^2 : v_2^2 = M_2 : M_1$  e quindi  $v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$ .

*Esempio.* Calcoliamo la velocità di effusione ( $v_1$ ) dell'ammoniaca ( $M_1 = 17$ ) rispetto alla velocità di effusione  $v_2$  dell'acido cloridrico ( $M_2 = 36,5$ )

$$v_1 : v_2 = \sqrt{36,5} : \sqrt{17} \qquad v_1 = 1,46 v_2$$

**R.** Ho sentito parlare di gas ideali. Di quali gas si tratta?

**D.** I *gas ideali*, come dice il nome, non esistono poiché si presuppone che le sue molecole non possiedano un volume e non si influenzino reciprocamente. Si considera ideale un gas costituito da particelle tanto piccole che il loro volume risulta trascurabile rispetto allo spazio occupato dal gas, e tanto lontane tra loro da non influenzarsi reciprocamente. Un gas, di conseguenza, tanto più si avvicina allo stato ideale quanto più bassa è la pressione e quanto più alta è la temperatura. Si possono considerare ideali, *in condizioni normali*, con buona approssimazione, idrogeno, elio, ossigeno, azoto, neo, argo, cripto, fluoro, ossido di carbonio, ossido di azoto e metano, aventi temperatura critica (incontreremo il concetto più avanti) molto bassa.

I *gas reali* sono costituiti da particelle che possiedono un sia pur piccolissimo volume, ma non trascurabile; inoltre, tra le particelle che lo compongono si stabiliscono forze di attrazione e repulsione pure non trascurabili. I gas ideali obbediscono a leggi scoperte nel XIX secolo, che legano quattro parametri di un gas: *volume, pressione, temperatura, numero di moli*.

### 14.3. Legge di Boyle-Mariotte

**D.** «Per un gas ideale, se la *temperatura* viene mantenuta *costante*, ad un aumento della pressione corrisponde una proporzionale diminuzione del volume» E' questa una legge scoperta dal chimico inglese Robert Boyle (1627-1691) e confermata da Edmé Mariotte, (fisico e fisiologo francese, 1620-1684) per cui è detta *legge di Boyle-Mariotte*

$$V_1 : V_2 = p_2 : p_1$$

$V_1$  e  $p_1$  sono il volume e pressione del gas prima della trasformazione;  $V_2$  e  $p_2$ , il volume e pressione del gas dopo la trasformazione.

24 l di un gas si trovano alla pressione di 18 atm. Calcoli la pressione esercitata dal gas (considerato ideale) se il volume viene ridotto a 12 l e la temperatura rimane invariata.

**R.** Poichè il volume viene dimezzato, essendo volumi e pressioni inversamente proporzionali, la pressione raddoppia, diventando 36 atm.

**D.** Si è mai chiesto perchè occorre un certo sforzo per ridurre a metà il volume di aria contenuta in una siringa da 5 ml chiusa, uno sforzo ancora maggiore per ridurre il volume di aria a 1 ml ed è impossibile spingere il pistone sino in fondo senza provocare lo scoppio?

**R.** Ora sono in grado di rispondere; dalla legge di Boyle-Mariotte si deduce che per ridurre il volume dell'aria a 2,5 ml occorre esercitare sul pistone una pressione di 2 atm; per ridurre il volume a 1 ml la pressione necessaria sale a 5 atm. Spingendo con forza il pistone il volume di aria diminuisce fortemente e la pressione diventa tanto alta da provocare la rottura della siringa.

**D.** Un'altra domanda. L'ossigeno si commercia in bombole da 40 l, alla pressione di 160 atm. Calcoli quanti metri cubi di gas si ottengono scaricando una di queste bombole alla pressione atmosferica (1 atm), supponendo che la temperatura rimanga costante.

**R.** Facile, ponendo  $V_1 = 40 \text{ l}$ ,  $p_1 = 160 \text{ atm}$ ,  $V_2 = x$ ,  $p_2 = 1 \text{ atm}$

$$40 \text{ l} : x \text{ l} = 160 \text{ atm} : 1 \text{ atm} \quad x = 6400 \text{ l} = 6,4 \text{ m}^3$$

#### 14.4. Prima legge di Volta-Gay-Lussac

**D.** «Per un gas ideale, se la *pressione* viene mantenuta *costante*, ad un aumento della temperatura corrisponde un proporzionale aumento del volume» E' questa una legge attribuita a Joseph-Louis Gay-Lussac, chimico francese (1778-1850) ma scoperta prima da Alessandro Volta (1745-1827); chiunque può visionare le fotografie dei documenti originali nel museo eretto dai Comaschi in onore del loro grande concittadino.

$$V_1 : V_2 = T_1 : T_2$$

$V_1$  e  $T_1$  sono il volume e la temperatura assoluta del gas prima della trasformazione;  $V_2$  e  $T_2$  il volume e temperatura assoluta del gas dopo la trasformazione.

Una certa massa di idrogeno, alla temperatura di 20 °C, occupa il volume di 560 ml. Calcoli il volume occupato dal gas se la temperatura viene innalzata a 90 °C mentre la pressione rimane costante.

**R.**  $560 \text{ ml} : x \text{ ml} = (273 + 20) \text{ K} : (273 + 90) \text{ K}$   
 $x = 694 \text{ ml a } 90 \text{ °C.}$

**D.** Ora calcoli il lavoro prodotto da 5 l un gas, riscaldati da 20 °C a 70 °C, alla pressione costante di 3 atm.

**R.**  $5 \text{ l} : x \text{ l} = (273 + 20) \text{ K} : (273 + 70) \text{ K}$        $x = 5,8 \text{ l}$   
 $5,8 - 5 = 0,8 \text{ l (aumento di volume)}$   
 $L = p \Delta V = (101\,325 \times 3) \text{ Pa} \times 0,0008 \text{ m}^3 = 243 \text{ J}$

#### 14.5. Seconda legge di Volta-Gay-Lussac.

**D.** «Per un gas ideale, se il *volume* viene mantenuto *costante*, ad un aumento della temperatura corrisponde un proporzionale aumento della pressione». E' questa la 2° *legge di Volta-Gay-Lussac*

$$p_1 : p_2 = T_1 : T_2$$

$p_1$  e  $T_1$ , sono la pressione e la temperatura assoluta del gas prima della trasformazione;  $p_2$  e  $T_2$  la pressione e temperatura assoluta dal gas dopo la trasformazione.

In una bomboletta di azoto la pressione, alla temperatura di 18 °C, è 10 atm. Sulla bomboletta appare l'avvertenza: «Pressione massima 10 atm - Mantenere a temperature inferiori a 50 °C». E' pericoloso riscaldare la bomboletta a 80 °C?

**R.**  $10 \text{ atm} : x \text{ atm} = (273 + 18) \text{ K} : (273 + 80) \text{ K}$

$x \approx 12 \text{ atm}$ , superiore alla pressione massima consentita: pericolo.

**D.** Un'autoclave contiene un gas esercitante, alla temperatura di 20 °C, una pressione di 0,3 MPa ed è dotato di valvola di sicurezza che si apre quando la pressione raggiunge 0,6 MPa. Calcoli la temperatura alla quale si apre la valvola.

$$\mathbf{R.} \quad 0,3 \text{ MPa} : 0,6 \text{ MPa} = (273 + 20) \text{ K} : (273 + x) \text{ K}$$

$$x = 586 \text{ K} = 586 - 273 = 313 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 14.6. Equazione generale dei gas

**D.** E' una equazione in cui compaiono tre parametri del gas: volume, pressione e temperatura

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$$

**R.** Come è stata ricavata questa equazione?

**D.** Consideri un volume  $V_1$  di un gas, alla temperatura  $T_1$  ed alla pressione  $p_1$ . Portando il gas ad una temperatura  $T_2$  a pressione costante, il volume diventi, ad esempio,  $V_1'$ ; per la 1a legge di Volta-Gay-Lussac  $V_1 : V_1' = T_1 : T_2$ , da cui  $V_1' = V_1 T_2 / T_1$  (1). Se ora si porta  $V_1'$ , a temperatura costante, da una pressione  $p_1$  ad una pressione  $p_2$ , per la legge di Boyle si ha  $V_1' : V_2 = p_2 : p_1$ . Sostituendo  $V_1'$  con il suo valore dato dalla (1) si ha  $V_1 T_2 / T_1 : V_2 = p_2 : p_1$ , da cui si ricava l'equazione generale dei gas ideali.

A lei, ora: 43 ml di idrogeno sono stati misurati alla temperatura di 19 °C ed alla pressione di 758 torr; calcoli il volume del gas in condizioni normali (a 0 °C e 760 torr).

**R.** Indicando con  $V_1$  il volume in c.n, con  $p_1$  la pressione normale (1 atm = 760 torr) e con  $T_1$  la temperatura normale (273 K = 0 °C) si ha

$$\begin{array}{lll} p_1 = 760 \text{ torr} & V_1 = x & T_1 = 273 \text{ K} \\ p_2 = 758 \text{ torr} & V_2 = 43 \text{ ml} & T_2 = 273 + 19 = 292 \text{ K} \end{array}$$

$$x = \frac{p_2 V_2 T_1}{p_1 T_2} = \frac{758 \text{ torr} \times 43 \text{ ml} \times 273 \text{ K}}{760 \text{ torr} \times 292 \text{ K}} = 40,1 \text{ ml}_n$$

### 14.7. Legge di Avogadro

**D.** Da esperienze eseguite da Gay-Lussac risulta che quando due gas reagiscono formando un altro gas, i volumi dei reagenti e del prodotto,

nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono tra loro in rapporti semplici. Secondo una intuizione di Avogadro, ciò si verifica perchè «*Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole*» E' questa la celebre *ipotesi*, poi diventata *legge*, di Amedeo Avogadro.

Dalla legge di Avogadro deriva che uno stesso numero di particelle di gas diversi occupa, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, uno stesso volume. Quindi, 1 mol di qualsiasi gas ideale (contenente, come sappiamo, lo stesso numero di particelle,  $6 \cdot 10^{23}$ ) occupa uno stesso volume. Tale volume, detto *volume molare dei gas ideali*, è  $V_m = 22,413\ 83\ l_n$ .

Per i gas reali, il volume molare è compreso tra 22,430  $l_n$  (idrogeno) e 21,889  $l_n$  (diossido di zolfo); nei calcoli stechiometrici si arrotonda a 22,4  $l_n$ .

Provi a calcolare la massa di 5  $l_n$  di ossigeno sapendo che 1  $l_n$  di ossigeno ha la massa di 1,429 g.

**R.** Beh, è  $(5 \times 1,249) = 7,14\ g$

**D.** Ebbene, la massa di un determinato volume di gas si può anche calcolare *ignorando la sua densità* ma ricordando soltanto che una mole di qualsiasi gas occupa 22,4  $l_n$ .

*Esempio.* Per calcolare la massa di 5  $l_n$  di ossigeno ( $O_2 = 32$ ) senza conoscere la sua densità basterà fare

$$5\ l_n \frac{32\ g}{22,4\ l_n} = 7,14\ g$$

Calcoli ora quante moli e quante molecole sono contenute in un litro di qualsiasi gas in c.n.

$$\mathbf{R.} \quad 1\ l_n \frac{1\ mol}{22,4\ l_n} = 0,045\ mol \qquad 1\ l_n \frac{6 \cdot 10^{23}\ molecole}{22,4\ l_n} = 2,7 \cdot 10^{22}\ molecole$$

**D.** Risponda ora ai seguenti QSM.

- 1) Le masse  $m_1$  e  $m_2$  rispettivamente di uguali volumi di idrogeno e di ossigeno, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono: a)  $m_1 > m_2$ ; b)  $m_1 = m_2$ ; c)  $m_1 < m_2$ .
- 2) I volumi  $V_1$  e  $V_2$  occupati rispettivamente da 5 mol di idrogeno e da 5 mol di ossigeno, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono: a)  $V_1 > V_2$ ; b)  $V_1 = V_2$ ; c)  $V_1 < V_2$ .
- 3) Nella reazione  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ , dopo aver riportato il sistema nelle condizioni iniziali di temperatura e pressione, il volume: a) Risulta raddoppiato; b) Non è variato; c) Risulta dimezzato.
- 4) Il numero di molecole contenute rispettivamente in 3 mol di ossigeno e in 3 mol di ozono è: a) Il medesimo; b) E' diverso.
- 5) Il numero di molecole contenute in 1 g di cloro e in 1 g di fluoro, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione è: a) Il medesimo; b) E' diverso.

**R.** 1) La risposta è c) essendo l'ossigeno più pesante dell'idrogeno. 2) La risposta è b) per la legge di Avogadro. 3) La risposta è b) non essendo variato il numero delle moli. 4) La risposta è a),  $6 \cdot 10^{23}$  molecole. 5) La risposta è b); i due gas hanno masse molecolari diverse.

#### 14.8. Determinazione della massa atomica di un gas

**D.** Non si è mai chiesto come sia stato possibile determinare le masse atomiche relative degli elementi ... non esistendo bilance in grado di pesare gli atomi? Ebbene, le prime determinazioni delle masse atomiche relative all'idrogeno di alcuni elementi furono eseguite applicando la legge di Avogadro. Per capire le faccio un esempio banale.

Si possiedono un sacco di fagioli perfettamente uguali tra loro e un sacco di piselli perfettamente uguali tra loro. Si vuole determinare quanto pesa un fagiolo più di un pisello senza disporre di una bilancia capace di misurare la massa di un fagiolo e la massa di un pisello. E' però possibile agire per via indiretta ponendo in due recipienti un uguale numero  $n$  di fagioli e di piselli e pesarli. Sia

$$\frac{240 \text{ g (massa di } n \text{ fagioli)}}{200 \text{ g (massa di } n \text{ piselli)}} = 1,2$$

Il rapporto 1,2 rappresenta quante volte  $n$  fagioli pesano più di  $n$  piselli ma anche quante volte *un* fagiolo pesa più di *un* pisello.

La massa di 2 l di idrogeno, ad una certa temperatura e ad una certa pressione, risulta essere 0,16 g. La massa di 2 l di elio, nelle stesse condizioni, risulta essere 0,32 g.

$$\frac{0,32 \text{ g (massa di 2 l di elio, contenente } n \text{ molecole di elio)}}{0,16 \text{ g (massa di 2 l di idrogeno, contenente lo stesso numero } n \text{ di molecole)}} = 2$$

Dunque, la massa di una molecola di elio è *doppia* di quella di una molecola di idrogeno. Ora, poichè le molecole di elio sono monoatomiche (He) e quelle di idrogeno biatomiche (H<sub>2</sub>), un atomo di elio pesa il *quadruplo* di un atomo di idrogeno. La massa atomica relativa all'idrogeno dell'elio è 4.

Ora, provi lei a calcolare la massa atomica, relativa all'idrogeno, dell'azoto, partendo da questi dati: la massa di 5 l di idrogeno, ad una certa temperatura e pressione, è 0,45 g e quella di un uguale volume di azoto, nelle stesse condizioni, è 6,25 g.

#### D. Dal rapporto

$$\frac{6,25 \text{ g (massa di 5 l di azoto, contenente } n \text{ molecole di azoto)}}{0,45 \text{ g (massa di 5 l di idrogeno, contenente lo stesso numero } n \text{ di molecole)}} \approx 14$$

si deduce che una molecola di azoto (N<sub>2</sub>) ha una massa circa 14 volte più grande di quella di una molecola di idrogeno (H<sub>2</sub>). Quindi, essendo entrambi i gas biatomici, la massa di un atomo di azoto è circa 14 volte più grande di quella di un atomo di idrogeno.

### 14.9. Equazione di stato dei gas ideali

D. In questa equazione compaiono cinque parametri del gas: *volume*, *pressione*, *temperatura*, *massa* e *massa molare*; per una mole di gas si ha

$$p V = R T$$

Per un certo numero di moli  $n$  di gas si ha

$$p V = n R T$$

dove  $R$  è una costante chiamata *costante universale dei gas*.

**R.** Come si è giunti alla equazione di stato dei gas ideali?

**D.** L'equazione generale dei gas ( $p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2$ ) può essere scritta nella forma

$$p V = (p_0 V_0 / T_0) T$$

dove  $V$  è il volume del gas ad una temperatura  $T$  ed a una pressione  $p$  mentre  $V_0$  è il volume in condizioni normali, cioè alla temperatura standard  $T_0$  e alla pressione standard  $p_0$ .

Per la legge di Avogadro, riferita a 1 mol di gas in c.n., il rapporto

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{cost} = R$$

Il valore numerico della costante  $R$  dipende dalle unità adottate nella misura del volume e della pressione del gas.

\* Quando il volume è espresso in *litri* e la pressione in *kilopascal*

$$R = 22,41 \times 101,325 \text{ kPa} / 273 \text{ K} \approx 8,31 \text{ l}\cdot\text{kPa/K}\cdot\text{mol}$$

\* Quando il volume è espresso in *litri* e la pressione in *atmosfera*

$$R = 22,411 \times 1 \text{ atm} / 273 \text{ K} \approx 0,082 \text{ l}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$$

Facciamo un altro passo avanti. Il numero di moli  $n$  di una sostanza si ricava dividendo la massa  $m$  per la massa molare  $M$  ( $n = m/M$ ) per cui l'equazione di stato dei gas si può scrivere anche nella forma

$$p V = \frac{m}{M} R T$$

che è la più utile per i calcoli sui gas.

Calcoli la massa di  $0,5 \text{ m}^3$  di cloro ( $\text{Cl}_2 = 71$ ) alla temperatura di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ed alla pressione di  $100 \text{ kPa}$ .

$$\mathbf{R.} \quad m = \frac{p V M}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \times 500 \text{ l} \times 71}{8,31 (273 + 20) \text{ K}} = 1458 \text{ g} = 1,458 \text{ kg}$$

**D.** Ora calcoli il volume occupato da  $50 \text{ g}$  di azoto ( $\text{N}_2 = 28$ ) alla temperatura di  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  ed alla pressione di  $1497 \text{ torr}$ .

**R.** Facile: risolvo l'equazione di stato dei gas rispetto a  $V$

$$V = g R T / M P = 50 \text{ g} \times 0,082 (273 + 15) / 28 (1497 / 760) \text{ atm} = 21,4 \text{ l}$$

#### 14.10. Densità gassosa relativa

**D.** Per la lontananza delle molecole la densità dei gas è molto bassa.

*Esempi.* L'idrogeno è il gas più leggero;  $1 \text{ l}_n$  di idrogeno ha la massa di  $0,089 \text{ g}$ ; l'elio è più pesante ( $d = 0,177 \text{ g/l}$ ); ancora più pesanti sono il metano ( $d = 0,716 \text{ g/l}$ ), l'azoto ( $d = 1,251 \text{ g/l}$ ), l'ossigeno ( $d = 1,429 \text{ g/l}$ ); il diossido di carbonio è particolarmente pesante ( $d = 1,977 \text{ g/l}$ ).

Per dimostrare l'alta densità del diossido di carbonio, per i miei studenti eseguivo una semplice esperienza accendendo tre candele di lunghezza variabile, fissate sul fondo di un grosso bicchiere. Inviando  $\text{CO}_2$  alla base del bicchiere, per mezzo di un tubetto di vetro, era possibile osservare le candele spegnersi l'una dopo l'altra, a cominciare dalla più corta.

La densità dell'aria secca è  $d = 1,293 \text{ g/l}$ .

La *densità relativa* ( $d_r$ ) di un gas è il rapporto tra la densità del gas e quella di un gas campione.

Calcoli le densità, relative all'aria, dell'idrogeno ( $\text{H}_2$ ) e del diossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ).

**R.** Per  $H_2$ ,  $0,089\text{g/l} / 1,293\text{ g/l} = 0,069$ ; per  $CO_2$ ,  $1,977\text{ g/l} / 1,293\text{ g/l} = 1.53$ .

**D.** La *densità gassosa relativa* è anche il rapporto tra la massa  $m_1$  di un certo volume di gas e la massa  $m_2$  di un eguale volume di gas campione, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Tale rapporto è uguale a quello esistente tra le masse molari  $M_1$  del gas e  $M_2$  del gas campione

$$d_r = m_1 : m_2 = M_1 : M_2 \quad \text{da cui} \quad M_1 = d_r M_2$$

**R.** Perché?

**D.** Dimentica la legge di Avogadro? Il volume del gas e l'uguale volume del gas campione, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole  $n$ . Ora, poichè le masse  $m_1$  e  $m_2$  dei due gas sono il prodotto del numero di moli  $n$  per le rispettive masse molari  $M_1$  e  $M_2$  si ha

$$d_r = m_1 : m_2 = n M_1 : n M_2 \quad \text{da cui} \quad d_r = M_1 / M_2$$

Ne deriva che, misurando la densità relativa di un gas rispetto ad un gas standard è possibile calcolare la massa molare relativa del gas.

*Esempio.* Sapendo che la densità relativa di un gas rispetto all'ossigeno ( $O_2 = 32$ ) è 0,875 si può facilmente calcolare la massa molare del gas

$$M_{gas} = d_r \times M_{oss.} = 0,875 \times 32 = 28\text{ g}$$

Un gas contiene 88 % di C e 11,8 % di H e la sua densità rispetto all'aria è 2,34. Trovi la formula del gas. La massa molare relativa media dell'aria è 29.

**R.** Calcolo anzitutto la formula minima:

$$88 / 12 = 7,33 \quad 11,8 / 1 = 11,8 \quad 7,33 / 7,33 = 1 \quad 11,8 / 7,33 = 1,6$$

Formula minima:  $C_1H_{1,6} = 13,6$ .

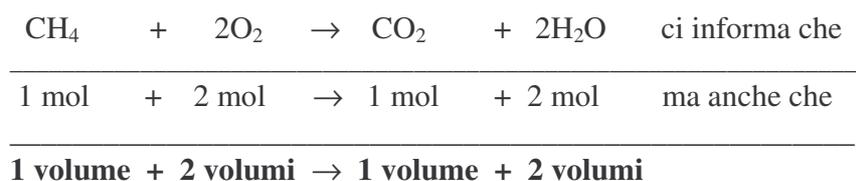
Ora calcolo la massa del gas:  $M = 2,34 \times 29 = 67,8$  (multiplo di 13,6)

$$67,8 / 13,6 = 4,98 \approx 5 \quad \text{Formula vera: } C_5H_8$$

## 14.11. Calcoli sulle reazioni chimiche tra gas

**D.** Quando *tanto i reagenti quanto i prodotti della reazione sono gassosi* e si possono considerare, approssimando, in condizioni normali (alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 atm), il calcolo è immediato: per la legge di Avogadro, il rapporto stechiometrico *tra le moli* è anche è il rapporto stechiometrico *tra i volumi*.

*Esempio.* La reazione



Quindi, 1 m<sup>3</sup> di metano richiede, per bruciare, 2 m<sup>3</sup> di ossigeno e nella reazione vengono prodotti 1 m<sup>3</sup> di diossido di carbonio e 2 m<sup>3</sup> di vapor d'acqua.

Calcoli quanti litri di ossigeno occorrono per la combustione di 300 l di gas butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>); i prodotti della reazione sono diossido di carbonio e vapor d'acqua.

**R.** La reazione è C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + 6,5O<sub>2</sub> → 4CO<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O, per cui, per la combustione di 300 l di butano occorrono (300 l × 6,5) = 1950 l di ossigeno.

**D.** Risponda ora alla domanda: da 25 m<sup>3</sup> una miscela gassosa contenente l'80 % di acido solfidrico si vuole ottenere zolfo per combustione parziale secondo la reazione H<sub>2</sub>S + 0,5O<sub>2</sub> → S + H<sub>2</sub>O. Calcoli il volume di aria necessario (contenente 1/5 di ossigeno).

**R.** La miscela gassosa contiene l'80 % di 25 m<sup>3</sup> = 20 m<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>S; per 20 m<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>S occorrono 10 m<sup>3</sup> di ossigeno e quindi 5 × 10 = 50 m<sup>3</sup> di aria.

#### 14.12. Calcoli sulle reazioni chimiche in cui intervengono gas

**D.** Quando i gas possono essere considerati, approssimando, in condizioni normali, la massa molare del gas può essere sostituita con il volume molare.

Calcoli quanti litri di idrogeno sono necessari per ridurre 10 g di ossido di rame a rame secondo la reazione: CuO + H<sub>2</sub> → Cu + H<sub>2</sub>O (CuO = 79,5).

$$\mathbf{R.} \quad 10 \text{ g CuO} \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol CuO}} = 10 \text{ g} \frac{22,4 \text{ l}}{79,5 \text{ g}} = 2,8 \text{ l di H}_2$$

**D.** Un tempo, i palloni aerostatici si riempivano con idrogeno prodotto sul posto da trucioli di ferro e acido cloridrico. Calcoli i kilogrammi di trucioli di ferro necessari per gonfiare un pallone da  $400 \text{ m}^3$ . La reazione è  $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$  ( $\text{Fe} = 56$ ).

$$\mathbf{R.} \quad 400 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \frac{1 \text{ kmol Fe}}{1 \text{ kmol H}_2} = 400 \text{ m}^3 \frac{56 \text{ kg}}{22,4 \text{ m}^3} = 1000 \text{ kg} = 1 \text{ t di Fe}$$

**D.** Quando il gas non si trova in condizioni normali, e la precisione delle misurazioni richiede che se ne tenga conto, i calcoli sono più lunghi dei precedenti (non più complessi!). Si possono seguire due strade.

\* Calcolare il volume del gas in c.n. applicando l'equazione generale dei gas.

\* Calcolare la massa del gas applicando l'equazione di stato dei gas.

*Esempio.* Una certa quantità di una miscela contenente magnesio carbonato ( $\text{MgCO}_3 = 84,3$ ) e sostanze inerti, trattata con acido solforico diluito, ha sviluppato 26 ml di diossido di carbonio ( $\text{CO}_2 = 44$ ), misurati a  $18^\circ \text{C}$  e a 98 kPa. Quanti grammi di magnesio carbonato sono presenti nella miscela? Avviene la reazione:  $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

*1° metodo.* Calcoliamo il volume di  $\text{CO}_2$  in condizioni normali

$$V_0 = \frac{p V T_0}{p_0 T} = \frac{98 \text{ kPa} \times 0,026 \text{ l} \times 273 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} (273+18) \text{ K}} = 0,023 \text{ l}_n \text{ CO}_2$$

1 mol di  $\text{MgCO}_3$  sviluppa 1 mol di  $\text{CO}_2$  ovvero 22,4  $\text{l}_n$  per cui

$$0,023 \text{ l}_n \text{ CO}_2 \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{22,4 \text{ l}_n \text{ CO}_2} = 0,023 \text{ l}_n \frac{84,3 \text{ g}}{22,4 \text{ l}_n} = 0,086 \text{ g MgCO}_3$$

*2° metodo.* Calcoliamo la massa di  $\text{CO}_2$ .

$$m = \frac{p V M}{R T} = \frac{98 \text{ kPa} \times 0,026 \text{ l} \times 44}{8,31 (273+18) \text{ K}} = 0,046 \text{ g CO}_2$$

1 mol di  $\text{MgCO}_3$  sviluppa 1 mol di  $\text{CO}_2$  ovvero 44 g per cui

$$0,046 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,046 \text{ g} \frac{84,3 \text{ g}}{44 \text{ g}} = 0,88 \text{ g MgCO}_3$$

$$m = p V M / R T = 98 \text{ kPa} \times 0,026 \text{ l} \times 44 / 8,31 (273+18) \text{ K} = 0,046 \text{ g CO}_2$$

1 mol di  $\text{MgCO}_3$  sviluppa 1 mol di  $\text{CO}_2$  ovvero 44 g per cui

$$0,046 \text{ g CO}_2 \times 1 \text{ mol MgCO}_3 / 1 \text{ mol CO}_2 = 0,046 \text{ g} \times 84,3 \text{ g} / 44 \text{ g} = 0,88 \text{ g MgCO}_3$$

### 14.13. Calori specifici dei gas

**D.** Il calore specifico  $c$  di una sostanza, come abbiamo visto, è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 K la temperatura di una quantità unitaria di sostanza. Quando le trasformazioni coinvolgono soltanto sostanze solide o liquide, gli effetti termici a pressione costante e a volume costante sono quasi coincidenti. Ricordiamoci che

\* In una trasformazione *isocora* (a volume costante),  $L = 0$  ed il calore assorbito (o ceduto) dal sistema si traduce in un aumento (o in una diminuzione) dell'energia interna, per cui  $\Delta U = Q_p$ .

\* In una trasformazione *isobara* (a pressione costante) il sistema può produrre lavoro o l'intorno può compiere un lavoro sul sistema, per cui  $\Delta U = Q_p + L$  e per un gas  $\Delta U = Q_p + p \Delta V$ .

Per un gas ideale il calore specifico a pressione costante ( $c_p$ ) è quindi maggiore del calore specifico a volume costante ( $c_v$ )

$$c_p = c_v + L \quad \text{ovvero} \quad c_p = c_v + p \Delta V \quad \text{ovvero} \quad c_p = c_v + R$$

Alla temperatura ambiente, il rapporto  $\gamma = c_p/c_v$  è una costante; per i gas monoatomici,  $\gamma = 1,67$  e per i gas biatomici  $\gamma = 1,40$ .

### 14.14. Gas reali

**D.** Le leggi dei gas sono valide per i gas ideali; i gas reali presentano deviazioni (piccole a pressioni relativamente basse e temperature relativamente alte) per due motivi:

\* Le molecole non sono punti matematici ma possiedono un volume proprio; il vero volume  $V$  del gas è  $(V - b)$ , dove  $b$  è una costante, caratteristica per ogni gas, chiamata *covolume*.

\* Le molecole dei gas non si trovano a distanze tali in cui non possono influenzarsi a vicenda; tra le molecole di un gas reale si esercitano forze di attrazione. La vera pressione  $p$  del gas è  $(p + a/V^2)$ , dove  $a$  è una costante caratteristica per ogni gas.

**R.** Le molecole dei gas, per la carica elettrica di uguale segno dei loro elettroni periferici non dovrebbero respingersi?

**D.** Me l'aspettavo. Tra le molecole dei gas, apolari, si stabiliscono legami molto deboli, detti *legami di van der Waals* (Johannes Diderik van der Waals, chimico olandese, 1837-1923). Ciò è possibile perchè la simmetria delle cariche elettriche in una molecola apolare è di carattere statistico; in realtà, in un certo momento gli elettroni sono addensati in una zona perinucleare e un istante dopo in un'altra. Si crea così una polarità variabile nel tempo, un *dipolo temporaneo*: lo stabilirsi di legami di van der Waals persino tra gli atomi dei gas nobili si attribuisce alla formazione di questi dipoli istantanei. Proseguiamo.

In un diagramma che riporta le variazioni, ad una determinata temperatura, del prodotto  $pV$  al variare della pressione  $p$ :

\* Per i gas ideali le rette (*isoterme*, una per ogni temperatura) sono parallele all'asse delle ascisse, essendo  $pV = \text{cost}$  (legge di Boyle).

\* Per i gas reali il prodotto  $pV$  non è costante come vorrebbe la legge di Boyle le isoterme presentano un minimo. Aumentando la pressione, dapprima il prodotto  $pV$  diminuisce e poi aumenta. La temperatura alla quale si presenta questa inversione di tendenza (*temperatura di Boyle*) dipende dalla natura del gas. Per l'idrogeno, l'elio e il neo la temperatura di Boyle è bassissima.

*Esempio.* A 4 °C, per il diossido di carbonio, sino a circa 100 atm ad un aumento della pressione corrisponde una diminuzione del prodotto  $pV$ : predominano l'effetto dell'attrazione intramolecolare e la diminuzione di volume è *maggiore* di quella che si avrebbe se il gas fosse ideale. Da circa 100 atm in su, ad un aumento della pressione corrisponde un aumento del prodotto  $pV$  perchè l'influenza del covolume diventa sensibile; la diminuzione di volume è sempre più alta di quella che si avrebbe se il gas fosse ideale ma minore di quella che si verifica a pressioni più basse in valore assoluto. A circa 600 atm le due cause della deviazione si compensano ed il gas, pur non essendo per nulla un gas ideale, si comporta come se lo fosse. Oltre 600 atm l'effetto del covolume è predominante e ad un aumento della pressione corrisponde un aumento del prodotto  $pV$ . La diminuzione di volume è *minore* di quella che si avrebbe se il gas fosse ideale.

### 14.15. Equazione di van der Waals

**D.** E' l'equazione di stato dei gas ideali corretta per i gas reali;  $pV = RT$  diventa

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad \text{da cui} \quad p = \frac{RT}{(V - b) - a/V^2}$$

dove  $a$  e  $b$  sono costanti che dipendono dalla natura del gas. La costante  $b$ , detta *covolume*, è il volume occupato dalle masse molecolari del gas. Infatti, quando si comprime un gas varia soltanto il volume dello spazio compreso tra le molecole: il vero volume sul quale si esercita la pressione è  $V - b$ .

*Esempi.* Per l'elio,  $a = 0,00345$  e  $b = 23,7$ ; per l'idrogeno,  $a = 0,02472$  e  $b = 26,6$ ; per il diossido di carbonio,  $a = 0,3439$  e  $b = 42,7$ ; per il cloro,  $a = 0,6577$  e  $b = 56,2$ .

### 14.16. Effetto Joule-Thompson

**D.** L' *effetto Joule-Thompson* è la variazione (aumento o diminuzione) della temperatura di un gas reale quando viene espanso adiabaticamente da una pressione  $p_1$  elevata ad una pressione  $p_2$  bassa. Dalla equazione di van der Waals (una equazione di terzo grado quando si deve calcolare il volume del gas) attraverso complessi procedimenti matematici si può calcolare questa variazione di temperatura. La

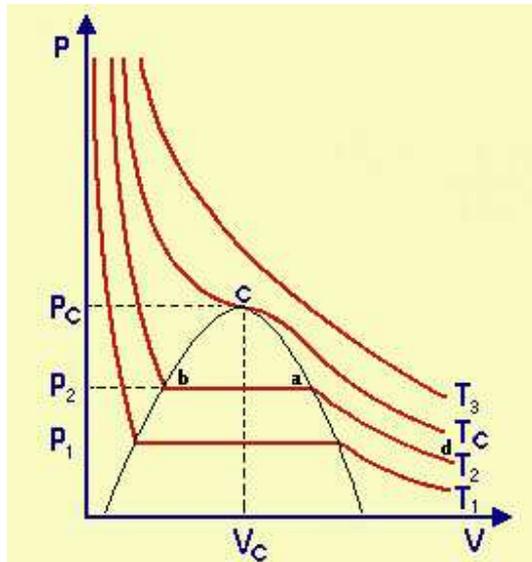
temperatura del gas diminuisce quando la temperatura iniziale è al disotto di una temperatura, detta *temperatura di inversione*, caratteristica del gas; aumenta nel caso contrario. Così ad esempio, le *temperature di inversione* del diossido di carbonio, dell'ossigeno e dell'idrogeno sono rispettivamente 1779 °C, 491 °C e - 80 °C. Dall'equazione di van der Waals si è calcolato che, quando si considera un abbassamento di pressione di 1 atm partendo da 0°C, il diossido di carbonio si *raffredda* di 0,76 °C, l'ossigeno si *raffredda* di 0,31 °C mentre l'idrogeno si *riscalda* di 0,03 °C.

#### 14.17. Curve di Andrews

M. Le curve dovute a Thomas Andrews, fisico irlandese (1813-1885) sono isoterme che evidenziano la variazione del volume di un gas reale in funzione della pressione, a varie temperature. Una di esse presenta un punto di flesso, detto *punto critico*, a cui corrispondono una *temperatura critica* ed una *pressione critica*, caratteristiche per ogni gas.

La *temperatura critica* ( $t_c$ ) di un gas è la temperatura al disopra della quale l'energia cinetica delle molecole del gas è ancora tanto elevata da impedire le attrazioni intermolecolari. Soltanto al disotto di questa temperatura è possibile liquefare il gas.

*Esempio.* Osserviamo le isoterme  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_c$ . Partendo dal basso a destra notiamo che, aumentando la pressione, il volume diminuisce ma ad un certo punto, malgrado il volume continui a diminuire la pressione non aumenta; durante questo intervallo il gas sta diventando liquido e soltanto quando tutta la massa del gas è liquefatta la pressione riprende a salire. A queste pressioni il volume diminuisce leggermente perchè i liquidi sono praticamente incompressibili. Nei tratti orizzontali coesistono la fase liquida e la fase gassosa. Nelle isoterme a temperature superiori, il tratto orizzontale si riduce sempre più fino a che, per l'isoterma  $T_c$ , si riduce ad un punto C, il punto critico. A temperature superiori a  $T_c$ , a cui corrisponde un volume critico  $V_c$ , non è più possibile liquefare il gas, anche esercitando enormi pressioni (curva  $T_3$ ).



Hanno temperatura critica superiore alla temperatura ambiente: diossido di zolfo (157,8 °C); ammoniaca (132,4 °C); diossido di carbonio (31,1 °C).

Hanno temperatura critica molto inferiore alla temperatura ambiente: metano (-82,5 °C); ossigeno (-118,8 °C); monossido di carbonio (-140 °C); azoto (-147,1 °C); idrogeno (-239,9 °C); elio (-267,9 °C).

#### 14.18. Condensazione e liquefazione

**D.** Le sostanze allo stato gassoso ma che, nelle ordinarie temperature e pressioni, si presentano liquide o solide, sono dette *vapori* mentre il termine *gas* è riservato alle sostanze gassose a temperatura e pressione ambiente.

La trasformazione da vapore a liquido si chiama *condensazione*, da vapore a solido *brinamento*, da gas a liquido, *liquefazione*. In queste trasformazioni le molecole del gas o del vapore devono avvicinarsi affinché possano stabilirsi tra loro legami dovuti a forze di attrazione che si manifestano soltanto quando la distanza tra le particelle è piccola.

Il *gas d'acqua* è, nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, acqua allo stato gassoso?

**R.** Sembra...

**D.** E invece no. Era una domanda trabocchetto; gas d'acqua non è sinonimo di vapore d'acqua ma è una miscela di monossido di carbonio e idrogeno usata come combustibile. Si dirà quindi vapore di iodio (e non gas di iodio), gas ossigeno (e non vapore di ossigeno) condensazione (e non liquefazione) del vapor d'acqua, liquefazione (e non condensazione) dell'aria, ecc.

\* Per condensare un vapore è sufficiente raffreddarlo, alla pressione ambiente.

\* Per liquefare un gas avente temperatura critica superiore alla temperatura ambiente, è sufficiente raffreddarlo sotto modeste pressioni.

\* Per liquefare un gas avente temperatura critica molto bassa, notevolmente sotto lo zero Celsius, è necessario avvicinare le sue molecole mediante forte compressione e diminuire la loro velocità diminuendo fortemente la temperatura; ciò si realizza in vari modi. Così ad esempio, nella *macchina di Linde* il gas viene fortemente compresso, si riscalda, viene riportato alla temperatura iniziale in un refrigerante, passa in uno scambiatore di calore, viene bruscamente espanso e si raffredda per l'effetto Joule-Thompson. Il gas raffreddato passa nello scambiatore di calore dove raffredda del nuovo gas in arrivo. Il gas uscente dallo scambiatore viene di nuovo compresso, raffreddato ed espanso per un certo numero di volte, fino a che, raggiunta una temperatura inferiore alla temperatura critica, il gas liquefa.

L'ossigeno, l'azoto (e quindi l'aria), il metano e altri gas, aventi temperature di inversione superiori alla temperatura ambiente, si possono liquefare partendo dalla temperatura ambiente.

Tre gas (He, H<sub>2</sub> e Ar), aventi temperature di inversione molto basse, hanno resistito per anni ai ripetuti tentativi di liquefazione: si lasciano liquefare soltanto dopo un raffreddamento preventivo a - 223 °C per l'elio, a - 80 °C per l'idrogeno, a - 42 °C per il neo.

**R.** Ho sentito parlare di «gas liquidi». Sono gas o sono liquidi? Siamo di fronte ad un ossimoro come le famose convergenze parallele?

**D.** No. Non è un ossimoro come i «Centri di permanenza temporanea» per immigrati, come non lo sono i «cristalli liquidi» e il «ghiaccio secco» che incontreremo. I *gas liquidi* (ma è più corretto parlare

di *gas liquefatti*) sono allo stato liquido finchè vengono conservati in recipienti chiusi sotto pressione (*bombole*); aprendo la valvola, per la diminuzione di pressione, il contenuto della bombola passa allo stato gassoso, come avviene i GPL (*gas di petrolio liquefatti*, propano e butano) usati nelle abitazioni non servite dalla rete del metano o come carburanti per auto. I gas liquefatti si possono conservare per breve tempo anche in recipienti aperti coibentati; nei laboratori si usano i *thermos* o *dewar* (da James Dewar, chimico inglese, 1842-1923), recipienti di vetro argentati (per riflettere le radiazioni calorifiche), a doppia parete, nella cui intercapedine è stato fatto il vuoto.

**R.** Liquefazione e liquazione sono sinonimi?

**D.** No. La *liquazione* è la separazione, durante la solidificazione di una lega fusa, di componenti aventi densità diversa. Ciò si verifica, per esempio, nella produzione delle leghe stagno-piombo, aventi rispettivamente densità  $6,5 \text{ kg/dm}^3$  e  $11,3 \text{ kg/dm}^3$ : il piombo tende a concentrarsi nelle parti inferiori del getto.

#### 14.19. Umidità di un gas

**R.** L'umidità di un locale, alla temperatura di  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ , risulta essere, secondo le indicazioni di uno psicrometro, del 60 %. Significa che l'aria di quell' ambiente contiene il 60 % di vapor acqueo?

**D.** Assurdo. Lo psicrometro (dal greco *psychrós*, freddo) misura l'*umidità relativa* ( $\psi$ ), rapporto tra l'umidità reale di un ambiente e l'*umidità massima*, ad una determinata temperatura, moltiplicato per 100. Dai Manuali risulta che, alla temperatura di  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ , l'aria può contenere al massimo  $21,6 \text{ g/m}^3$  di vapor d'acqua, per cui l'umidità reale del locale, a questa temperatura, è il 60 % di  $21,6 \text{ g/m}^3$ , circa  $13 \text{ g/m}^3$ .

**R.** Ho letto che l'ossido di calcio è igroscopico mentre il cloruro di calcio è deliquescente. Che cosa significano i due aggettivi?

**D.** Le sostanze *igroscopiche* (dal greco *hygrós*, umido, liquido) sono sostanze avidi di acqua; prendono il nome di *deliquescenti* (dal latino

*deliquescere*, sciogliersi) quando assorbono il vapor d'acqua atmosferico in quantità tale da formare soluzioni. Le sostanze igroscopiche non deliquescenti, quali ad esempio il *silicagel* (silice idrata granulare) sono usate soprattutto come disidratanti, assorbendo anche grandi quantità di acqua pur rimanendo allo stato solido. Il silicagel, usato nell'industria e nei laboratori, trova impiego anche nei pannolini per neonati e viene introdotto nelle confezioni di medicinali e di altri prodotti sensibili all'umidità.