

Appunti di Chimica – Capitolo 4

Stati di aggregazione della materia

| | |
|--|-----------|
| I GAS..... | 2 |
| IL COMPORTAMENTO FISICO DEI GAS | 2 |
| Introduzione: i parametri di stato..... | 2 |
| La pressione | 3 |
| La pressione idrostatica nei liquidi | 3 |
| La pressione atmosferica | 4 |
| Unità di misura della pressione..... | 4 |
| Variazione del volume con la pressione - Legge isoterma di Boyle..... | 5 |
| Variazione del volume con la temperatura - Legge isobara di Charles e Gay-Lussac | 6 |
| La temperatura assoluta e la scala Kelvin..... | 7 |
| Variazione della pressione con la temperatura - Legge isocora di Charles..... | 8 |
| Equazione di stato del gas ideale..... | 9 |
| La costante universale R..... | 10 |
| Miscele gassose - Legge di Dalton - Frazione molare..... | 11 |
| La concentrazione molare | 12 |
| LA TEORIA CINETICA DEI GAS | 12 |
| Il modello del gas ideale | 12 |
| I gas perfetti | 13 |
| La teoria cinetica..... | 13 |
| Nota sui gas reali e la teoria cinetica..... | 16 |
| Calcolo della velocità quadratica media..... | 16 |
| Dimostrazione della legge di Avogadro | 17 |
| La legge di Graham..... | 17 |
| Distribuzione delle velocità molecolari: Diagramma di Maxwell-Boltzmann..... | 18 |
| Il comportamento dei gas reali..... | 19 |
| Equazione di stato dei gas reali di Van Der Waals..... | 20 |
| Il coefficiente di comprimibilità e la temperatura di Boyle | 20 |
| Determinazione del peso molecolare delle sostanze volatili | 21 |
| LO STATO LIQUIDO..... | 23 |
| Confronto con lo stato solido e lo stato gassoso..... | 23 |
| Il moto delle particelle e le "lacune"..... | 23 |
| Passaggio al solido cristallino o al solido vetroso..... | 24 |
| I moti browniani e l'energia nello stato liquido | 24 |
| La viscosità..... | 25 |
| La tensione superficiale e la tensione interfacciale | 26 |
| La misura della tensione superficiale..... | 27 |
| LO STATO SOLIDO..... | 28 |
| Le caratteristiche delle sostanze solide..... | 28 |
| Isotropia e anisotropia..... | 28 |
| Polimorfia | 28 |
| Isomorfia..... | 29 |
| La struttura dei cristalli e la loro determinazione sperimentale..... | 29 |
| I reticoli di Bravais..... | 29 |
| I tipi di impaccamento nei cristalli | 30 |
| I cristalli metallici..... | 31 |
| I cristalli molecolari | 31 |
| I cristalli ionici | 31 |
| Cristalli covalenti o macromolecolari | 32 |
| Le proprietà fisiche dei solidi cristallini | 32 |

I GAS

Il comportamento fisico dei gas

Introduzione: i parametri di stato

In un gas a temperatura normale, le forze attrattive esistenti tra le molecole non sono evidentemente tali da tenere le molecole stesse legate tra loro; quando invece il gas viene portato a temperatura molto bassa, accade che le forze a corto raggio finiscono con il prevalere sulla tendenza delle molecole a restare indipendenti una dall'altra. Quindi, cominciamo col dire che in condizioni normali di pressione (1 atm) e temperatura (25°C), le molecole sono praticamente svincolate le une dalle altre ed è il motivo per cui un gas tende sempre ad occupare tutto il volume a propria disposizione.

Per caratterizzare un gas abbiamo allora bisogno di diversi parametri, al contrario dei liquidi o dei solidi, per i quali basta spesso anche un solo parametro: per esempio, quando noi parliamo di 1 litro di acqua, non c'è possibilità di confusione, in quanto è lecito trascurare il fenomeno della "dilatazione cubica" dei liquidi (in relazione a sbalzi di pressione o di temperatura), per cui, ad 1 litro di acqua corrisponderà sempre un preciso volume; stessa cosa per i solidi: per studiare una sostanza allo stato solido non è in genere necessario specificare sotto quali condizioni sperimentali conduciamo la nostra analisi. Le cose sono diverse quando parliamo di un gas, soprattutto perchè, per questo stato di aggregazione, la quantità è cosa ben diversa dal volume che la contiene: data una certa massa m di un gas, ossia una certa quantità di tale gas, è necessario utilizzare, per condurre ulteriori analisi, altri parametri che sono precisamente la pressione P , il volume V del recipiente che contiene il gas e la temperatura T alla quale il gas si trova.

Di queste 4 quantità (P, V, T, m), ognuna può essere espressa in funzione delle altre 3: mentre nei solidi e nei liquidi noi trascuriamo quasi sempre la dipendenza di V ed m da P e T , lo stesso non possiamo fare per i gas, dove è corretto parlare di un certo volume solo se specifichiamo in quali condizioni di pressione e temperatura lo consideriamo. Difatti, solo così possiamo ricavarci quanta massa di gas abbiamo a disposizione.

In generale, dunque, lo **stato termodinamico** di una certa sostanza, sia essa allo stato solido, liquido o gassoso, va definito attraverso queste 4 grandezze che noi chiameremo "**parametri di stato**". Come vedremo meglio nel seguito, è possibile (oltre che necessario ai fini pratici) trovare una relazione che legghi in qualche modo questi parametri, in modo da poterne ricavare uno a partire dagli altri 3: a tale relazione noi daremo il nome di "**equazione di stato**".

La pressione

I gas sono dunque formati da molecole che possono muoversi liberamente in tutto lo spazio messo a loro disposizione; esse si urtano tra loro e rimbalzano in modo *elastico* (senza cioè perdere o assorbire energia) contro le pareti del recipiente che le contiene. Le caratteristiche dei gas sono essenzialmente 3:

- *bassa densità*
- *elevata comprimibilità* (intesa come rapporto tra la variazione di volume subita dal gas e la variazione di pressione che l' ha provocata);
- *bassa viscosità* (che è una caratteristica legata all'attrito tra le molecole; essa provoca, in un fluido che scorre in un condotto, un rallentamento del moto di traslazione tanto maggiore quanto minore è la distanza delle molecole dalle pareti).

La pressione che un gas esercita su una superficie è pari alla forza, per unità di superficie, provocata dagli urti delle molecole contro la superficie stessa. Dato che *il moto caotico delle molecole avviene in ogni direzione, la pressione esercitata dal gas è identica su tutte le superfici con le quali esso si trova in contatto*. Per via della bassa densità dei gas (che è circa 3 ordini di grandezza inferiore a quella dei liquidi corrispondenti), possiamo anche trascurare, sempre ai fini della pressione, l'influenza della forza di gravità sulle molecole del gas.

Se vogliamo misurare la pressione esercitata da un gas racchiuso in un recipiente dobbiamo usare il cosiddetto "**manometro**". Chiaramente, esistono vari tipi di manometri, a seconda dei valori di pressione che ci si accinge a misurare e dalle condizioni in cui andranno effettuate le misure.

La pressione idrostatica nei liquidi

Mentre abbiamo detto che per i gas è possibile trascurare l'influenza della forza di gravità sulle molecole, lo stesso non si può fare nei liquidi: per questi ultimi, infatti, a causa della maggiore densità, la forza che agisce sulle superfici che si trovano al di sotto del pelo libero è dovuta essenzialmente proprio alla forza di gravità che agisce sul liquido che si trova al di sopra; data allora questa generica superficie S al di sotto del pelo libero, calcoliamo la pressione che il liquido esercita su di essa: a tale pressione si dà il nome di "**pressione idrostatica**" e si ha che

$$P = F/S = mg/S = (d \cdot V) \cdot g/S = dgh$$

e quindi

$$P = dgh$$

dove

m = massa del liquido che si trova al di sopra di S

d = densità del liquido

g = accelerazione di gravità

V = volume del liquido contenuto tra la superficie S ed il pelo libero

h = distanza tra la superficie S ed il pelo libero

Abbiamo dunque trovato che la pressione idrostatica è proporzionale alla densità del liquido ed alla altezza h della colonna del liquido che sovrasta la superficie S considerata. Da notare allora quanto segue: la densità di un liquido, quando la pressione non è alta, dipende solo dalla temperatura; di conseguenza, quando la temperatura è costante, la pressione idrostatica esercitata da un liquido, in base alla formula di prima, viene a dipendere solo dall'altezza h .

La pressione atmosferica

L'atmosfera in cui noi viviamo è costituita da una miscela di gas che è trattenuta intorno alla Terra dalla sola forza di gravità. *La densità di questa miscela, e con essa la pressione, diminuisce all'aumentare dell'altezza*, cioè della distanza da Terra. Tuttavia, essendo tali variazioni molto graduali, è lecito ritenere che, entro piccoli dislivelli (circa 10 metri), la pressione atmosferica sia costante. Per misurare questa pressione si usa un altro dispositivo che è il "**barometro di Torricelli**": c'è un contenitore di mercurio nel quale è inserita, solo parzialmente, una colonnina; la pressione atmosferica esercitata sul pelo libero del mercurio contenuto nel recipiente è bilanciata dalla pressione idrostatica che è esercitata dalla colonnina di mercurio contenuta nel tubo; di conseguenza, misurando la pressione idrostatica del mercurio nel tubo noi otteniamo il valore della pressione atmosferica.

Da notare che quest'ultima dipende, oltre che dall'altezza sul livello del mare, anche dalle condizioni climatiche: difatti, noi diciamo che *il valore della pressione atmosferica, al livello del mare, oscilla attorno ad un valore medio che corrisponde ad una pressione idrostatica di 760mm di mercurio*.

Unità di misura della pressione

L'unità di misura della pressione è l' "**atmosfera standard**" (simbolo: **atm**): essa è definita come *la pressione che corrisponde alla pressione idrostatica esercitata da una colonna di mercurio alta 760mm, alla temperatura di 0°C, a livello del mare ed alla latitudine di 45°*.

Vediamo allora di fare qualche calcolo numerico: intanto, ricordiamo che la densità del mercurio (simbolo Hg) a 0°C è pari a

$$13600 \text{ Kg/m}^3$$

e che l'accelerazione di gravità g al livello del mare ed a 45° di latitudine è pari a

$$9,803 \text{ m/s}^2$$

possiamo scrivere che

$$1 \text{ atm} = d * g * h = 101325 \text{ N/m}^2$$

L'unità di misura N/m^2 prende il nome di **Pascal** (simbolo: **Pa**).

Esiste anche un importante sottomultiplo della atmosfera che è il "**torr**": esso corrisponde alla pressione idrostatica esercitata dallo spessore di 1mm di mercurio nelle stesse condizioni di prima: in base a questa definizione possiamo scrivere che

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ (torr)} / 760 \text{ (torr/atm)} = 1,326 * 10^{-3} \text{ (atm)}$$

Questo è il fattore di conversione tra il torr e l'atmosfera; se invece vogliamo trovare quello tra torr e Pascal basta usare la relazione di prima

$$1 \text{ torr} = 1,326 * 10^{-3} \text{ (atm)} * 101325 \text{ (Pa/atm)} = 133,32 \text{ Pa}$$

L'ultima unità di misura da introdurre è il "**kilogrammo forza**" (simbolo: **kgf**), che corrisponde alla forza esercitata dalla massa di 1 Kg sottoposta all'azione della gravità terrestre: quindi

$$1 \text{ kgf} = 9,803 \text{ N}$$

Determiniamo allora il fattore di conversione tra quest'ultima unità di misura e l'atmosfera: ricordando la relazione ottenuta all'inizio abbiamo che

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ (Pa)} * [1 \text{ (kgf)/g}] * [1 \text{ (m}^2) / 10^4 \text{ (cm}^2)] = 1,034 \text{ kgf/cm}^2$$

Ricordiamo infine che il Pascal è l'unità di misura della pressione indica dal Sistema Internazionale.

Variazione del volume con la pressione - Legge isoterma di Boyle

Nel 1661 Boyle scoprì una precisa relazione tra il volume e la pressione di una certa massa di gas mantenuta a temperatura costante (trasformazione isoterma). Tale relazione dice che *il volume di una certa massa di gas, mantenuta a temperatura costante, è direttamente proporzionale al reciproco della pressione.*

In termini quantitativi possiamo cioè scrivere che

$$V = \frac{k'}{P}$$

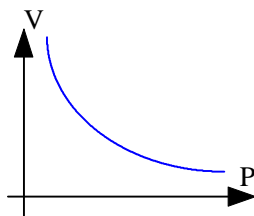
che equivale ovviamente a $PV = k' = \text{cost}$

La costante k' dipende dai valori della temperatura e della massa di gas. Ripetendo più volte un esperimento atto a verificare questa legge, si trova che k' non dipende dalla natura del gas, cioè dalla massa delle sue particelle, ma soltanto dal numero di moli presenti: ricordiamoci, infatti, che la legge di Avogadro afferma che volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di moli (nelle stesse condizioni di temperatura e pressione). Inoltre, sappiamo che il volume di un gas, a parità di pressione e di temperatura, è direttamente proporzionale al numero di moli n di gas: questo ci porta a riscrivere la legge di Boyle nella forma

$$PV = nK$$

in base alla quale la costante K viene ora a dipendere solo dalla temperatura.

Se rappresentiamo graficamente questa legge nel piano (P,V), otteniamo un ramo di iperbole equilatera, precisamente il ramo positivo (dato che quello negativo non ha alcun significato fisico).



Da questo grafico si ricava che le isoterme a temperatura minore sono quelle che si trovano più vicine all'origine. Detto in altro modo, *al crescere della temperatura, le curve che si ottengono si vanno allontanando dall'origine.*

Il prodotto PV rappresenta l'energia del sistema. Per convincerci di questo, ci basta eseguire l'analisi dimensionale di tali grandezze:

$$[P][V] = [F][S]^{-1}[L]^3 = [F][L]^{-2}[L]^3 = [F][L] = [\text{lavoro}] = [\text{energia}]$$

Questo significa che *aumentando la temperatura non facciamo altro che aumentare l'energia del sistema*: questo è evidenziato graficamente dal fatto che l'area sottesa da ciascuna curva isoterma aumenta all'aumentare della distanza della curva stessa dall'origine, ossia all'aumentare della temperatura. Inoltre, dato che stiamo trattando gas perfetti (vedere più avanti), l'energia potenziale si ritiene nulla, per cui questa energia è tutta energia cinetica: di conseguenza, riscaldando il gas, aumenta l'agitazione delle particelle e aumenta parallelamente l'energia del sistema; questo fino a raggiungere un certo valore che sarà indipendente dal particolare gas considerato.

Variazione del volume con la temperatura - Legge isobara di Charles e Gay-Lussac

La relazione tra il volume di una certa massa di gas, mantenuta a pressione costante (trasformazione isobara), e la sua temperatura è la seguente: *il volume della massa di gas varia linearmente con la temperatura*.

Se indichiamo con t la temperatura del gas e con V_t il volume misurato alla temperatura t , si osserva sperimentalmente che le due grandezze sono legate dalla legge lineare

$$V_t = a \cdot t + b$$

scoperta sperimentalmente da Charles e Gay-Lussac.

Il coefficiente b rappresenta il volume V_0 alla temperatura di 0 gradi nella scala termometrica utilizzata; dato inoltre che il coefficiente a (coefficiente angolare della retta) deve avere le dimensioni di un volume diviso la temperatura, possiamo scrivere la legge nella forma

$$V_t = V_0 \alpha t + V_0$$

e cioè

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

dove α è una costante che ha le dimensioni del reciproco della temperatura. Da misure sperimentali si trova che il valore di questa costante è

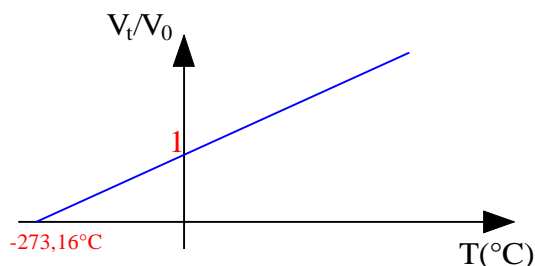
$$\alpha = 3,661 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

La legge prima scritta è formalmente identica alle cosiddette leggi di "dilatazione cubica" dei solidi e dei liquidi: in quei casi, α prende il nome di "coefficiente di dilatazione" ed assume valori diversi a seconda della sostanza considerata. Al contrario, nel caso dei gas (perfetti), α assume sempre il valore appena calcolato. La costanza di α comporta che la legge isobara abbia effettivamente un riscontro di tipo lineare. Inoltre, qualunque sia il gas considerato, partendo da uno stesso volume iniziale V_0 , la legge isobara verrà rappresentata sempre con la medesima retta.

Le legge di Avogadro ci assicura che volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole e, viceversa, che numeri uguali di molecole occupano certamente lo stesso volume (ovviamente nelle stesse condizioni di temperatura e pressione). Di conseguenza, se prendiamo $P=1$ atm e $T=0^\circ\text{C}$, 1 mole di gas corrisponderà ad un preciso volume, il cui valore è $V_0=22,414$ litri. A

questo volume si dà il nome di volume molare e vale per qualsiasi gas. Al contrario, se anziché alle moli noi ci riferissimo ai grammi, allora V_0 varierebbe da gas a gas: infatti, in questo caso esso sarebbe inteso come il volume occupato da 1gr di gas e quindi la legge di Charles e Gay-Lussac sembrerebbe apparentemente diversa da sostanza a sostanza. La differenza è però solo apparente, in quanto le rette rappresentative differirebbero non a causa di α , cioè a causa del gas usato, bensì a causa di una scelta differente operata inizialmente su V_0 .

Se rappresentassimo la legge di Charles e Gay-Lussac su un diagramma cartesiano avente il rapporto V_t/V_0 in ordinate e la temperatura (in °C) in ascisse, otterremo chiaramente una retta.



Vediamo allora di descrivere un po' le caratteristiche di questa retta. Intanto, per temperature molto basse, la legge lineare subisce delle variazioni che sono tanto più pronunciate quanto più ci si avvicina alla temperatura di condensazione del gas. Ad ogni modo, la legge ora trovata impone un limite (teorico) inferiore per la scala delle temperature: questo limite deriva dal fatto che il volume V_t non può certo diventare negativo; sostituendo allora il valore minimo 0 del volume nella relazione di prima otteniamo

$$0 = \alpha t_{\text{inf}} + 1 \rightarrow t_{\text{inf}} = -1/\alpha$$

Sostituendo allora il valore di α rispetto alla scala Celsius, si ottiene

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

La temperatura assoluta e la scala Kelvin

Sia la scala termometrica Celsius sia quella Fahrenheit sono delle scale “**relative**”, nel senso che lo zero di queste scale è stato assegnato in modo convenzionale. Tuttavia, l'esistenza di un limite inferiore di temperatura ci consente di trasformare una qualsiasi scala termometrica relativa nella corrispondente scala assoluta: tale scala presenta il proprio 0 in corrispondenza del valore inferiore della scala relativa. In questo modo, indicando con T la temperatura misurata in questa scala assoluta e con t la stessa temperatura, misurata però nella scala relativa, possiamo scrivere, in modo del tutto generale, che

$$T = t - t_{\text{inf}} = t + 1/\alpha$$

In particolare, la scala termometrica assoluta ottenuta, mediante questa trasformazione, a partire dalla scala Celsius prende il nome di “**scala Kelvin**” e la temperatura assoluta T , misurata con questa scala, è legata alla temperatura t misurata in °C dalla relazione

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Vediamo allora come è possibile riscrivere la legge di Charles e Gay-Lussac in funzione della temperatura assoluta. Tale legge, in funzione della temperatura Celsius, era

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

Possiamo subito osservare che

$$t / 273,15 + 1 = (t + 273,15) / 273,15 = T/T_0$$

dove abbiamo indicato con T la temperatura assoluta che corrisponde a t(°C) e con T₀ la temperatura assoluta (pari a 273,15°K) corrispondente a 0°C. Sostituendo allora questo valore nella legge di Charles e Gay-Lussac otteniamo

$$V_t = V_0(T/T_0)$$

Posto $k = V_0/T_0 = \text{cost}$, abbiamo infine che

$$\boxed{V = kT}$$

Riassumendo, allora, quanto detto finora, diciamo che *la legge (isobara) di Charles e Gay-Lussac permette di introdurre il concetto di temperatura assoluta e di trovare il limite inferiore di ogni scala termometrica; inoltre, essa afferma che il volume di una data massa di gas, mantenuta a pressione costante, varia in modo direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas.*

Variazione della pressione con la temperatura - Legge isocora di Charles

Per concludere, vediamo come variano la pressione e la temperatura quando manteniamo costante il volume (trasformazione isocora). Anche in questo caso, ponendo ad esempio $P_0=1 \text{ atm}$, si ricava sperimentalmente la legge

$$\boxed{P_t = P_0(\beta t + 1)}$$

che è formalmente identica a quella per le trasformazioni isobare. Anzi, detto β “**modulo di comprimibilità**” di un gas, per tutti i gas esso risulta uguale ad α , ossia

$$\beta = \alpha = 1/273$$

e non potrebbe essere altrimenti a meno di negare la validità di almeno una delle due leggi trovate prime per le isobare e le isoterme. Difatti, se fosse $\alpha \neq \beta$, esisterebbero 2 zeri assoluti e ciò è impossibile. Al contrario, la pressione ed il volume di un gas si annullano entrambi alla temperatura di 0°K, cioè di -273,15°C.

Equazione di stato del gas ideale

I **gas REALI**, cioè quelli veramente esistenti (o ottenibili) in natura, seguono le leggi isoterma e isobara prima enunciate solo in determinate condizioni:

- pressione bassa (qualche decina di atm);
- temperatura molto maggiore della propria temperatura di condensazione.

Anche se ne parleremo più avanti, definiamo comunque “**gas ideale**” un gas che invece segua esattamente quelle due leggi in qualsiasi condizione di pressione e di temperatura.

Lo STATO di un sistema gassoso è caratterizzato da 4 cosiddette “**variabili di stato**”:

1. numero di moli;
2. volume;
3. temperatura;
4. pressione.

Esse sono legate tra loro da una equazione matematica nota come “**equazione di stato di un gas ideale**”, che è la seguente:

$$PV = nRT$$

L'equazione di stato appena enunciata può facilmente essere dedotta dalle leggi dei gas enunciate in precedenza. Supponiamo infatti di avere un sistema costituito da n moli di gas che si trovano in uno stato iniziale 1 caratterizzato dai valori (V_1, P_1, T_1) delle variabili di stato. Applichiamo una trasformazione isoterma: in base alla legge di Boyle il volume finale sarà

$$V_2 = V_1 P_1 / P_2$$

mentre la temperatura rimane ovviamente invariata (cioè $T_2 = T_1$). Adesso, mediante una trasformazione isobara, portiamo il gas alla temperatura T_3 : in base alla legge di Charles e Gay-Lussac, il volume finale sarà

$$V_3 = V_2 T_3 / T_2 = V_2 T_3 / T_1$$

Poiché

$$V_2 = V_1 P_1 / P_2$$

abbiamo quindi che

$$V_3 = (V_1 P_1 / P_2) T_3 / T_1 = V_1 (P_1 / P_2) (T_3 / T_1)$$

che si può anche scrivere

$$V_1 P_1 / T_1 = V_2 P_2 / T_2 = \text{costante}$$

Noi però sappiamo dalla legge di Boyle che il prodotto PV è proporzionale al numero moli; se, allora, indichiamo con R la costante di proporzionalità, possiamo concludere che

$$PV = nRT$$

che è appunto l'equazione che abbiamo enunciato.

Si può esprimere questa stessa equazione facendo uso dei concetti di densità d (massa per unità di volume) e di peso molare M (peso di 1 mole di gas). Intanto, se m è la massa totale di gas ed n il numero di moli, il peso molare, per definizione, è dato da $M = m/n$. Esplicitando n e sostituendo nella equazione trovata prima abbiamo che

$$PV = mRT/M$$

Da quest'ultima relazione esplicitiamo M : otteniamo

$$M = mRT/VP$$

Poiché, per definizione, la densità vale $d=m/V$, possiamo scrivere che

$$M = \frac{RTd}{P}$$

che è appunto l'equazione di stato in funzione del peso molare, della densità, della temperatura e della pressione.

La costante universale R

La costante R che compare nell'equazione di stato prende il nome di "**costante universale dei gas**": questo perché il suo valore non dipende né dalle variabili di stato né dal tipo di gas. Valutiamo il valore numerico di questa costante. Intanto, per quanto riguarda l'unità di misura, ricordandoci che il prodotto PV ha le dimensioni di una energia, riscrivendo l'equazione di stato nella forma

$$R = PV/nT$$

osserviamo chiaramente che le dimensioni di R sono quelle di una energia per unità di moli e per unità di grado Kelvin: possiamo cioè misurare R in **Joule/moli*Kelvin**, che è appunto l'unità di misura usata nel sistema SI. Per calcolare il valore numerico, consideriamo che 1 mole di gas, alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 0°C, occupa un volume pari a 22,4 litri. Sostituendo questi valori si ottiene

$$R = 0.08205 \left(\frac{\text{litri} * \text{atm}}{\text{mol} * ^\circ \text{K}} \right)$$

oppure anche

$$R = 8,314 \text{ J/mol} * ^\circ \text{K}$$

Un'altra costante spesso usata è la cosiddetta "**costante di Boltzmann**", che si ottiene dalla costante universale R dividendo per il numero di Avogadro: quindi

$$\text{costante di Boltzmann} = k = R/N_A = 1,3807 * 10^{-23} \text{ J/K}$$

Miscele gassose - Legge di Dalton - Frazione molare

Supponiamo di avere una miscela di N gas diversi: si definisce “**pressione parziale**” di ciascun componente della miscela la pressione che tale componente eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume totale messo a disposizione della miscela.

La **legge di Dalton** dice quanto segue: *la pressione totale P di una miscela di gas è pari esattamente alla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti.*

A partire da questa legge possiamo ricavare una serie di importanti relazioni matematiche. Consideriamo allora il generico componente i della miscela e applichiamo la legge di stato dei gas supponendo che esso occupi da solo il volume V : otteniamo

$$p_i V_i = n_i RT$$

Se sono N i componenti della miscela, otteniamo N di quelle relazione, una per ciascun componente: sommando membro a membro otteniamo la relazione

$$V \sum p_i = VP = RT \sum n_i$$

Adesso, dividiamo membro a membro la prima relazione per la seconda: otteniamo

$$p_i/P = n_i/\sum n_i$$

Il rapporto, presente al secondo membro, tra il numero di moli dell' i -esimo componente ed il numero totale di moli prende il nome di “**frazione molare**” del componente i -esimo e si indica con il simbolo greco χ (che si legge “chi”): in tal modo abbiamo che

$$p_i = \chi_i P$$

e cioè *la pressione parziale di un componente di una miscela gassosa è pari al prodotto della frazione molare di quel componente per la pressione totale della miscela.*

Si definisce inoltre “**volume parziale**” v_i il volume occupato dall' i -esimo componente, isolato dagli altri, quando è alla pressione P ed alla temperatura assoluta T : applicando a tale componente, in queste condizioni, l'equazione di stato dei gas otteniamo

$$P v_i = n_i RT$$

Se, adesso, dividiamo questa equazione, membro a membro, con l'equazione di stato riferita all'intero volume V , otteniamo facilmente che

$$v_i = \chi_i V$$

ossia che *il volume parziale di un componente di una miscela gassosa è pari al prodotto della frazione molare di quel componente per il volume totale.*

In base alla definizione stessa di frazione molare, è ovvio che la somma di tutte le frazioni molari sia pari ad 1, cioè si ha che

$$\sum \chi_i = 1$$

Supponiamo adesso di prendere una mole di una certa miscela gassosa: è chiaro che il numero di moli di ciascun componente di questa miscela rappresenterà anche la frazione molare di quel componente: questo è quindi un modo immediato di conoscere l'una o l'altra quantità. Adesso ricordiamoci della definizione di peso molare, che è il peso di una mole di sostanza: in base a questa definizione, per

calcolare il peso molare della miscela gassosa ci basterà sommare i prodotti delle singole frazioni molari per i rispettivi pesi molari: detto in termini matematici, abbiamo che il peso molare della miscela è

$$M = \sum \chi_i M_i$$

La concentrazione molare

Si definisce “**concentrazione molare**” C_i dell’ i -esimo componente della miscela il numero di moli di quel componente che è presente in 1 litro della miscela: se, allora, noi conosciamo il volume totale V (in litri) occupato dalla miscela e conosciamo il numero di moli n_i del componente i -esimo presente in tale volume, la concentrazione molare del componente i -esimo sarà semplicemente data da

$$C_i = n_i / V$$

A questo punto, se esplicitiamo da questa relazione il valore di n_i ed andiamo a sostituire nella equazione di stato dei gas ideali, ossia

$$p_i V = n_i R T$$

otteniamo che

$$p_i = C_i R T$$

cioè che la pressione parziale di ogni componente della miscela è direttamente proporzionale, a temperatura costante, alla concentrazione molare dello stesso componente.

La teoria cinetica dei gas

Il modello del gas ideale

Quando noi parliamo di un gas, ci riferiamo ad un numero enorme di molecole tutte staccate tra loro, ma che comunque esercitano tra loro delle interazioni tanto più forti quanto minore è la loro mutua distanza e quanto minore è la loro temperatura (che, come vedremo, è una misura della energia cinetica). Quindi, se un gas si trova ad elevata temperatura, l’attrazione tra le molecole, cui corrisponde una certa energia potenziale, può anche essere trascurata rispetto alla loro energia cinetica dovuta alla agitazione termica. Lo stesso vale se il gas si trova a bassa pressione, ossia in condizioni tali che le molecole siano sufficientemente distanti le une dalle altre.

In conclusione, diciamo che *in condizioni di BASSA PRESSIONE e ALTA TEMPERATURA, le interazioni tra le particelle possono essere senz’altro trascurate ai fini dell’analisi del comportamento dei gas.*

In queste stesse condizioni, un altro fattore da poter trascurare è il volume proprio delle molecole: infatti, a bassa pressione ed alta temperatura, noi abbiamo un piccolo (relativamente) numero di molecole in un grande volume, per cui il volume occupato dalle molecole è senz’altro trascurabile rispetto al volume del recipiente che le contiene.

Dato che noi vogliamo sviluppare una teoria che possa interpretare il comportamento di un gas reale, abbiamo bisogno, per prima cosa, di costruire un “modello” del sistema in esame: per “*modello*” intendiamo una rappresentazione immaginaria del sistema, comprendente solo quelle caratteristiche del

sistema che risultano essenziali per la descrizione del sistema stesso e per la determinazione del suo comportamento.

Il modello più semplice da proporre per descrivere il comportamento fisico di un gas è il “**modello del gas ideale**”, il quale è basato sui seguenti *postulati*:

1. il gas è costituito da un insieme di particelle di forma sferica ed indeformabili, di volume del tutto trascurabile (ossia puntiformi) e ciascuna di massa m ;
2. le particelle non manifestano alcuna forza di attrazione o repulsione reciproca;
3. le particelle si muovono continuamente in modo caotico e gli urti che subiscono tra loro e contro le pareti sono “urti elastici”: questo significa che l’energia cinetica totale rimane invariata”.

I gas perfetti

Si capisce subito perché si tratta di un modello ideale: non è infatti possibile che le particelle di un gas reale, per quanto piccole possano essere, non occupino alcun volume. Tuttavia, l’esperienza ci dice che in condizioni di bassa pressione (il che evita le interazioni reciproche) e di alta temperatura (il che implica una redistribuzione pressoché uniforme della energia) un gas reale può essere approssimato ad un gas ideale. Noi definiremo allora “**gas perfetto**” un gas reale che si comporta come un gas ideale. Da notare, perciò, che non esistono gas ideali, ma esistono gas perfetti.

La teoria cinetica

Si dimostra (lo faremo tra un attimo) che esiste un preciso legame tra la temperatura di un gas e l’energia cinetica (e quindi la velocità) delle sue particelle. Per mostrare questo legame, introduciamo prima le seguenti grandezze:

- con E_c noi indichiamo l’*energia media molare*, ossia l’energia cinetica media di una mole di particelle del gas;
- con v_q^2 indichiamo la *velocità quadratica media* delle particelle del gas.

Mettendo insieme discorsi sul moto di molecole in un volume definito e relazioni sui gas (equazione di stato e altro) si ottiene la seguente relazione:

$$E_c = \frac{3}{2} RT$$

dove naturalmente R è la costante universale dei gas e T la temperatura del gas.

Vediamo come si arriva a quella relazione. Supponiamo di avere un contenitore cubico, di spigolo L , contenente una sola particella, di massa m ed in moto con velocità \vec{v} : questa velocità è un vettore, per cui possiede modulo, direzione e verso. Preso un riferimento cartesiano i cui assi sono nelle stesse direzioni degli spigoli del contenitore, possiamo scomporre il vettore nelle sue 3 componenti v_x , v_y e v_z .

Nel momento in cui la particella, a seguito del suo moto, urta contro una qualsiasi parete del contenitore, essa rimbalza in modo elastico: ciò significa che cambiano direzione e verso della velocità, ma non il suo modulo; in particolare, se facciamo riferimento ad una delle due pareti perpendicolari all'asse x , la particella urta la parete con velocità v_x e rimbalza con velocità $-v_x$. La variazione della quantità di moto della particella a seguito dell'urto è allora

$$\Delta(mv)_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

La forza F_x esercitata dalla particella contro la parete è pari alla variazione della quantità di moto nel tempo; dato che il tempo che intercorre tra due urti successivi con la stessa parete è

$$t = 2L/v_x$$

(in quanto $2L$ è la lunghezza del percorso seguito dalla particella con velocità sempre pari a v_x), possiamo allora scrivere che

$$F_x = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Supponiamo adesso che il recipiente contenga non una, ma N particelle diverse, ciascuna con la propria velocità \vec{v}_i . Definiamo allora le seguenti grandezze: si definisce **velocità media** delle particelle del gas la quantità

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i$$

Si definisce, invece, la velocità quadratica media la quantità

$$\bar{v}_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum v_i^2}$$

In pratica, noi possiamo supporre che ciascuna particella gassosa si muova con velocità costante e pari alla velocità quadratica media.

Allora, la forza esercitata dagli urti delle N particella sulla parete ortogonale all'asse x diventa pari alla somma dei contributi delle N particelle, ossia

$$F_x = \frac{Nm\bar{v}_x^2}{L}$$

(dove \bar{v}_x^2 è il quadrato della componente lungo l'asse x della velocità quadratica media, ossia la velocità con cui possiamo ritenere che viaggino le particelle lungo la direzione x).

La pressione su tale parete, pari al rapporto tra forza e superficie, è allora

$$P_x = \frac{F_x}{L^2} = \frac{Nm\bar{v}_x^2}{L^3}$$

Con discorso identico per le altre pareti abbiamo che

$$P_y = \frac{Nm\bar{v}_y^2}{L^3}$$

$$P_z = \frac{Nm\bar{v}_z^2}{L^3}$$

Dato che il moto delle N particelle è del tutto caotico, le componenti della velocità quadratica media rispetto ai tre assi sono uguali tra loro, ossia $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$. Da questa relazione scaturisce che ciascuna componente è pari ad $1/3$ della velocità quadratica media complessiva, ossia, con riferimento all'asse x , $\bar{v}_x^2 = 3\bar{v}_q^2$. Inoltre, sempre dall'uguaglianza di quelle tre componenti, deriva l'uguaglianza della pressione su ciascuna parete: possiamo cioè affermare che la pressione su una qualsiasi parete è data da

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm\bar{v}_q^2}{3L^3}$$

Ponendo $V=L^3$ e portandolo al primo membro, otteniamo $PV = \frac{1}{3}Nm\bar{v}_q^2$.

Adesso, moltiplichiamo e dividiamo il secondo membro per $2N_A$, dove N_A è il numero di Avogadro: così facendo otteniamo

$$PV = \left(\frac{1}{3}Nm\bar{v}_q^2 \right) \frac{2N_A}{2N_A} = \frac{2}{3} \frac{N}{N_A} \left(N_A \frac{1}{2} m\bar{v}_q^2 \right)$$

Il termine tra parentesi rappresenta l'energia cinetica media di un numero di Avogadro di particelle, ossia l'energia cinetica media molare E_c :

$$PV = \frac{2}{3} \frac{N}{N_A} E_c$$

Il rapporto N/N_A rappresenta invece il numero n di moli di particelle corrispondente ad N particelle: quindi

$$PV = \frac{2}{3} nE_c$$

In base all'equazione di stato dei gas, cioè $pV=nRT$, concludiamo che

$$E_c = \frac{3}{2} RT$$

Questa relazione dice che l'energia cinetica molare è direttamente proporzionale, secondo la costante $3R/2$, alla temperatura del gas. In altre parole, la temperatura del gas è una misura della energia cinetica media delle sue particelle, ossia è una misura del moto delle particelle stesse. D'altra parte, ricordandoci della definizione di peso molare di una sostanza ($M=N_A m$) e della definizione dell'energia cinetica media molare ($E_c=Mv_q^2/2$) possiamo facilmente arrivare all'altra relazione

$$v_q^2 = \frac{3}{M} RT$$

che esprime in modo ancora più evidente il concetto di prima: quando una sostanza (sia essa gassosa, liquida o solida) viene scaldata, la velocità media delle particelle che la compongono aumenta, ed aumenta quindi anche la loro energia cinetica.

Nota sui gas reali e la teoria cinetica

La teoria cinetica prima ricavata è stata evidentemente ottenuta per il gas ideale: per questo gas l'unica forma di energia è quella cinetica; in particolare, si tratta di energia cinetica "traslazionale". Non esiste invece alcuna energia potenziale in quanto abbiamo detto che non esiste alcuna interazione tra le particelle. Diverso è il caso dei gas reali: questi gas sono costituiti da molecole poliatomiche, per cui l'energia cinetica totale è sia rotazionale (in quanto le molecole ruotano attorno al proprio asse) sia vibrazionale, in quanto gli atomi ruotano intorno alle loro posizioni di equilibrio all'interno delle molecole. Ad ogni modo, anche nei gas reali esiste una proporzionalità diretta tra energia cinetica molare e temperatura: ciò che cambia, ovviamente, è la costante di proporzionalità.

Un esempio tipico è l'azione frenante su una ruota: quando vengono serrati i ceppi dei freni sul disco della ruota, la rotazione viene rallentata, per cui l'energia cinetica della ruota viene trasferita, mediante l'attrito, alle particelle del disco e dei ceppi, i quali si riscaldano.

Calcolo della velocità quadratica media

L'ultima relazione trovata ci dice anche che, se calcoliamo la velocità quadratica media delle molecole di un gas, ad una data temperatura, siamo in grado di calcolarci il peso molecolare del gas stesso. Vediamo allora come è possibile calcolare la velocità quadratica media: supponiamo di avere il nostro gas contenuto in un certo recipiente; supponiamo inoltre di praticare, a pressione costante, un foro nel recipiente: allora, il gas passa attraverso il foro e si diffonde all'esterno. La velocità con cui il gas viene fuori dal recipiente si può assumere pari a quella con la quale esso giunge al foro stesso, ossia la velocità quadratica media. Allora, possiamo semplicemente calcolare questa velocità come il rapporto tra il volume V occupato dal gas (ossia il volume del recipiente) e l'intervallo di tempo Δt durante il quale il recipiente si svuota:

$$v_q = \frac{V}{\Delta t}$$

L'intervallo di tempo Δt necessario per lo svuotamento del recipiente prende il nome di "**tempo di effusione**".

Dimostrazione della legge di Avogadro

Sulla base della teoria cinetica dei gas, siamo in grado di dimostrare la legge di Avogadro, secondo la quale *volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono lo stesso numero di molecole.*

Infatti, supponiamo di avere un volume V di due diversi gas 1 e 2, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione: indicati con N_1 e N_2 i rispettivi numeri di molecole, dobbiamo dimostrare che sono uguali.

Se il volume e la pressione di ciascuno dei due gas sono uguali, si ha che $(PV)_1 = (PV)_2$. Nel dimostrare la teoria cinetica avevamo trovato che

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{v}_q^2$$

Andando allora a sostituire abbiamo

$$\frac{1}{3} N_1 m \bar{v}_{q,1}^2 = \frac{1}{3} N_2 m \bar{v}_{q,2}^2$$

Questa uguaglianza può essere riscritta nel modo seguente:

$$\frac{2}{3} N_1 \left(\frac{1}{2} m \bar{v}_{q,1}^2 \right) = \frac{2}{3} N_2 \left(\frac{1}{2} m \bar{v}_{q,2}^2 \right)$$

Eliminando il fattore $2/3$ abbiamo

$$N_1 \left(\frac{1}{2} m \bar{v}_{q,1}^2 \right) = N_2 \left(\frac{1}{2} m \bar{v}_{q,2}^2 \right)$$

Tra parentesi abbiamo l'energia cinetica media di 1 sola molecola: avendo detto che T e P sono le stesse, i due valori coincidono, per cui coincidono anche N_1 ed N_2 .

La legge di Graham

Quando abbiamo introdotto l'equazione di stato dei gas ideali, l'abbiamo espressa anche nella forma

$$M = \frac{RTd}{P}$$

la quale evidenzia come, a pressione e temperatura costanti, la densità di un gas sia direttamente proporzionale al peso molare. Se allora noi prendiamo 2 gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, le rispettive densità saranno proporzionali ai rispettivi pesi molari, cioè

$$M_1/M_2 = d_1/d_2$$

Inoltre, la teoria cinetica prima ricavata dice che $v_q^2 = 3RT/M$, ossia che la velocità quadratica media è inversamente proporzionale al peso molare. Possiamo allora mettere insieme queste 2 relazioni e scrivere

$$\boxed{\frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{v_{q,2}^2}{v_{q,1}^2}}$$

Questa relazione dice in pratica che a parità di temperatura, le molecole più leggere sono più veloci di quelle più pesanti. Essa spiega la cosiddetta "**legge di Graham**": le velocità di diffusione dei gas attraverso tubi capillari o membrane porose sono inversamente proporzionali, a parità di temperatura e pressione, alle radici quadrate delle loro densità.

Distribuzione delle velocità molecolari: Diagramma di Maxwell-Boltzmann

Sempre dalla teoria cinetica, ed in particolare dalla relazione

$$v_q^2 = 3RT/M$$

abbiamo ricavato che la velocità media delle molecole di un gas dipende solo dalla loro massa (mediante il peso molare M) e dalla loro temperatura, mentre invece non dipende, ad esempio, dalla natura del gas. E' evidente però un fatto: ogni singola molecola, in un certo istante, ha una propria velocità; a causa dei continui urti, questa velocità cambia molto frequentemente; ma gli urti sono di tipo elastico, il che significa che l'energia complessiva si deve conservare; questo implica che, se la velocità di una certa molecola aumenta in un certo istante, nello stesso istante ci sarà un'altra molecola la cui velocità si riduce (e viceversa). Possiamo esprimere questo concetto dicendo che rimane costante nel tempo la frazione di molecole dN/N che hanno una velocità compresa tra i valori v e $v+dv$. Questo appunto perché la variazione infinitesima della velocità di ogni molecola è compensata da una variazione uguale ed opposta della velocità di un'altra molecola.

Sulla base di questo concetto, della teoria cinetica e di qualche concetto di statistica, Maxwell e Boltzmann ricavarono una relazione, legata solo a T e ad M , che lega la quantità dN/N con la velocità stessa:

$$\frac{dN}{N} = \left[4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \right] dv$$

Più che l'enunciato della relazione stessa, è interessante osservarne la rappresentazione grafica in un piano cartesiano con in ascissa le velocità ed in ordinata dN/N . Questo grafico prende appunto il nome di "**distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann**", i quali condussero i loro studi in particolare sull'Azoto. In pratica, essi ricavarono due curve in questo grafico, una con l'Azoto a temperatura di 0°C e l'altra a temperatura di 200°C . Per ogni temperatura, la curva che si ottiene evidenzia un picco della quantità dN/N in corrispondenza di un certo valore di velocità e poi valori decrescenti fino a 0 sia da un lato che dall'altro. Confrontando poi le due curve, si nota che, all'aumentare della temperatura, la curva di distribuzione si allarga e si abbassa: questo è in accordo al fatto per cui l'aumento di temperatura comporta un aumento della velocità media (per cui la curva si allarga), ma l'area sottesa dalla curva deve rimanere sempre unitaria (per cui la curva si abbassa).

Si possono fare anche altre osservazioni circa le curve ottenute. Intanto, la velocità che corrisponde al picco della quantità dN/N viene detta "**velocità più probabile**": questa velocità è sempre minore della velocità media delle particelle, la quale a sua volta è minore della radice quadrata della velocità quadratica media. Un'altra osservazione è la seguente: dato che l'energia cinetica di UNA singola

molecola è proporzionale al quadrato della sua velocità, se noi riportassimo in ascisse direttamente l'energia cinetica al posto della velocità, otterremmo una curva del tutto simile.

Ancora, si osserva come per una data temperatura, la frazione di molecole che possiede velocità (e quindi energia cinetica) molto maggiore del valore medio è sempre piccola: essa anzi diminuisce all'aumentare della energia cinetica mentre, a parità di quest'ultima, aumenta all'aumentare della temperatura. In particolare, per valori di energia cinetica molto maggiori del valore medio, si trova la seguente relazione: la frazione di molecole che possiedono una energia cinetica pari o superiore ad un certo valore E è data da

$$N = e^{-E/RT}$$

Questo numero N prende il nome di “**fattore di Boltzmann**”. Possiamo esprimerci in questo modo: un piccolo aumento di temperatura provoca solo un piccolo aumento della velocità media delle molecole (la quale dipende infatti dalla RADICE quadrata della temperatura stessa), mentre invece provoca un aumento notevole della frazione di molecole avente un elevato valore dell'energia cinetica (la quale invece dipende in modo esponenziale dalla temperatura).

Il comportamento dei gas reali

Abbiamo già detto che *i gas reali si approssimano, nel loro comportamento, ai gas ideali sono a bassa pressione e ad alta temperatura*. Infatti, in queste condizioni, risulta bassa la densità del gas, per cui il volume delle molecole si può considerare più o meno trascurabile rispetto al volume complessivo occupato dal gas. Per descrivere con più efficacia un gas reale, dobbiamo applicare qualche piccola modifica al modello del gas ideali; in particolare, i nuovi postulati sono i seguenti:

1. le molecole del gas sono sfere rigide di massa m e di diametro D , per cui occupano un certo volume;
2. le molecole non sono indifferenti le une alle altre, ma esercitano una sull'altra una forza di attrazione legata alla natura del gas ed alla mutua distanza tra le molecole stesse;
3. le molecole si muovono in modo caotico dando luogo a urti di tipo elastico.

E' evidente quindi che il volume delle molecole adesso non è più trascurabile: ogni molecola impedisce alle altre molecole di avvicinarsi a lei oltre una distanza pari al suo diametro. In altre parole, lo spazio a disposizione per il movimento delle molecole non è più l'intero spazio occupato dal gas, ma va ridotto dello spazio occupato dalle molecole stesse. Si ricava, con calcoli neanche troppo complessi, che, se V è il volume occupato dal gas e se V_i è il volume occupato dalle N molecole che lo compongono, è possibile scrivere la seguente relazione:

$$V_i = V - nb$$

La quantità b , detta “**covolume**”, indica il volume molare escluso, cioè quello occupato da 1 mole di molecole; n è invece il numero di moli di gas.

Per quanto riguarda la pressione, anche qui ci sono da fare delle osservazioni: intanto, sappiamo che la pressione esercitata dal gas dipende dagli urti delle molecole contro le pareti del recipiente che contiene. Quindi, se l'energia cinetica complessiva aumenta, diminuisce la frazione di molecole avente velocità molto più alta del valore medio; mentre invece, mantenendo costante l'energia cinetica complessiva e aumentando la temperatura, tale frazione aumenta. In assenza di attrazione tra le molecole, questa pressione coinciderebbe con quella calcolata sulla base del modello del gas ideale.

Tuttavia, nei gas reali, la reciproca attrazione ridurrà evidentemente la pressione sulle pareti causata dagli urti, esercitando una forza frenante sulle molecole.

Equazione di stato dei gas reali di Van Der Waals

Sulla base di queste considerazioni, rese in forma matematica, è possibile ricavare una equazione di stato anche per i gas reali: basta sostituire opportuni termini nella equazione di stato ideali, in modo da tenere conto dei concetti prima esposti, per ottenere

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

Le costanti a e b dipendono dalla natura del gas preso in considerazione: esse permettono di prevedere con buona approssimazione il comportamento dei gas reali in un intervallo molto ampio di pressioni e di temperature.

Il coefficiente di comprimibilità e la temperatura di Boyle

Dato un qualsiasi gas, sia esso reale o ideale, si definisce “**coefficiente di comprimibilità**” del gas il seguente fattore:

$$Z = PV/nRT$$

Chiaramente, nei gas ideali questo coefficiente è sempre uguale ad 1 per qualsiasi valore di temperatura, pressione e volume. Al contrario, usando l'equazione di Van Der Waals, si trova che il coefficiente di comprimibilità per un gas reale è dato da

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} P - \frac{a}{RTV_m} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)$$

dove abbiamo indicato con V_m il volume molare del gas (pari al rapporto V/n).

Si nota subito che questo coefficiente è pari a 1 (e cioè il gas si comporta come un gas ideale) solo quando il 2° e 3° termine sono uguali, cioè solo quando

$$\frac{b}{RT} P = \frac{a}{RTV_m} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right) \longrightarrow bP = \frac{a}{V_m} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)$$

Esplicitando da questa relazione il valore di $T = \frac{PV_m}{ZR} = \frac{PV_m}{R}$ si trova che

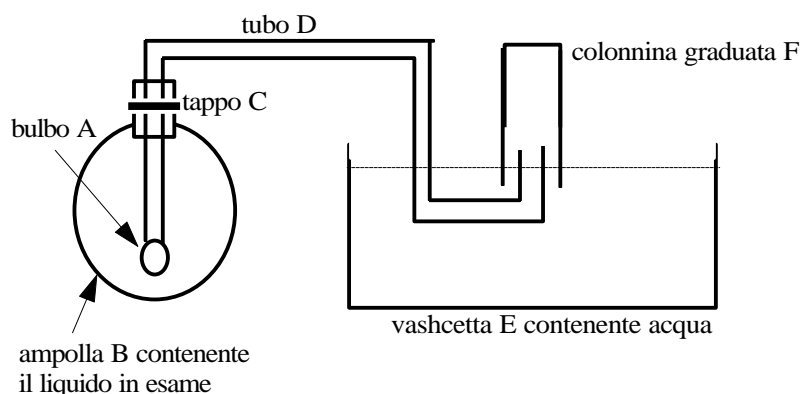
$$T_B = \frac{a}{bR} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)$$

Questo valore di temperatura prende il nome di “**temperatura di Boyle**”: infatti, in corrispondenza di T_B , Z risulta uguale ad 1 ed il gas reale si comporta come quello ideale, obbedendo cioè alla legge di Boyle, entro un campo abbastanza esteso di pressioni.

Utilizzando un grafico cartesiano con in ascisse il valore di P ed in ordinate il valore di Z , si trova in generale che a basse temperature e per valori della pressione non troppo elevati, Z assume un valore inferiore ad 1: questo significa che, aumentando la pressione, il volume del gas reale diminuisce più di quanto previsto dalla equazione del gas IDEALE. Questo accade perchè le forze di attrazione reciproca tra le molecole risultano più importanti (cioè più influenti) del covolume. Se invece saliamo a valori elevati di pressioni (e quindi di densità), è il covolume a prevalere, per cui Z risulta maggiore di 1 (cioè il gas reale è meno comprimibile di quello ideale) ed aumenta linearmente con la pressione.

Determinazione del peso molecolare delle sostanze volatili

Esistono vari metodi sperimentali per la determinazione del peso molecolare di sostanze gassose o comunque basso-bollenti. Tra i primi ad essere ideati citiamo il metodo di Mayer ed il metodo di Hoffmann: questi due metodi sono accomunati dal fatto di utilizzare lo stesso dispositivo, che è del tipo seguente:



Descriviamo il **metodo di Mayer**. Il bulbo A viene mantenuto ad una temperatura costante e nettamente superiore a quella di vaporizzazione della sostanza in esame, scaldando fino ad ebollizione il liquido contenuto nell'ampolla B. L'equilibrio termico viene raggiunto quando non ci sono più bolle d'aria che escono dalla estremità del tubo D (la quale viene mantenuta al di sotto del livello dell'acqua contenuta nella vaschetta E): ad equilibrio raggiunto, si pone la colonna graduata F, piena d'acqua, sopra l'estremità del tubo D. Attraverso il tappo C si fa cadere in A una fialetta di vetro a pareti sottili, contenente una certa massa m (nota) della sostanza in esame. La fialetta si rompe e la sostanza vaporizza completamente all'interno di A, spostando un volume di aria pari al volume che essa occupa allo stato gassoso.

Il numero di moli di aria spostata, che corrisponde ovviamente al numero di moli della sostanza in esame, si calcola in base al volume V dell'aria raccolta nella colonna graduata F, misurato alla temperatura ambiente T e alla pressione ambiente p_{TOT} .

La pressione parziale p_{GAS} esercitata dall'aria nella colonna si ottiene sottraendo da p_{TOT} la pressione parziale p_W del vapore d'acqua in equilibrio con l'acqua liquida (cioè la tensione di vapore dell'acqua, ricavabile dalle tabelle, alla temperatura ambiente T) e sottraendo anche la pressione p_h esercitata dall'acqua ancora presente nella colonna (sarà, in torr, il rapporto tra l'altezza h a cui si trova il livello dell'acqua e la densità del mercurio, che è 13.6 g/cm^3).

Abbiamo dunque che

$$p_{GAS} = p_{TOT} - p_W - p_h$$

da cui il peso molecolare M della sostanza considerata è dato da

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

Questo è dunque il metodo di Mayer, che è solitamente preferito a quello di Hoffman in quanto, con quest'ultimo, l'uso del mercurio al posto dell'acqua comporta la produzione di vapori di mercurio senz'altro più nocivi del vapore acqueo.

Facciamo un esempio pratico: supponiamo di evaporare $m=0.36\text{g}$ di un liquido a peso molecolare M incognito nell'apparecchio di Mayer. Il volume di aria spostata e raccolta su acqua è di 48.8ml a 15°C e 750 torr . Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a 15°C è di 12.3 torr , che l'altezza della colonna d'acqua è di 30cm , che il peso specifico del mercurio è 13.6g/ml mentre quello dell'acqua è 1g/ml , vogliamo calcolare M .

La pressione della colonna d'acqua, espressa in torr, è data da

$$p_{\text{colonna}} = \frac{30(\text{cm}) * 1(\text{g/ml})}{13.6(\text{g/ml})} * 10(\text{mm/cm}) = 22(\text{torr})$$

La pressione dell'aria è

$$p_{\text{GAS}} = p_{\text{TOT}} - p_{\text{ACQUA}} - p_{\text{COLONNA}} = \frac{750(\text{torr}) - 12.3(\text{torr}) - 22(\text{torr})}{760\left(\frac{\text{torr}}{\text{atm}}\right)} = 0.94(\text{atm})$$

Applicando adesso l'equazione di stato dei gas, abbiamo che

$$M = \frac{mRT}{p_{\text{GAS}} V} = \frac{0.36(\text{g}) * 0.082\left(\frac{\text{litri} * \text{atm}}{\text{mol} * ^\circ\text{K}}\right) * 288(^{\circ}\text{K})}{0.94(\text{atm}) * 0.0488(\text{litri})} = 175(\text{g/mol})$$

LO STATO LIQUIDO

Confronto con lo stato solido e lo stato gassoso

Trattandosi di uno stato intermedio tra quello solido e quello gassoso, lo **stato liquido** presenta somiglianze e differenze tanto con uno quanto con l'altro:

- certamente si tratta di uno stato in cui le molecole si trovano più ordinate rispetto allo stato gassoso, ma meno ordinate rispetto allo stato solido;
- la caratteristica comune con i gas è che si tratta in entrambi i casi di “*fluidi*”, ossia sono tali da scorrere in modo relativamente facile sotto l'azione di forze esterne anche deboli;
- inoltre, la notevole libertà di movimento delle singole particelle e la loro caotica disposizione nello spazio fanno sì che i liquidi, come i gas, presentino quasi sempre *proprietà fisiche “isotrope”*, cioè uguali in ogni punto;
- dall'altra parte, la caratteristica fondamentale che i liquidi hanno in comune con i solidi è la sostanziale *incomprimibilità*;
- oltre a questo, anche le densità dei liquidi sono solo leggermente minori rispetto a quelle dei corrispondenti solidi, il che indica che la distanza media tra le particelle non è molto diversa nei due stati.

Il fatto che lo stato liquido sia dunque intermedio tra quello solido e quello gassoso non è certo un vantaggio: difatti, mentre il comportamento in entrambi quei casi limite (solido e gassoso) si può descrivere, in modo rigoroso e completo, tramite precisi modelli matematici, al contrario non esiste un modello altrettanto semplice e rigoroso per descrivere il comportamento delle sostanze allo stato liquido. Quindi, non ci sono delle teorie rigorose universali, valide cioè per tutti i liquidi; quasi tutte le leggi che vedremo regolare lo stato liquido (correlandone le proprietà fisiche) sono leggi EMPIRICHE, non inquadrabili in una teoria organica.

Il moto delle particelle e le “lacune”

Cominciamo a passare in rassegna le proprietà generali dei liquidi, facendo anche gli opportuni confronti con le proprietà dei solidi e dei gas.

Cominciamo col dire che la disposizione delle particelle, che è fissa nello stato solido, nello stato liquido, come anche in quello gassoso, varia in continuazione a causa della libertà di movimento che tali particelle hanno in ragione della propria energia. La distanza media tra le varie particelle di un liquido è solo di poco inferiore a quella che si osserva nel solido: il motivo sta nella presenza di “**lacune**”, cioè di spazi liberi non occupati da alcuna particella. Tali lacune, proprio a causa del moto continuo delle particelle, cambiano posizione e forma in modo continuo: maggiore è la temperatura, maggiore è la distanza media delle particelle e maggiore è l'ampiezza di tali lacune, di modo che il liquido si approssimi al gas; il contrario accade, ovviamente, al diminuire della temperatura.

Passaggio al solido cristallino o al solido vetroso

Riducendo la temperatura alla quale si trova un liquido, sappiamo già che si arriva ad un certo punto in cui la temperatura (detta di "solidificazione") è tale che il liquido si trasformi in solido. È molto importante il modo con cui la temperatura viene abbassata; conta in particolare la velocità con cui questo viene fatto, per cui distinguiamo due casi:

1. il primo caso è quello in cui la riduzione viene effettuata in modo *lento ma continuo*: in questo caso, le particelle, che vedono progressivamente diminuire la propria energia, possono disporsi in una struttura completamente ordinata, per cui danno luogo ad un solido di tipo "**cristallino**": le lacune inizialmente presenti vanno via via sparendo man mano che si sottrae calore al liquido che si va solidificando. Da notare che, una volta raggiunta la temperatura di solidificazione, ulteriori sottrazioni di calore non modificano tale temperatura, almeno finché anche l'ultima porzione di liquido non si sia solidificata;

2. il secondo caso è quello in cui la riduzione di temperatura viene fatta in modo *rapido e drastico*: in questo caso le particelle non hanno il tempo di disporsi in modo ordinato; nonostante la riduzione delle lacune, le particelle rimangono come congelate nelle loro posizioni iniziali e diciamo perciò che il solido è di tipo "**vetroso**".

I moti browniani e l'energia nello stato liquido

Il moto continuo e caotico delle particelle in un liquido venne messo in evidenza da **Brown** nel 1827; il metodo usato fu il seguente: si prendono delle particelle solide, il cui diametro sia tale da renderle visibili al microscopio ottico ma anche da renderle soggette agli urti con le molecole, e le si sospende nel liquido; si nota allora che, proprio sotto l'effetto dei continui urti con le particelle del liquido, tali particelle si muovono in modo caotico pur senza che alcuna forza sia applicata su di esse. Facendo esperimenti di questo tipo si è trovato che l'energia cinetica media di un liquido sia identica a quella del corrispondente gas alla stessa temperatura: si trova infatti che

$$E_c = \frac{3}{2} RT$$

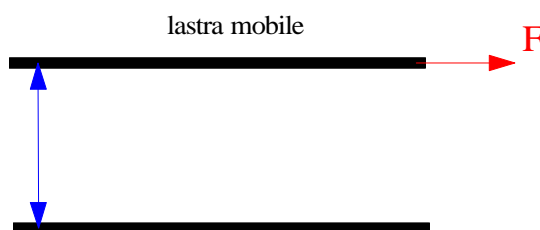
e questo valore è identico a quello che si ottiene, nella teoria cinetica, per i gas perfetti a temperatura T.

Naturalmente, la differenza con lo stato gassoso sta nella presenza, nel liquido, di una minore energia potenziale: difatti, questa dipende dalla interazione tra le molecole e, essendo minore la loro distanza media rispetto a quella nello stato gassoso, è chiaro che sia molto minore rispetto a quella del corrispondente gas. Ciò è confermato dal concetto del cosiddetto "**calore latente di evaporazione**", che corrisponde alla quantità di calore che noi dobbiamo fornire al liquido per farlo diventare gas: tale calore corrisponde proprio all'energia che ci occorre per bilanciare l'energia potenziale del liquido. L'aggettivo "*latente*" dipende dal fatto che *la somministrazione di tale calore non si manifesta sotto forma di aumento di temperatura, bensì sotto forma di passaggio di stato (a temperatura costante)*.

La viscosità

All'interno di un liquido esistono delle forze di reciproca attrazione tra le particelle, le quali forze influenzano molte proprietà del liquido stesso: il valore della entalpia di evaporazione di un liquido ci può dare una misura dell'entità di tali forze.

Una delle proprietà che dipendono da tali forze è la “**viscosità**”: consideriamo un liquido contenuto tra due lastre piane e parallele; supponiamo di tenere ferma la lastra inferiore e di applicare a quella superiore una forza diretta nel piano della lastra stessa; in tal modo, noi spingiamo tale lastra a muoversi parallelamente all'altra lastra. La forza da noi esercitata viene contrastata dalle forze di coesione che vengono esercitate dalle molecole del liquido (le quali molecole interagiscono infatti sia tra loro sia con le molecole della superficie della lastra).



Noi possiamo allora suddividere idealmente lo strato di liquido in tante lamine parallele alle lastre stesse e di spessore pari al diametro delle molecole di liquido: a causa delle forze di coesione tra le molecole appartenenti a lamine adiacenti, una certa quantità di moto viene trasferita da uno strato di molecole in movimento allo strato adiacente. In condizione di regime, quando cioè la lastra superiore si muove con velocità costante v , noi avremo che la lamina di liquido immediatamente a contatto con essa si muoverà anch'essa con velocità v , mentre la lamina immediatamente a contatto con la lamina inferiore (fissa), avrà velocità nulla.

Se la forza applicata alla lastra superiore non è molto elevata o comunque non sufficiente a creare turbolenze all'interno del liquido, il flusso del liquido tra le lastre viene detto “laminare”: ogni lamina di liquido si muove parallelamente alle altre e con velocità che va uniformemente calando da v a 0. Si instaura cioè un gradiente di velocità uniforme dv/dx lungo la direzione x ortogonale alle lastre ed alle lamine.

In queste condizioni, la forza F da noi applicata sulla lastra mobile sarà esattamente bilanciata, in condizioni di regime, da una forza proporzionale al prodotto di dv/dx e l'area di contatto A tra le lamine liquide: avremo cioè

$$F = -\mu A \frac{dv}{dx}$$

Il segno “-” a secondo membro indica ovviamente che la forza è opposta a quella da noi applicata).

Il coefficiente di proporzionalità μ prende il nome di “**viscosità**” del fluido: dall'analisi dimensionale di quella equazione si ricava che esso si misura in

$$g * s^{-1} * cm^{-1}$$

e questa unità di misura prende il nome di “**poise**”.

N.B. La maggior parte dei fluidi si comportano nel modo appena descritto e prendono il nome di “fluidi newtoniani”; ci sono però dei fluidi che si comportano in modo assai diverso sotto l'azione di forze che tendono a farli scorrere e prendono perciò il nome di “fluidi non newtoniani”.

La viscosità di un liquido dipende da una serie di fattori:

- in primo luogo, dalla forma e dalla complessità delle molecole: sono generalmente poco viscosi i liquidi formati da molecole pressoché sferiche, mentre lo sono molto di più quelli formati da molecole allungate (come negli oli minerali e vegetali) oppure quelli che contengono numerosi gruppi polari (che provocano forti coesioni tra le molecole);
- in secondo luogo, per uno stesso liquido, la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura: infatti, al crescere di T, cresce la distanza media tra le particelle e diminuisce la loro interazione; l'opposto accade invece nei gas, dove, all'aumentare di T, c'è sì una diminuzione della interazione tra le molecole (peraltro già molto debole), ma essa è ampiamente compensata dall'aumento della velocità media delle molecole, che permette un maggior trasferimento di quantità di moto tra una lamina e l'altra.

La tensione superficiale e la tensione interfacciale

C'è una importante proprietà dei liquidi che è legata alla esistenza di forti forze di coesione tra le varie molecole: questa proprietà è la tendenza a ridurre al minimo l'area di confine tra la fase liquida in esame e una qualsiasi altra fase in contatto con essa. Quando l'altra fase è gassosa, allora questa proprietà prende il nome di "**tensione superficiale**"; quando invece l'altra fase è solida (ed insolubile in quella liquida) oppure quando è anch'essa liquida ma non è miscibile con l'altra, allora noi parleremo di "**tensione interfacciale**".

Supponiamo allora di avere un liquido contenuto in un recipiente: prendiamo una generica molecola del liquido che non si trovi vicino alla superficie libera superiore o alle pareti del recipiente; tale molecola sarà allora circondata in modo del tutto simmetrico da altre molecole, ognuna delle quali eserciterà su di essa una forza attrattiva: data la simmetria del modo con cui è circondata, la molecola centrale risentirà di una risultante nulla. Prendiamo invece adesso una molecola che si trovi in prossimità della superficie libera del liquido: in questo caso la distribuzione delle molecole di liquido che la circondano non è più uniforme, per cui la risultante sulla molecola non è certamente nulla e sarà evidentemente diretta lungo la perpendicolare alla superficie libera. Di conseguenza, in ogni punto della superficie libera del liquido è presente una forza diretta perpendicolarmente alla superficie stessa del liquido e orientata verso il basso (in quanto è in quella direzione che non è controbilanciata). In tal modo, in assenza di altre forze applicate dall'esterno (quali la stessa forza di gravità), è ovvio che la massa di liquido tende a contrarre quanto più è possibile la propria superficie; questo accade finché risulta minimo il rapporto tra la superficie e la massa, cioè fino a che la massa di liquido assume forma SFERICA (si dimostra, infatti, che la sfera rappresenta il solido geometrico avente il minor rapporto tra superficie e volume). *Questo spiega perchè le gocce di un qualsiasi liquido sono sferiche (al massimo sono leggermente deformate a causa della forza di gravità) oppure perchè sono sferiche le bolle di sapone.*

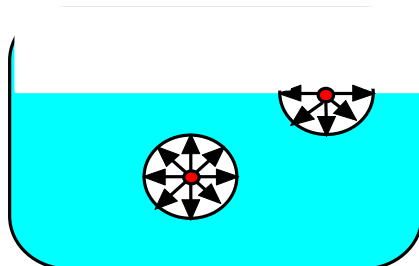


Figura A - Forze sentite da una molecola situata all'interno della massa liquida e da un'altra situata sulla superficie libera della massa stessa. Nel primo caso la risultante è nulla; nel secondo caso, la risultante è diretta perpendicolarmente alla superficie libera della massa liquida e verso l'interno di quest'ultima

Noi definiamo allora come “**tensione superficiale**” (o “**interfacciale**” a seconda dei casi) il lavoro che è necessario compiere sul sistema al fine di aumentare la superficie del liquido di una quantità unitaria: in termini matematici, detta γ la suddetta tensione, detto w il lavoro e detta S la superficie, avremo che

$$\gamma = \frac{dw}{dS}$$

La misura della tensione superficiale

Abbiamo dunque definito la tensione superficiale di un liquido come la sua tendenza a ridurre al minimo l'area di confine con la fase gassosa con cui è a contatto. La misura sperimentale di questa “tendenza” si basa sulla relazione esistente tra il raggio di curvatura della superficie liquida in questione e la differenza di pressione esistente tra la fase liquida e la fase gassosa. L'apparecchio che viene utilizzato è del tipo seguente (figura a pagina 390): (?) c'è un recipiente con il liquido del quale vogliamo la tensione superficiale; all'interno del liquido viene immerso, per una certa profondità nota, un tubicino che termina con una estremità capillare di diametro iniziale anch'esso noto; si fa in modo da aumentare gradatamente la pressione del gas nel tubicino: man mano che questa aumenta (ed il suo valore può essere letto su un apposito manometro collegato al tubo), aumenta il diametro della bolla all'estremità del tubo; arriva un momento in cui la bolla si stacca bruscamente dal tubo. La pressione all'interno del tubo ha raggiunto il suo valore massimo nell'istante precedente a quello in cui la bolla si è staccata: questo valore massimo di pressione è quello che si ottiene in corrispondenza del raggio del tubo. Allora, si può misurare la tensione superficiale del liquido a partire da questo valore massimo (letto sul manometro) a patto di conoscere la densità del liquido (?).

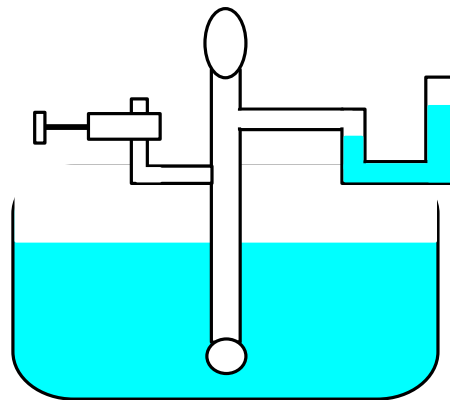


Figura B - Schema dell'apparato per la misura della tensione superficiale di un liquido.

L'unità di misura della tensione superficiale è in genere l' **erg/cm²** (che equivale anche al dine/cm), ma si usa anche il **J/m²**.

LO STATO SOLIDO

Le caratteristiche delle sostanze solide

La caratteristica fondamentale delle sostanze solide è che, a differenza di quelle gassose e di quelle liquide, hanno un volume e una forma propri. Questo, a livello microscopico, significa che le particelle costituenti (siano esse atomi, ioni o molecole) occupano delle posizioni praticamente fisse nello spazio; per essere precisi, tali particelle non sono ferme, ma oscillano attorno a queste posizioni di equilibrio: l'ampiezza di tali oscillazioni è però sempre limitata ad una piccola frazione del diametro delle particelle stesse, il che ci consente di trascurare le oscillazioni ai fini della determinazione della struttura del solido.

Abbiamo fondamentalmente due tipi di sostanze solide: i solidi cristallini, che si ottengono tramite un raffreddamento lento ma continuo dei corrispondenti liquidi, ed i solidi vetrosi, che si ottengono invece per raffreddamento veloce e brusco. Nei **solidi cristallini**, le particelle costituenti occupano lo spazio in modo ordinato, nel senso che i punti da loro occupati costituiscono un ben determinato reticolo. Questo ordine si rispecchia anche nell'aspetto esterno dei cristalli, i quali si presentano come corpi di forma geometrica ben definita, limitati da facce piane. Al contrario dei solidi cristallini, nei **solidi vetrosi** (o anche **amorfi**) le particelle sono disposte in modo caotico e disordinato. Se, infatti, noi sottoponiamo un solido di questo tipo a riscaldamento, esso non fonde ma "*rammollisce*", ossia passa dallo stato solido a quello liquido senza però mostrare alcuna netta transizione di fase.

Strettamente connesse al tipo di impaccamento delle particelle sono le facce dei cristalli, le quali non possono modificare la loro reciproca posizione. Esiste allora il seguente principio, noto come **legge della costanza degli angoli diedri**: *tutti i cristalli di una stessa specie cristallina presentano gli stessi angoli diedri tra le facce corrispondenti*.

Isotropia e anisotropia

Una importante caratteristica dei solidi vetrosi, che deriva proprio dalla sistemazione caotica delle particelle, è quella di essere "**isotropi**": questo significa che *tutte le proprietà fisiche che li riguardano presentano sempre gli stessi valori a prescindere dalla direzione lungo la quale vengono misurate*. Il contrario accade nei solidi cristallini, che invece sono "**anisotropi**": c'è almeno una proprietà fisica che presenta dei valori diversi a seconda della direzione nella quale viene misurata. Per esempio, i solidi cristallini non presentano un punto di fusione netto, il che spiega perché essi rammolliscono e non fondono.

Polimorfia

Anche se la disposizione delle particelle rimane invariata, l'aspetto esteriore dei cristalli di una determinata sostanza dipende strettamente dalle condizioni in cui si è verificata la cristallizzazione: tanto per fare un esempio, il cloruro di sodio può dar luogo a cristalli cubici come anche a cristalli ottaedrici. Una sostanza si dice allora che è "**polimorfa**" quando può esistere in diverse forme cristalline. Il

passaggio da una all'altra forma può avvenire solo ad una determinata temperatura, che prende perciò il nome di “**temperatura di trasformazione**”.

Isomorfia

Se 2 o più sostanze chimicamente diverse, ma aventi formule chimiche molto simili, danno luogo a cristalli della stessa forma e a reticoli formati da celle elementari simili, si dice che sono “**isomorfe**”. Perché questo accada, è necessario che le particelle (ioni o molecole) delle diverse sostanze abbiano forme e dimensioni poco diverse, in modo da potersi sistemare nei nodi di edifici cristallini praticamente identici.

Nel caso in cui queste sostanze isomorfe si cristallizzano insieme a partire da una stessa soluzione, allora formano i cosiddetti “**cristalli misti**”, che sono perfettamente omogenei e presentano delle proprietà intermedie tra quelle dei cristalli delle sostanze pure: in tal modo, essi possono essere ritenuti delle soluzioni solide.

La struttura dei cristalli e la loro determinazione sperimentale

Per “**struttura**” di un solido cristallino noi intendiamo la disposizione geometrica nello spazio delle particelle che costituiscono il solido in questione. Da un punto di vista sperimentale, uno dei metodi più usati per la determinazione della struttura dei solidi cristallini è quello basato sulla diffrazione dei raggi X: infatti, facendo incidere un fascio di raggi X, di lunghezza d'onda nota, sul cristallo che si intende studiare e valutando gli angoli di diffrazione cui tali raggi sono soggetti, è possibile ricavare le distanze tra i diversi piani reticolari e quindi conoscere la struttura del cristallo.

Il **reticolo cristallino** è un insieme tridimensionale di punti, che chiamiamo **nodi**, tale che ciascun nodo si trovi nelle stesse identiche condizioni degli altri, ossia sia circondato dal medesimo intorno. Si definisce “**cella elementare**” la più piccola parte di solido avente tutte le proprietà di simmetria dell'intero cristallo. Un qualsiasi cristallo si può ottenere traslando, lungo tre assi (anche non ortogonali tra loro), una cella elementare. L'insieme delle traslazioni ottenute costituisce appunto il reticolo cristallino.

I reticoli di Bravais

La distribuzione ordinata delle particelle in un cristallo implica l'esistenza di elementi di simmetria nel cristallo stesso, che possono essere impiegati per la sua descrizione sia microscopica sia macroscopica. Ogni elemento di simmetria implica a sua volta una “operazione di simmetria”: si tratta di una operazione che trasforma le coordinate dei punti di un oggetto in modo che esso assuma una configurazione indistinguibile da quella originaria. Tutti i cristalli possono essere raggruppati in 32 classi cristallografiche, definite in base alle operazioni di simmetria che si possono effettuare sul cristallo. Avendo detto che la cella elementare del cristallo deve possedere le stesse proprietà di simmetria del cristallo stesso, è possibile dimostrare che ciascuna delle 32 classi cristallografiche deve essere costituita da 7 diversi tipi di celle elementari, cui corrispondono i seguenti 7 sistemi cristallografici: cubico, rombico, romboedrico, tetragonale, esagonale, monoclino e triclino.

Bravais ha dimostrato che esistono solo 14 distribuzioni di punti che soddisfano alle condizioni di appartenere ad un reticolo: egli ha cioè fatto vedere che solo queste distribuzioni sono tali che ciascun punto si trovi nelle stesse condizioni di contorno. Allora, solo da queste 14 distribuzioni è possibile ricavare, per ciascun sistema cristallografico, le celle elementari che presentano le stesse proprietà di simmetria del cristallo. Queste celle elementari possono essere di 3 tipi:

- di tipo **semplice** quando gli atomi o i raggruppamenti atomici della sostanza cristallina occupano solo i nodi situati ai vertici di un parallelepipedo;
- **a facce centrate** se vengono occupati anche i nodi situati sulle facce del parallelepipedo;
- **a corpo centrato** se viene occupato anche il nodo situato al centro della cella.

Tutti i possibili cristalli si ottengono quindi ponendo nei nodi di questi 14 reticolo gli atomi o le molecole o gli ioni o i raggruppamento atomici che costituiscono la sostanza solida cristallina.

I tipi di impaccamento nei cristalli

Abbiamo già avuto modo di parlare delle forze di interazione di tipo coulombiano che si instaurano tra ioni di segno opposto e delle forze di Van der Waals che si esercitano tra molecole o raggruppamenti di atomi. Sono proprio tali forze a far sì che le particelle costitutive di un cristallo tendano ad impaccarsi nel modo più compatto possibile. Naturalmente, esse non possono avvicinarsi oltre un certo limite e questo a causa delle forze repulsive che si esercitano tra le nubi elettroniche più esterne. Le distanze alle quali si portano i vari nuclei dipendono dall'equilibrio tra queste forze repulsive e quelle attrattive di legame, per cui dipendono strettamente dal tipo di legame che tiene insieme le particelle stesse: parleremo allora di **raggio ionico** per gli ioni, di **raggio covalente** per atomi legati tra loro in modo prevalentemente covalente, di **raggio metallico** per gli atomi dei cristalli metallici e di **raggio di Van der Waals** per atomi vicini gli uni agli altri ma non legati da alcun legame chimico (inteso come ionico, covalente o metallico).

Esistono allora 2 soli modi per impaccare nel modo più stretto possibile delle sfere aventi lo stesso raggio: l'esagonale compatto ed il cubico compatto. Vediamo di che si tratta. Date una serie di sfere tutte uguali, esiste un solo modo di porle a stretto contatto le une con le altre in un piano: ogni sfera si trova circondata da 6 sfere e da 6 spazi costituiti dagli interstizi che si creano tra ogni raggruppamento di tre sfere adiacenti. Esiste anche un solo modo di disporre un secondo strato di sfere al di sopra di quello precedente: tale modo è quello di appoggiare le sfere del nuovo strato sugli spazi interstiziali formati nel primo strato dal contatto tra tre sfere adiacenti. Così facendo, la metà degli spazi del primo strato viene coperta dalle sfere del secondo strato. Esistono invece 2 modi diversi, tra loro equivalenti, per disporre un terzo strato di sfere: le sfere del terzo strato vengono poste o sugli interstizi del secondo strato che si trovano al di sopra delle sfere del primo strato, oppure sugli interstizi del secondo strato che si trovano al di sopra degli interstizi del primo strato. Il primo modo di impaccamento è l' "**esagonale compatto**", che porta ad un reticolo di tipo esagonale, mentre il secondo modo è il "**cubico compatto**", che porta invece ad un reticolo cubico a facce centrate.

In entrambi i casi, ciascuna sfera è a stretto contatto con 12 sfere (si dice che il suo "**numero di coordinazione**" è 12): 6 sfere si trovano sullo stesso piano della sfera considerata ed ai vertici di un esagono centrato in essa, 3 si trovano al di sopra e 3 al di sotto. Queste altre 6 si trovano ai vertici di triangoli equilateri che, nell'esagonale compatto, sono orientati allo stesso modo, mentre, nel cubico

compatto, sono ruotati di 60° uno rispetto all'altro. In entrambi i casi, le strutture delle sfere occupano esattamente il 74% del volume a loro disposizione.

Esistono altre 3 forme di impaccamento delle sfere, ma sono meno compatte delle due viste prima:

- nella **struttura cubica a corpo centrato**, il numero di coordinazione di ciascuna sfera è 8 ed il volume occupato è il 68% di quello totale;
- nella **struttura cubica**, il numero di coordinazione è 6 ed il volume occupato scende al 52,4%;
- infine, nella **struttura tetraedrica**, i rispettivi valori sono 4 e 34%.

I cristalli metallici

Sappiamo bene che i metalli sono costituiti da atomi tutti dello stesso tipo: questo implica che la loro struttura cristallina dipenda strettamente dal modo con cui possiamo impaccare delle sfere di raggio identico. Inoltre, quando abbiamo esaminato il legame chimico che si instaura tra gli atomi dei metalli, abbiamo visto come esso dipenda dalla formazione di orbitali molecolari delocalizzati su tutti gli atomi presenti. Allora, a proposito della struttura cristallina dei metalli, la possiamo immaginare come costituita da un insieme di ioni POSITIVI, impaccati secondo le strutture viste in precedenza (esagonale compatto o cubico compatto), tra i quali si trova la nuvola elettronica descritta dagli orbitali molecolari delocalizzati. Proprio alla presenza di tale nuvola elettronica (dotata di discreta mobilità) è dovuta l'elevata conducibilità elettrica e la forte coesione dei metalli.

I cristalli molecolari

Le forze che sono responsabili della formazione dei cristalli costituiti da singole molecole sono le forze di Van Der Waals: trattandosi di forze molto deboli, ne deriva che tali cristalli molecolari presentano bassi punti di fusione e quindi elevata volatilità. Presentano invece un punto di fusione più elevato i cristalli di quelle sostanze che possono dar luogo a legami ad idrogeno di tipo intermolecolare. L'esempio tipico è il ghiaccio: gli atomi di ossigeno sono disposti in una struttura tetraedrica molto aperta, nella quale c'è un atomo di idrogeno in mezzo ad ogni coppia di atomi di ossigeno. La distanza tra i due atomi di ossigeno viene quindi a diminuire, rispetto a quella che si avrebbe in base alle forze di Van Der Waals, proprio a causa della formazione del legame ad idrogeno.

I cristalli ionici

Le sostanze di tipo "salino" sono quelle che si formano a seguito della coesione tra ioni di segno opposto, attratti reciprocamente da forze di natura coulombiana. Dato che tali forze non sono direzionali, nel senso che non presentano alcuna direzione privilegiata, gli ioni, che consideriamo ancora una volta di forma sferica, si impaccano in strutture determinate essenzialmente dalle loro dimensioni.

Consideriamo allora un generico composto ionico binario del tipo CA oppure CA₂ o anche C₂A, dove C è il catione e A l'anione: nella maggior parte dei casi, gli anioni sono molto più voluminosi dei cationi, per cui succede che i primi si impacchino in una struttura compatta, lasciando ai secondi il compito di occupare le cavità di tale struttura. Tali cavità possono essere di due tipi distinti:

- il primo tipo prende il nome di “**sito tetraedrico**” e consiste nella cavità che si crea al centro di 4 sfere adiacenti disposte ai vertici di un tetraedro regolare;
- il secondo tipo, detto invece “**sito ottaedrico**”, è rappresentato dalla cavità al centro di 6 sfere adiacenti situate ai vertici di un ottaedro regolare.

In entrambi i casi è evidente che, affinché il contatto tra C e i vari A avvenga effettivamente, il raggio r_C del catione e quello r_A dell'anione devono stare tra loro in un ben determinato rapporto: tanto più vicino al valore ottimale è il valore reale di tale rapporto, tanto maggiore sarà la tendenza del catione ad occupare quel determinato sito.

Per concludere, un'ultima osservazione: in ogni reticolo compatto, esagonale o cubico che sia, abbiamo visto che ogni sfera combacia con 3 sfere situate in un piano soprastante e con altre 3 situate in un piano sottostante; ciò implica che esistano sempre 2 siti tetraedrici per ogni sfera

Cristalli covalenti o macromolecolari

Nei cristalli covalenti, le forze che tengono uniti gli atomi sono di tipo covalente, ossia dello stesso tipo di quelle che tengono unite le molecole: si tratta dunque di forze sia molto forti sia con spiccate proprietà direzionali.

I legami presenti talvolta sono estesi a tutti gli atomi del cristallo, ma talvolta sono anche limitati a numeri, sia pure molto grandi, di atomi legati tra loro in lunghe catene che si estendono per tutto il cristallo.

Un tipico esempio di cristallo covalente è il diamante, in cui sappiamo che ciascun atomo di carbonio, ibridato sp^3 , si trova al centro di un tetraedro ai cui vertici ci sono altri 4 atomi dello stesso tipo con i quali è legato in modo σ . Questo è un caso in cui i legami covalenti si estendono a tutti gli atomi del cristallo, formando la cosiddetta “**macromolecola**”. Elementi che presentano questa stessa struttura sono il silicio, il germanio e lo stagno grigio.

Un altro caso è la grafite, altra forma allotropica del carbonio: in questo caso, gli atomi sono legati tra loro in modo da formare dei piani che si estendono per tutto il cristallo. La distanza tra un piano e l'altro indica che tra di essi esistono delle forze deboli di attrazione (il che spiega la malleabilità e la sfaldabilità di tale solido).

Le proprietà fisiche dei solidi cristallini

La maggior parte delle proprietà fisiche dei solidi dipendono essenzialmente dal tipo della loro struttura cristallina. Per esempio, i **punti di fusione** dei cristalli ionici sono generalmente alti a causa dei forti legami esistenti tra tutti gli atomi del reticolo; al contrario, in quei cristalli in cui i legami sono più deboli, il punto di fusione è generalmente basso e si verifica perciò una elevata volatilità.

Un'altra proprietà importante è la **durezza**, che è una misura della resistenza che un solido oppone quando viene scalfito: ovviamente, essa è tanto maggiore quanto maggiore è la forza da applicare per provocare una deformazione permanente del cristallo. Il solido più duro in assoluto è il diamante e questa elevata durezza è dovuta ai forti legami covalenti che legano tra loro tutti gli atomi dell'edificio cristallino. Al contrario, nei cristalli di grafite, le deboli forze di coesione esistenti tra i piani reticolari determinano una elevata deformabilità.

Da considerare anche la fragilità, che è l'opposto della durezza: essa è particolarmente evidente nei cristalli ionici: infatti, uno slittamento dei piani reticolari, dovuto all'intervento di una forza esterna, porta molto vicini tra loro ioni dello stesso segno e da questa vicinanza nascono forze di repulsione che non possono che assecondare l'azione esercitata dall'esterno.

Infine, i cristalli metallici sono altamente malleabili (possono cioè essere schiacciati in fogli sottili) e duttili (possono essere tirati in fili sottili): questo perché lo scorrimento dei piani reticolari può facilmente portare ad una deformazione permanente del cristallo senza però modificare l'originaria geometria dei nodi.

Autore: **Sandro Petrizzelli**
e-mail: sandry@iol.it
sito personale: <http://users.iol.it/sandry>
succursale: <http://digilander.iol.it/sandry1>