



# La legge dei gas ideali: dalla formula specifica per ogni gas alla costante molare $R$

The ideal gases law: from the specific equation for each gas  
to the molar constant  $R$

GIULIANO MORETTI

## 1. Summary

In this contribution we outline the processes that led to the introduction in the ideal gases law of the molar constant  $R$ , one of the first fundamental constants identified in the laws of nature. This constant was also instrumental for the definition of the *mole*, the unit of measurement of the SI base unit *amount of substance*.

## 2. Riassunto

In questo contributo descriviamo i processi che portarono all'introduzione della costante molare  $R$  nell'equazione che descrive il comportamento dei gas ideali. La costante molare  $R$  è stata una delle prime costanti fondamentali ad essere identificata nelle leggi che descrivono il nostro mondo. Questa costante ha giocato un ruolo importante nella definizione di *mole*, l'unità di misura dell'unità di base del Sistema Internazionale chiamata *quantità di sostanza*.

## 3. Introduzione

In un precedente contributo dal titolo «Avogadro, Cannizzaro e la “legge degli atomi”» [6] abbiamo sostenuto l'idea secondo la quale

nell'insegnamento di alcune parti del programma di Chimica generale ed inorganica sia estremamente efficace un approccio storico–epistemologico. Tale approccio facilita gli allievi nel loro percorso didattico e nella comprensione profonda della logica della disciplina.

Il discorso storico risulta utile e comprensibile solo se rivolto a chi già possiede una ragionevole padronanza dell'argomento scientifico di cui si vuole tracciare il percorso storico. Questo è proprio quello che si fa, dopo le prime lezioni di Chimica generale, introducendo lo stato gassoso e la legge dei gas ideali

$$PV = nRT \quad (1)$$

Tale potente equazione descrive il comportamento di tutti i gas e mette in relazione *pressione* (P), *volume* (V) e *temperatura assoluta* (T) del gas con la grandezza chimica per antonomasia, la *quantità di sostanza* (n), per mezzo della *costante molare dei gas* (R), una delle prime costanti fondamentali delle leggi di natura ad essere stata misurata.

In questo lavoro ci proponiamo di analizzare le ricerche che hanno portato a scrivere l'equazione dei gas ideali secondo l'Eq. (1). Tali ricerche hanno svolto un ruolo importante per l'introduzione nel Sistema Internazionale delle Unità di Misura (SI) della grandezza fondamentale *quantità di sostanza* (n) la cui unità di misura è la *mole* (mol). Una monografia in cui vengono analizzate le ricerche che i chimici hanno condotto per rendere trasparente l'unità fondamentale della loro disciplina, la *quantità di sostanza*, è stata pubblicata da Cerruti [1].

L'argomento che svilupperemo è stato in parte già affrontato da Turco e Cerruti [9] e da Jensen [3]. L'idea è quella di illustrare agli studenti di "Chimica generale ed inorganica con laboratorio" (primo anno, primo semestre del corso di Laurea in Chimica) i percorsi cognitivi seguiti dai grandi scienziati del passato, senza nascondere le difficoltà interpretative, cercando di non appesantire la presentazione dei fatti e delle idee con eccessivo rigore storico.

Dopo aver derivato l'equazione dei gas ideali seguendo l'approccio di van't Hoff, cioè in modo empirico senza utilizzare la teoria cinetica dei gas, introduciamo una pubblicazione di Horstmann del 1881 dedicata allo studio degli equilibri chimici eterogenei [2], e citata da van't Hoff nel 1887 [10] come primo lavoro in cui viene riportata l'Eq. (1).

Quindi discutiamo l'approccio didattico di Planck [8], sviluppato nel suo famoso "Trattato di Termodinamica" (prima edizione del 1897–settima edizione del 1922). Vedremo come i concetti di *quantità di sostanza* e di costante molare dei gas  $R$  vennero inclusi in un manuale a livello universitario circa 30 anni dopo il contributo di Horstmann. Altri 50 anni passeranno prima di arrivare alla definizione formale della mole, entrata nel SI soltanto nel 1971.

#### 4. La derivazione dell'equazione dei gas ideali secondo van't Hoff

Van't Hoff nel suo lavoro del 1887 sul ruolo della pressione osmotica nell'analogia tra soluzioni allo stato liquido e allo stato gassoso [10] pone in evidenza il fatto che l'equazione dei gas ideali include la legge di Boyle, la legge di Gay–Lussac e l'ipotesi di Avogadro. Seguire questo suggerimento per ricavare su una base empirica la legge dei gas ideali è un esempio di approccio storico–didattico molto significativo e particolarmente efficace in un corso di Chimica generale svolto nel primo semestre del primo anno di università. Si consideri che le esperienze sulle leggi dei gas fanno generalmente parte del programma svolto in laboratorio. Una derivazione dell'equazione dei gas ideali secondo la teoria cinetica dei gas non è invece consigliabile a questo livello di studio in quanto le basi matematiche necessarie non sono ancora state introdotte agli studenti.

L'approccio è il seguente. Preleviamo un volume  $V$  di gas  $i$ -esimo (la massa del gas corrispondente sarà  $M_i$ ) ad una data temperatura e pressione. Studiamo sperimentalmente come cambia il volume in funzione della pressione  $P$ , alla temperatura  $t$  (espressa in gradi Celsius, °C) mantenuta costante. Il risultato è espresso dalla legge di Boyle

$$PV = \text{cost}(t) \quad (2)$$

Effettuando l'esperienza con diversi gas si scopre che la legge di Boyle risulta valida per tutti i gas, a prescindere dalla loro natura chimica (se la temperatura non è particolarmente bassa e la pressione non eccessivamente elevata). Il valore numerico della costante nell'Eq. (2) non dipende del gas studiato se si preleva lo stesso volume iniziale alla stessa pressione. Si noti comunque che la massa del volume prele-

vato, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, dipende dalla natura chimica del gas.

Sperimentalmente possiamo anche studiare come varia il volume occupato dal gas in funzione della temperatura a pressione costante. Il risultato è espresso dalla legge di Gay–Lussac

$$V = V_0(P) + s(P)t \quad (3)$$

Anche la legge di Gay–Lussac, nei limiti per cui risulta valida la legge di Boyle, descrive il comportamento di tutti i gas a prescindere dalla loro natura chimica.

L'Eq. (3) rappresenta una retta con intercetta  $V_0$  (il volume del gas alla temperatura  $t = 0^\circ\text{C}$ ) e pendenza  $s$ . Entrambe queste quantità, se preleviamo inizialmente lo stesso volume misurato nella stesse condizioni di pressione e temperatura, non dipendono dalla natura chimica del gas. Sotto un certo valore della temperatura la legge di Gay–Lussac non è più seguita, comunque è utile estrapolare i punti sperimentali della retta descritti dall'Eq. (3) per ottenere la temperatura per cui  $V = 0$ . A prescindere dalla natura del gas in esame, si ottiene sperimentalmente un valore molto prossimo a  $t = -273^\circ\text{C}$ . Possiamo quindi scrivere

$$s = V_0/273 \text{ da cui} \quad (4)$$

$$V = V_0(273 + t)/273 = V_0(1 + \alpha t) \quad (5)$$

Definendo la scala della temperatura assoluta (unità di misura kelvin, K) mediante la relazione

$$T = 273 + t \text{ l'equazione di Gay – Lussac diventa} \quad (6)$$

$$V = V_0 T / 273 \quad (7)$$

Considerando quindi l'ipotesi di Avogadro, poniamo in relazione diretta il volume di gas (la cui massa dipende dalla natura chimica del gas), a temperatura e pressione costanti, con il numero di molecole:

$$V = \text{cost}(P, T)N \quad (8)$$

A questo punto è possibile combinare le Eq. (2, 7 e 8) in un'unica equazione. van't Hoff, citando un precedente contributo di Horstmann del 1881 [2], scrive direttamente l'equazione dei gas ideali, in una forma simile all'Eq. (1), utilizzando le unità di misura proprie del suo tempo, ed il volume  $v$  normalizzato per *Kilogrammoleküle* [10]:

$$Pv = 845T \quad (9)$$

In questa equazione la costante molare dei gas vale  $R = 845 \text{ kgp m}/(\text{kmol K})$ , la pressione è data in  $\text{kgp}/\text{m}^2$ , la temperatura assoluta in K ed il volume in  $\text{m}^3/\text{kmol}$  (unità equivalenti a  $\text{L}/\text{mol}$ ). van't Hoff riporta anche la seguente espressione utilizzando l'equivalente meccanico del calore

$$APv = 2T \quad (10)$$

dove la costante molare dei gas vale  $R = 2 \text{ Cal}/(\text{kmol K}) = 2 \text{ cal}/(\text{mol K})$  con  $A = (1/423) \text{ Cal}/(\text{kgp m})$ .

## 5. Il legame tra la legge dei gas ideali e la costante di Avogadro

Conoscendo la massa di una singola molecola ( $m_i$ ) del gas  $i$ -esimo possiamo scrivere l'ipotesi di Avogadro, Eq. (8), nella forma

$$V = \text{cost}M_i/m_i \quad (11)$$

Diventa quindi evidente che la legge di Boyle, la legge di Gay-Lussac e l'ipotesi di Avogadro possono essere incluse nella "legge dei gas ideali" :

$$PV = kTM_i/m_i \quad (12)$$

Con  $k$  abbiamo indicato una costante indipendente dalla natura del gas studiato (costante fondamentale di Boltzmann). Tale relazione ci permette di ottenere la relazione tra la costante molare dei gas e la grandezza fondamentale dei chimici, la quantità di sostanza, e la sua unità di misura, la mole.

Misuriamo la massa degli atomi e delle molecole relativamente alla massa di una sostanza di riferimento, in particolare (1/12) della

massa dell'isotopo di carbonio  $^{12}\text{C}$ ,  $\mathbf{m}_i / ({}^1/{}^{12})\mathbf{m}_{12\text{C}}$ , e moltiplichiamo numeratore e denominatore dell'Eq. (12) per questa quantità. Possiamo scrivere

$$PV = k[({}^1/{}^{12})\mathbf{m}_{12\text{C}} / ({}^1/{}^{12})\mathbf{m}_{12\text{C}}](M_i / \mathbf{m}_i)T \quad (13)$$

$$= k({}^{12}/\mathbf{m}_{12\text{C}})[M_i / ({}^{12}\mathbf{m}_i / \mathbf{m}_{12\text{C}})]T \quad (13 \text{ a})$$

La costante di Avogadro è definita dall'espressione

$$N_A = {}^{12} / \mathbf{m}_{12\text{C}} \quad (14)$$

e rappresenta il numero di atomi presenti in 12 grammi esatti dell'isotopo  $^{12}\text{C}$  (si noti che  ${}^1 / \mathbf{m}_{12\text{C}}$  rappresenta il numero di atomi contenuti in un grammo di isotopo  $^{12}\text{C}$ ).

Quindi

$$PV = kN_A[M_i / ({}^{12}\mathbf{m}_i / \mathbf{m}_{12\text{C}})]T \quad (15)$$

La mole (mol) è definita nel SI come la quantità di sostanza che contiene tante entità elementari (atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle o gruppi specificati di tali particelle<sup>1</sup>) quanti sono gli atomi contenuti in 12 grammi esatti dell'isotopo  $^{12}\text{C}$ .

Data una certa massa di sostanza ( $M_i$  in g), conoscendo la massa di una singola molecola ( $\mathbf{m}_i$  in g) e considerando l'Eq. (14), possiamo scrivere

$$n = N / N_A \quad (16)$$

$$n = (M_i / \mathbf{m}_i) / N_A \quad (16 \text{ a})$$

$$n = M_i / ({}^{12}\mathbf{m}_i / \mathbf{m}_{12\text{C}}) \quad (16 \text{ b})$$

1. La definizione di mole in relazione a gruppi di particelle è utilizzata, ad esempio, nella definizione di grado di avanzamento di una reazione chimica. Vedi ad esempio MORETTI G., 2011, Grado di avanzamento: un concetto generale per definire stechiometria, grandezze termodinamiche e velocità di una reazione chimica, *CnS-La Chimica nella Scuola*, Aprile-Maggio, pp. 82-87.

La massa della molecola  $i$ -esima misurata rispetto alla massa di riferimento,  $(I/I_2)\mathbf{m}_{I_2C}$ , è ovviamente una quantità adimensionale che indichiamo semplicemente con lo stesso simbolo a meno del carattere neretto con cui abbiamo indicato la massa della molecola

$$m_i = I_2\mathbf{m}_i/\mathbf{m}_{I_2C} \quad (17)$$

Tale grandezza rappresenta anche la massa in grammi di una mole di sostanza (unità di misura  $\text{g mol}^{-1}$ ), infatti possiamo scrivere

$$m_i = \mathbf{m}_i N_A \quad (18)$$

Operativamente calcoliamo la quantità di sostanza ( $n$  in mol) a partira dalla massa di sostanza espressa in grammi per mezzo dell'espressione

$$n = M_i/\mathbf{m}_i \quad (19)$$

Risulta chiaro che la costante di Avogadro, definita dall'Eq. (14), ha come unità di misura  $\text{mol}^{-1}$ . Considerando le Eq. (15, 16, 17 e 19) e la costante molare dei gas ideali definita come

$$R = kN_A \quad (20)$$

otteniamo l'equazione dei gas ideali , Eq. (1).

## 6. Il contributo di Horstmann

Secondo Turco e Cerruti [9] l'equazione dei gas ideali nella forma descritta delle Eq. (9 e 10), è stata introdotta per la prima volta nel 1881 da August F. Horstmann (1842–1929), un chimico di Heidelberg tra i primi studiosi di Termodinamica Chimica . In effetti, come dimostrato da Jensen [3], lo stesso autore aveva riportato le equazioni in oggetto già nel 1873 in un lavoro dal titolo “Theorie der Dissociation” (*Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1873, 170, 192–210; la traduzione in inglese di questo lavoro è stata pubblicata a cura di Jensen in *Bulletin for the History of Chemistry*, 2009, 34, 76–82).

Horstmann nel lavoro del 1881 [2] dopo aver introdotto il concetto di costante di un equilibrio chimico eterogeneo dimostrata l'influenza sulla *posizione* dell'equilibrio della presenza nel sistema di

reazione di uno dei gas prodotti nella decomposizione del solido. Discutendo la relazione tra costante di equilibrio, temperatura e il calore di reazione Horstmann introduce le Eq. (9 e 10) invocando — in una riga di testo — semplicemente la legge Gay–Lussac–Mariotte. (La traduzione in italiano di questo articolo è disponibile nel sito [www.chem.uniroma1.it/moretti](http://www.chem.uniroma1.it/moretti)).

Differentemente da Hortsman, van't Hoff [10] collega correttamente la legge dei gas ideali ai nomi di Boyle, Gay–Lussac e Avogadro.

### 7. La legge dei gas ideali nei trattati di fine ottocento e primi anni del novecento

L'espressione per la legge dei gas ideali suggerita da Horstmann e van't Hoff non è stata accettata nel breve termine per ragioni essenzialmente legate allo scetticismo di influenti scienziati, tra i quali il chimico Ostwald ed il fisico Mach, verso la teoria atomica della materia [1,4,9]. E' impressionante comunque l'enorme ritardo con cui la grandezza fondamentale quantità di sostanza e la sua unità di misura, la mole, sono entrate nel SI. Si noti che sono trascorsi ben 82 anni tra l'anno di introduzione della definizione ufficiale di mole nella XIV Conferenza Internazionale dei Pesi e delle Misure (1971) e l'anno della I Conferenza (1889) che introduceva l'adozione dei prototipi internazionali in Pt–Ir come campioni del metro e del kilogrammo. Secondo Turco e Cerruti [9] ciò dimostra una mancanza di impegno epistemologico da parte della comunità dei chimici.

Fino ai primi anni del XX secolo la legge di Boyle, la legge di Gay–Lussac e l'ipotesi di Avogadro vennero incluse nella legge dei gas ideali secondo le seguenti espressioni

$$PV = M_1 r_1 T \quad (21)$$

$$Pv_1 = r_1 T \quad (21 a)$$

In queste equazioni non compare la quantità di sostanza, la costante  $r_1$  dipende dalla natura chimica del gas e, nell'Eq. (21 a), il volume è normalizzato per grammo di sostanza. Le Eq. (21 e 21 a) sono state utilizzate nella letteratura chimica e fisica fino a quasi la metà del novecento [5,8].



In un articolo dal titolo “The Origin of the Mole Concept” [4] Jensen dimostra che la trasformazione tra massa e quantità di sostanza è entrata esplicitamente nell’uso comune solo verso gli anni cinquanta del XX secolo. Turco e Cerruti [9] riportano che un riferimento a Horstmann e alla sua interpretazione delle Eq. (9 e 10) si trova nel trattato di Nernst *Theoretische Chemie*, pubblicato nel 1893, insieme ad una definizione di grammo–molecola o mole [7]. Planck nel suo *Treatise on Thermodynamics* (prima edizione del 1897, settima edizione del 1922) [8] utilizza l’equazione dei gas ideali nella forma dell’Eq. (21). Con la terza edizione del trattato pubblicata nel 1910 viene introdotto un capitolo dal titolo “Molekulargewicht”, dove si chiarisce il concetto di massa molare. Questo passaggio permette di introdurre la costante molare dei gas R e di scrivere l’equazione dei gas ideali nella forma dell’Eq. (1), con la presenza esplicita della quantità di sostanza (n) e la regola operativa per calcolare il numero di moli a partire dai grammi di sostanza. Planck utilizza elegantemente i dati di densità gassose ( $d_i = 1/v_i$ ) per diversi gas puri e per l’aria, riportati a  $t = 0^\circ C$  e  $P = 1 atm$ , per calcolare le loro costanti specifiche mediante l’Eq. (21 a):

gas	$d_i / g\ cm^{-3}$	$r_i / atm\ cm^3\ g^{-1}\ K^{-1}$
idrogeno	0.00008988	40.79
ossigeno	0.0014291	2.563
azoto	0.0012507	2.929
azoto atmosferico	0.0012567	2.915
aria	0.0012928	2.833
argon	0.0017809	2.057

Dai valori delle costanti specifiche dei gas puri azoto e ossigeno si calcolano le percentuali in massa e in volume di ossigeno e azoto nell’aria. Nelle stesse condizioni di volume e temperatura, possiamo scrivere (legge di Dalton)

$$M_{aria}r_{aria} = M_{O_2}r_{O_2} + M_{N_2}r_{N_2} \quad (22)$$

da cui le percentuali in massa risultano

$$(M_{O_2}/M_{aria})\% = [(r_{aria} - r_{N_2})/(r_{O_2} - r_{N_2})]100 = 23.1\%$$

$$(M_{\text{N}_2}/M_{\text{aria}})\% = [(r_{\text{O}_2} - r_{\text{aria}})/(r_{\text{O}_2} - r_{\text{N}_2})]100 = 76.9\% \quad (22 \text{ a})$$

Nelle stesse condizioni di pressione e temperatura possiamo anche scrivere

$$V_{\text{O}_2}/V = M_{\text{O}_2}r_{\text{O}_2}/M_{\text{aria}}r_{\text{aria}}$$

$$V_{\text{N}_2}/V = M_{\text{N}_2}r_{\text{N}_2}/M_{\text{aria}}r_{\text{aria}} \quad (22 \text{ b})$$

da cui le percentuali in volume risultano

$$V_{\text{O}_2}/V = (r_{\text{O}_2}/r_{\text{aria}})23.1 = 20.9\% \quad (22 \text{ c})$$

$$V_{\text{N}_2}/V = (r_{\text{N}_2}/r_{\text{aria}})76.9 = 79.1\%$$

Senza introdurre le ipotesi della teoria cinetica dei gas, Planck riporta l'equazione di van der Waals considerando sia il volume specifico ( $v_i$ ) sia le costanti che dipendono dalla natura chimica del gas ( $a_i$  e  $b_i$ ) normalizzate per grammo di gas

$$(P + a_i/v_1^2)(v_1 - b_i) = r_i T \quad (23)$$

Per l'anidride carbonica Planck scrive effettivamente la seguente equazione

$$(P + a'_{\text{CO}_2}/v'_{\text{CO}_2}{}^2)(v'_{\text{CO}_2} - b'_{\text{CO}_2}) = r_{\text{CO}_2} T \quad (23 \text{ a})$$

con

$$b'_{\text{CO}_2} = b_{\text{CO}_2}/506 = 0.0023$$

$$a'_{\text{CO}_2} = a_{\text{CO}_2}/506^2 = 0.00874$$

$$r'_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}_2}/506 = 0.00369$$

$$v'_{\text{CO}_2} = v_{\text{CO}_2}/506$$

dove  $506 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  rappresenta il volume specifico dell' anidride carbonica misurato a 273 K e 1 atm. Dai valori  $a_{\text{CO}_2'}$ ,  $b_{\text{CO}_2'}$  e  $r_{\text{CO}_2'}$  riportati da Planck possiamo calcolare i rispettivi valori  $a_{\text{CO}_2}$ ,  $b_{\text{CO}_2}$  e  $r_{\text{CO}_2}$ .

È interessante notare che van der Waals nella sua tesi di dottorato dal titolo "Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoftoestand" (Sulla continuità dello stato liquido e gassoso) pubblicata nel 1873<sup>2</sup> deriva l'equazione dei gas reali utilizzando un metodo empirico comunque ispirato alla teoria cinetica dei gas. Le equazioni riportate nella tesi sono le seguenti

$$(P + a/v^2)(v - b) = \Sigma(I/3)mV^2 \quad (24)$$

$$\Sigma(I/3)mV^2 = \Sigma(I/3)mV_0^2(I + \alpha t) \quad (24 \text{ a})$$

$$(P + a/v^2)(v - b) = R(I + \alpha t) \quad (24 \text{ b})$$

dove  $v$  rappresenta il volume molare,  $a$  e  $b$  le costanti molari del gas,  $t$  la temperatura in gradi Celsius,  $\alpha$  una costante,  $m$  la massa della molecola,  $V$  la velocità (media) delle molecole alla temperatura  $t$  ed  $R$  la costante molare dei gas. Le equazioni di van der Waals suggeriscono, di concerto con le osservazioni di Turco e Cerruti [9] e di Jensen [3], di attribuire congiuntamente a van der Waals e a Horstmann il merito per aver intuito ed introdotto la costante molare dei gas nel 1873.

Tornando al trattato di Planck [8], notiamo che i concetti di massa molare e di massa atomica vengono introdotti, senza alcuna citazione bibliografica, utilizzando l'ipotesi di Avogadro, il metodo di Cannizzaro e la sua "legge degli atomi".

Prendendo come riferimento l'atomo di ossigeno di composizione isotopica naturale ( $m_{\text{O}} = 16$ ) ed utilizzando l'ipotesi di Avogadro, possiamo scrivere

$$r_i/r_{\text{O}_2} = d_{\text{O}_2}/d_i = \mathbf{m}_{\text{O}_2}/\mathbf{m}_i = 2\mathbf{m}_{\text{O}}/\mathbf{m}_i \quad (25)$$

da cui

$$r_i = r_{\text{O}_2} 2 / (\mathbf{m}_i / \mathbf{m}_{\text{O}}) = r_{\text{O}_2} 32 / (\mathbf{m}_i 16 / \mathbf{m}_{\text{O}}) = r_{\text{O}_2} 32 / \mathbf{m}_i \quad (26)$$

2. Quattro pagine della tesi originale di VAN DER WALLS (in olandese) in cui si riportano le Eq. (24) sono disponibili nel sito della University of Illinois at Urbana-Champaign "Rare Book Room Exhibit" (<http://www.scs.illinois.edu/mainzv/exhibit/vanderwaals.htm>).

e quindi calcolare la costante molare  $R$  a partire dall'Eq. (21)

$$PV = M_i r_i T = M_i r_{O_2} 32 / (m_i 16 / m_O) T = (M_i / m_i) r_{O_2} 32 T = nRT \quad (27)$$

con

$$n = (M_i / m_i) \text{ mol}$$

$$R = r_{O_2} 32 = 2.563 \times 32 / 1000 = 0.0820 \text{ Latm} / (\text{molK})$$

In relazione all'equazione di van der Waals per l'anidride carbonica, Eq. (23 a), il valore della costante specifica  $r_{CO_2}$  risulta collegato alla massa molare dell'anidride carbonica e al valore della costante molare dei gas  $R$  e ci permette di calcolare  $r_{CO_2}' : r_{CO_2}' = r_{CO_2} / 506 = 0.00369 = (R1000 / m_{CO_2}) / 506 = 0.0821 \times 1000 / (44 \times 506)$ .

## 8. Conclusioni

Il concetto di quantità di sostanza rende possibile scrivere la legge dei gas ideali in una forma indipendente dalla natura chimica dei gas. La costante molare dei gas,  $R$ , è una delle prime costanti fondamentali ad essere stata determinata sperimentalmente.

Nota la costante  $R$  è possibile:

- a) calcolare la costante di Boltzmann, se conosciamo la costante di Avogadro (calcolata con abbastanza precisione da Perrin utilizzando l'analogia di comportamento tra particelle colloidali in soluzione e molecole allo stato gassoso rispetto al campo gravitazionale: Perrin, J. B., 1908 e 1909, *Comptes Rendus*, 147, 475; 149,549);
- b) calcolare la costante di Avogadro se conosciamo la costante di Boltzmann (calcolata con abbastanza precisione da Planck insieme al valore della nuova costante fondamentale  $h$  a partire dalla formula della distribuzione di energia nella radiazione di corpo nero in funzione della frequenza e della temperatura: Planck M., 1901, *Annalen der Physik*, IV, 4, 553).

I legami della costante molare dei gas con i concetti di quantità di sostanza e di mole, e con le costanti di Avogadro e di Boltzmann rendono l'approccio storico-didattico molto efficace e di notevole interesse per i numerosi collegamenti con lo sviluppo della teoria atomica.

## Bibliografia

- [1] CERRUTI L., 1984 e 2002, *La mole. Uno studio sulla epistemologia regionale dei chimici*, <http://www.minerva.unito.it/Storia/Mole/mole1.htm>
- [2] HORSTMANN A., 1881, *Ueber die Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen*, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 14, pp. 1242-1250.
- [3] JENSEN W.B., 2003, *The Universal Gas Constant R*, *Journal of Chemical Education*, 80, pp. 731-732.
- [4] JENSEN W.B., 2004, *The Origin of the Mole Concept*, *Journal of Chemical Education*, 81, p.1409.
- [5] KENNARD E.H., 1938, *Kinetic Theory of Gases*, Macmillan: New York, NY, pp. 23,26.
- [6] MORETTI G., 2009, *Avogadro, Cannizzaro e la "legge degli atomi"*, *Rendiconti-Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL. Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, vol. 127; p. 243-253.
- [7] NERNST W., 1893, *Theoretische Chemie von Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, Stuttgart, Enke, p.43; II ed. 1898 p.43.
- [8] PLANCK M., 1922, *Treatise on Thermodynamics*, Dover Publication, New York, 3<sup>rd</sup> edition 1945 translated from the 7<sup>th</sup> German edition, part I, chapters I and II, pp. 1-33.
- [9] TURCO F., CERRUTI L., 2002, *Osservazioni sulla quantità di sostanza e sulla mole II. Breve storia di una grandezza fondamentale*, *CnS-La Chimica nella Scuola*, Novembre-Dicembre, pp. 147-157.
- [10] VAN'T HOFF J. H., 1887, *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1, pp. 481-508

## **Ringraziamenti**

Si ringraziano Mauro Satta ed Ernesto Paparazzo per una lettura critica del manoscritto e Stefano Bovino per alcuni riferimenti bibliografici relativi alla tesi originale di van der Waals.

Giuliano Moretti

Dipartimento di Chimica, Sapienza” Università di Roma  
giuliano.moretti@uniroma1.it