

Forze intermolecolari

Le forze intermolecolari sono forze che si esercitano **fra molecole e/o ioni**: sono generalmente **molto meno intense delle forze di legame intramolecolari** (cioè quelle che tengono uniti gli atomi di una molecola), ma determinano una serie di importanti proprietà macroscopiche della materia.

Tutte le forze **intermolecolari sono di natura elettrostatica** (ione-dipolo, dipolo-dipolo, legame ad idrogeno, ione-dipolo indotto....)

Le forze intermolecolari agiscono in tutti gli stati di aggregazione della materia; tuttavia, **nei gas**, sono di gran lunga **meno importanti** che nei liquidi o nei solidi, perché l'energia cinetica delle molecole di un gas è di gran lunga maggiore dell'energia coinvolta nelle interazioni intermolecolari.

Viceversa, nei liquidi e nei solidi, l'energia di interazione intermolecolare rappresenta una frazione considerevole dell'energia totale delle molecole.

Forze intermolecolari

L'energia cinetica delle molecole dipende dalla temperatura, aumentando con essa. Se un gas viene raffreddato, la sua temperatura diminuisce e così pure l'energia cinetica delle molecole. **Le forze intermolecolari, invece, non dipendono dalla temperatura** e quindi, man mano che il gas viene raffreddato, aumentano di importanza. Quando la temperatura è divenuta sufficientemente bassa da far sì che l'energia cinetica delle molecole non sia più in grado di farle sfuggire alle loro interazioni reciproche, il gas condensa e si trasforma in liquido.

La principale differenza fra un liquido e un gas consiste nella distanza media fra le molecole: in un gas l'energia cinetica delle molecole è tale da consentire loro di muoversi liberamente in tutto lo spazio disponibile; viceversa, in un liquido, le molecole sono “prigioniere” delle reciproche forze attrattive, che impediscono loro di allontanarsi le une dalle altre.

Stati di aggregazione della materia

In un liquido, pur non potendo allontanarsi le une dalle altre, le molecole possiedono comunque una ampia libertà di movimento. La struttura di un liquido rimane ampiamente disordinata.

Se un liquido viene raffreddato, l'energia cinetica delle molecole diminuisce ulteriormente: ciò avviene fino a che l'energia cinetica delle molecole diventa piccola in confronto all'energia dovuta alle forze intermolecolari. A questo punto la libertà di movimento viene drasticamente limitata e le molecole rimangono bloccate in posizioni fisse e regolari dalle forze intermolecolari: il liquido solidifica.

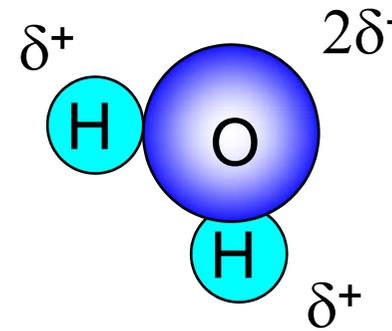
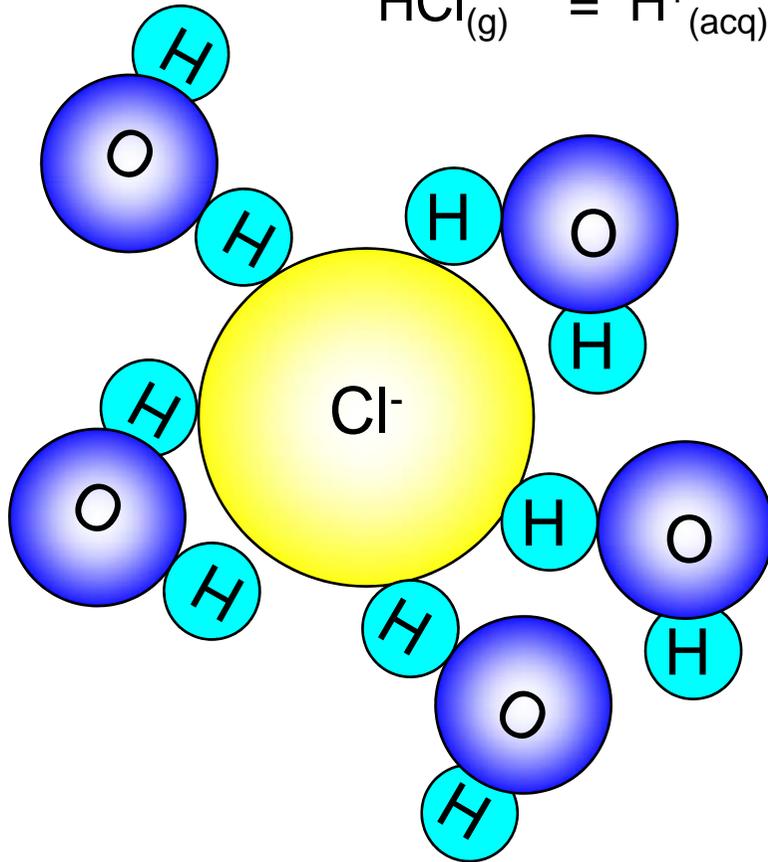
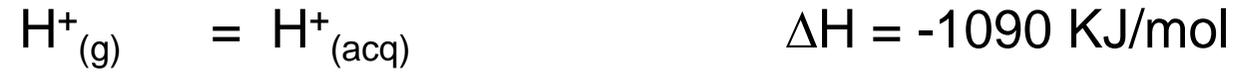
La struttura di un solido presenta un ordine a lungo raggio: le forze intermolecolari determinano una disposizione tridimensionale regolare delle molecole o ioni che lo costituiscono.

Forze ione-dipolo

Sono generalmente **le forze intermolecolari più intense**. Uno **ione** positivo (negativo) interagisce **con una molecola polare** venendo attratto dal polo negativo (positivo) del dipolo. L'interazione ione dipolo ha una grande importanza nelle soluzioni. Un tipico esempio è **l'idratazione degli ioni in soluzione acquosa**. L'acqua è una molecola polare e come tale interagisce con gli ioni. Uno ione positivo verrà circondato da un certo numero di molecole di acqua orientate con l'atomo di ossigeno (sul quale è localizzata una frazione di carica negativa) verso lo ione; analogamente, uno ione negativo verrà circondato da molecole di acqua orientate con gli atomi di idrogeno (su cui è localizzata una frazione di carica positiva) verso lo ione.

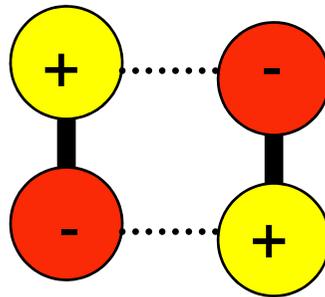
Il processo di idratazione di uno ione è generalmente esotermico: ciò significa che l'idratazione favorisce energeticamente un processo di dissociazione elettrolitica. Ad esempio, la rottura del legame H-Cl nel cloruro di idrogeno è un processo endotermico, che richiede un'energia di circa 1394 KJ/mol. Questo spiega come mai HCl puro non è dissociato. Tuttavia, se si gorgoglia HCl in acqua, si ha una dissociazione completa. Ciò è spiegato dal grande guadagno energetico che si ha quando gli ioni H^+ e Cl^- vengono idratati.

Forze ione-dipolo



Forze dipolo-dipolo

Dati due dipoli elettrici, l'estremità positiva di uno viene attratta dall'estremità negativa dell'altro e viceversa. Lo stesso tipo di interazione si ha fra molecole polari.



L'interazione dipolo-dipolo è esotermica: ciò significa che bisogna fornire energia per distruggere tale tipo di interazione. Questo è (in parte) il motivo per cui bisogna riscaldare (cioè fornire energia ad) un solido polare per farlo fondere o un liquido polare per provocarne l'ebollizione.

La temperatura di fusione o di ebollizione di un composto è un'indicazione di quanto intense sono le forze intermolecolari che tengono unite le molecole nella fase solida o liquida: una temperatura di fusione o ebollizione maggiore indica forze intermolecolari più intense.

Forze dipolo-dipolo

Sulla base di ciò, c'è da aspettarsi un aumento della temperatura di fusione o di ebollizione di un composto polare all'aumentare del momento di dipolo risultante delle sue molecole.

L'interazione dipolo-dipolo si può instaurare anche fra molecole diverse e ciò spiega perché alcuni composti si sciolgono in acqua, mentre altri sono insolubili. Ad esempio, il metanolo (CH_3OH) è una molecola polare completamente solubile in acqua: ciò si spiega con la favorevole interazione dipolo-dipolo che si instaura fra le molecole di acqua e quelle di metanolo. D'altro canto, la benzina, costituita essenzialmente da molecole organiche apolari, è notoriamente insolubile in acqua: le interazioni acqua-idrocarburo sono troppo deboli per poter rendere il processo energeticamente favorito.

Forze dipolo-dipolo indotto

Una molecola polare può indurre un momento di dipolo in una molecola apolare. Ad esempio, se una molecola di ossigeno si avvicina ad una molecola di acqua orientata verso di essa con l'atomo di ossigeno, la frazione di carica negativa presente su quest'ultimo respinge la nuvola elettronica della molecola di ossigeno e attira la carica positiva nucleare. Ciò determina uno spostamento del baricentro della carica negativa rispetto a quello della carica positiva nella molecola di ossigeno e quindi induce una polarità.

La molecola di ossigeno polarizzata interagisce con la molecola di acqua polare come abbiamo già descritto parlando delle interazioni dipolo-dipolo.

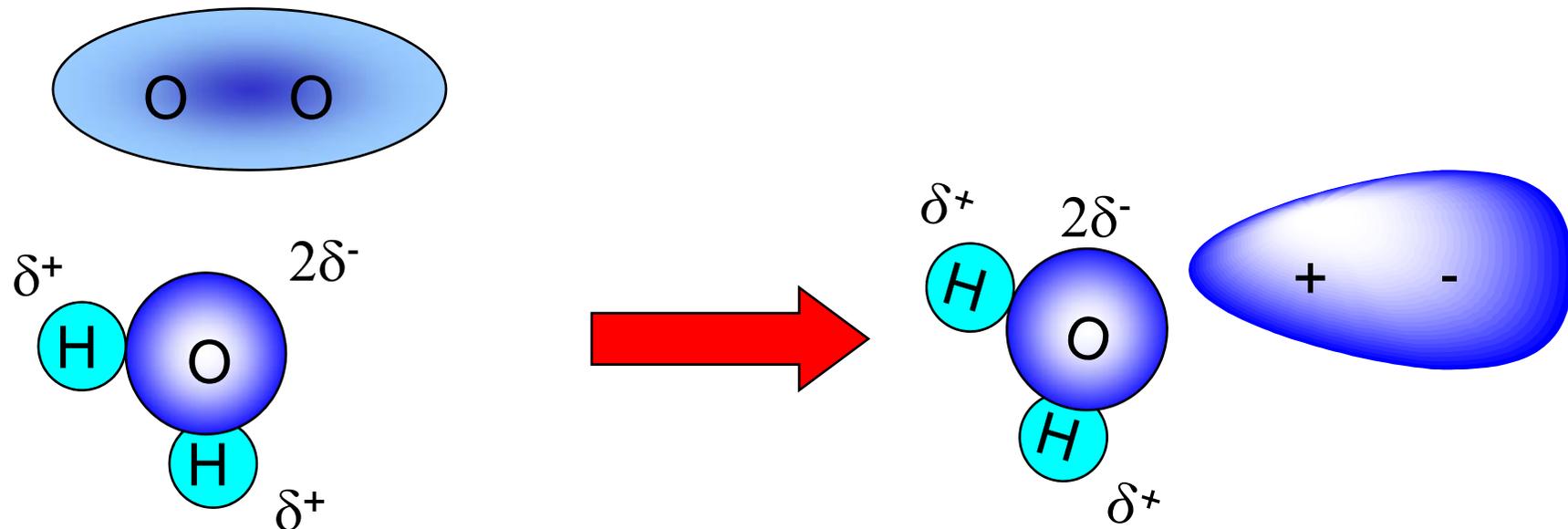
Le interazioni dipolo-dipolo indotto sono generalmente **più deboli di quelle dipolo-dipolo**, tuttavia, ad esempio, è grazie ad esse che molti **gas** apolari (come N_2 , O_2 , CO_2) mostrano una discreta **solubilità in acqua**.

La tendenza di un atomo, ione o molecola a manifestare una polarità per induzione si chiama **polarizzabilità**.

Forze dipolo-dipolo indotto

Siccome l'induzione di un momento di dipolo dipende dalla facilità con cui la nuvola elettronica viene deformata, è logico aspettarsi che la polarizzabilità aumenti all'aumentare delle dimensioni atomiche o molecolari. Infatti, quanto più gli elettroni sono distanti dal nucleo, tanto meno fortemente sono trattenuti da quest'ultimo e quindi tanto più facile sarà il loro spostamento sotto l'effetto di un campo elettrico.

Anche uno ione può indurre un dipolo in una specie apolare con lo stesso meccanismo visto sopra.



Forze dipolo indotto – dipolo indotto

Vengono anche dette forze di dispersione o forze di **London** e sono generalmente le forze intermolecolari **meno intense**.

Sono originate da **fluttuazioni momentanee nella distribuzione di carica in specie chimiche apolari**: tali fluttuazioni determinano momenti di dipolo istantanei **che a loro volta possono indurre momenti di dipolo in molecole vicine**.

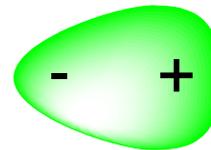
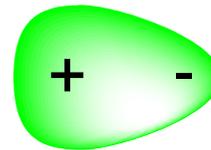
Le forze di dispersione sono particolarmente importanti nei composti apolari. Grazie al loro contributo, ad esempio, lo **iodio** è un solido a temperatura ambiente.

Anche le forze di dispersione dipendono dalla polarizzabilità di una specie chimica e quindi **aumentano con le dimensioni atomiche o molecolari**. Questo spiega come mai lo iodio è un solido, il bromo è un liquido e il cloro è un gas a temperatura ambiente.

Da sottolineare: in un certo composto o miscela di più composti possono essere contemporaneamente presenti tipi diversi delle interazioni intermolecolari elencate.

Forze dipolo indotto – dipolo indotto

Cl	gas	↓ Dimensioni e polarizzabilità	↓ Forze di London
Br	liquido		
I	solido		

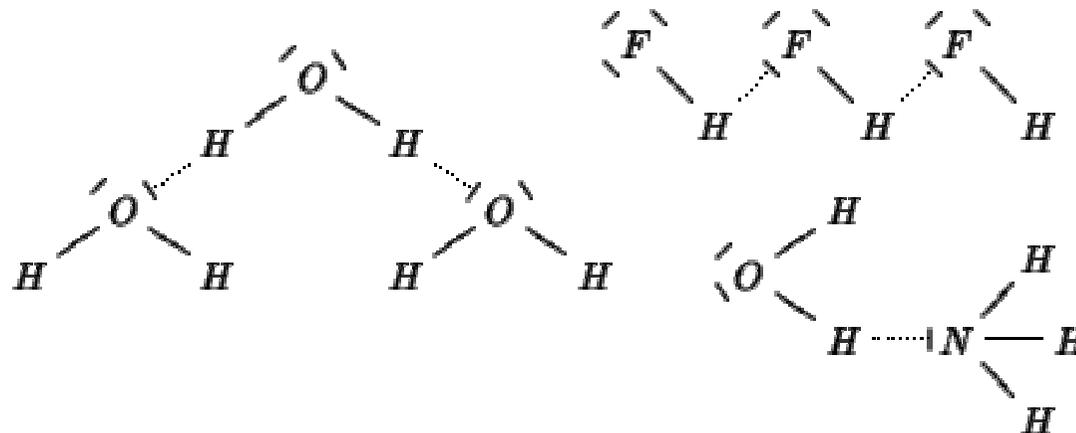


Legame ad idrogeno

E' un tipo di interazione **dipolo-dipolo particolarmente intensa** e si verifica quando un atomo di idrogeno, legato ad un atomo molto più elettronegativo, interagisce con una coppia solitaria di un altro atomo di questo tipo.

Nella maggior parte dei casi, si può avere formazione di legami idrogeno quando un atomo di idrogeno è legato a un atomo di N, O o F. Infatti, questi tre elementi hanno un'elettronegatività sufficientemente elevata e dispongono spesso di coppie solitarie nelle molecole in cui si trovano.

Il legame idrogeno gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà fisiche dell'acqua.



Legame ad idrogeno

Ad esempio, a causa del legame idrogeno, il punto di ebollizione dell'acqua (100°C) è molto più alto di quello dei composti analoghi degli altri elementi del gruppo dell'ossigeno (H_2S , H_2Se , H_2Te), in cui la differenza di elettronegatività fra il non metallo e l'idrogeno non è così elevata. Un analogo andamento si riscontra per la serie di composti XH_3 e HX con $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ e $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

I gas

Molti elementi e composti sono gassosi a pressione e temperatura ambiente; molte reazioni producono o consumano gas. Lo studio delle proprietà fisiche dei gas è dunque importante.

Le grandezze fisiche utili alla descrizione di un gas sono la **pressione, il volume, la temperatura e il numero di moli del campione.**

La pressione è definita in generale come la forza esercitata per unità di area su una certa superficie in direzione normale ad essa. Quindi, la pressione si ottiene come:

$$P = F/A$$

dove F è il modulo della componente della forza perpendicolare alla superficie di area A

L'unità di misura SI della pressione è il Pascal (Pa). Il Pascal è un'unità di misura derivata:

$$[P] = \frac{[F]}{[A]} = \left[\frac{ma}{l^2} \right] = \left[\frac{m \frac{l}{t^2}}{l^2} \right] = \left[\frac{Kg \frac{m}{s^2}}{m^2} \right] = \frac{Kg}{ms^2} = Pa$$

I gas

Un'altra unità di misura molto usata per la pressione è l'atmosfera (atm). L'atmosfera è definita come la pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 760 mm. Tale pressione non dipende dalla sezione della colonna di mercurio, ma è proporzionale alla sua altezza:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{hAd_{Hg}g}{A} = hgd_{Hg}$$

Un sottomultiplo molto usato dell'atmosfera è il torricelli (torr) o millimetro di mercurio (mmHg), definito come 1/760 di atmosfera.

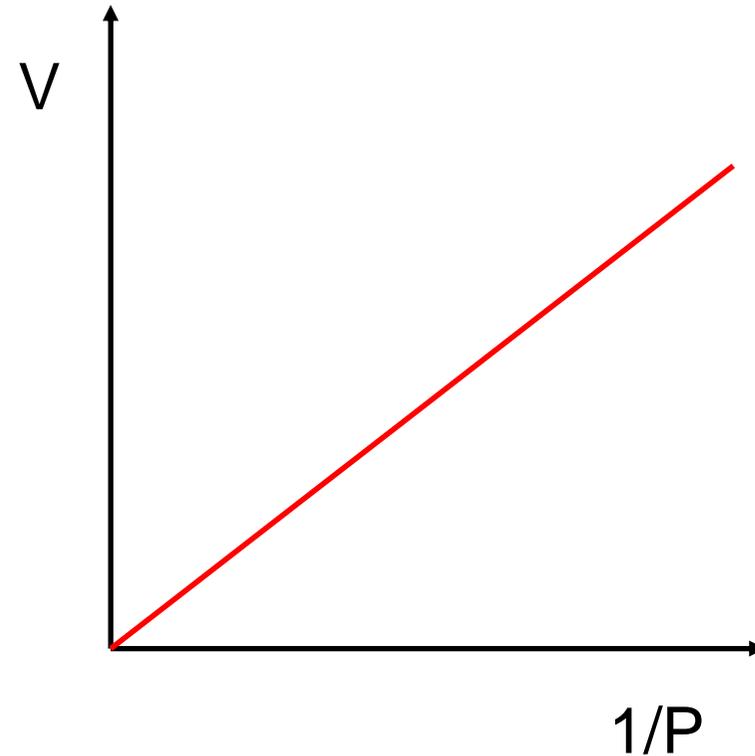
$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Legge di Boyle

La legge di Boyle, nota come legge isoterma, stabilisce che, ad una data **temperatura** e per una data **quantità** di gas, il prodotto PV è costante.

$$PV = C \quad T \text{ e } n \text{ costanti}$$

E' una legge limite, rigorosamente valida per un gas ideale. I gas reali obbediscono a tale legge a basse pressioni ed alte temperature.

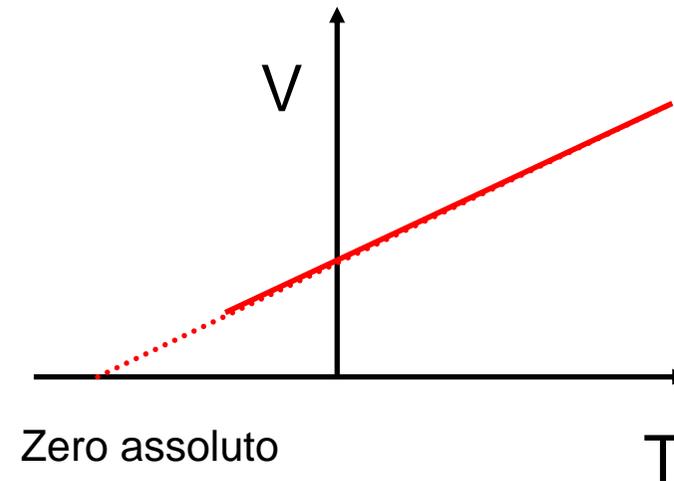


Legge di Charles

La legge di Charles, nota come legge isobara, stabilisce che, ad una data **pressione** e per una **data quantità** di gas, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura.

$$V = C \cdot \left(1 + \frac{T(^{\circ}\text{C})}{273.15} \right) \quad \text{a } P \text{ e } n \text{ costanti}$$

C è una costante di proporzionalità (volume a 0 °C) e T è la temperatura. E' una legge limite, rigorosamente valida per un gas ideale. I gas reali se ne discostano a basse temperature



$$T(\text{K}) = 273.15 + T(^{\circ}\text{C})$$

Legge di Avogadro

La legge di Avogadro stabilisce che, ad una data **pressione** e **temperatura**, volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole (e di moli).

$$V = C \cdot n \quad \text{a } P \text{ e } T \text{ costanti}$$

I gas ideali

Le quattro grandezze che descrivono completamente un gas (temperatura, pressione, volume e numero di moli) non sono indipendenti, ma esiste una relazione che le lega. Tale relazione prende il nome di **equazione di stato**. Ne segue che, per descrivere lo stato termodinamico di un gas è sufficiente specificare tre sole di esse.

Si trova sperimentalmente che tutti i gas sono descritti dalla medesima equazione di stato, quando la pressione sia sufficientemente bassa.

Si utilizza pertanto tale relazione per definire un modello di gas, che viene detto **gas ideale**. L'equazione di stato che definisce un gas ideale

$$PV = nRT \quad \text{è:} \quad R = 0.082 \frac{\text{l atm}}{\text{mol K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Nell'equazione del gas ideale, P è la pressione, V è il volume, n è il numero di moli e T è la temperatura assoluta. R è una costante detta "costante universale dei gas". Il suo valore numerico dipende dalle unità di misura con cui si esprimono le altre grandezze.

I gas ideali

Il gas ideale **non** esiste, ma è un concetto utilissimo, perché tutti i gas tendono a comportarsi in modo ideale in un intervallo abbastanza ampio di pressione.

Per un gas ideale in condizioni di equilibrio, una qualsiasi delle quattro grandezze caratteristiche può essere ricavata dall'equazione di stato, note le altre tre.

La legge del gas ideale vale per ogni stato di equilibrio, per cui se un gas ideale compie una trasformazione fra due stati di equilibrio, i valori delle grandezze caratteristiche nei due stati di equilibrio sono correlati:

$$P_1V_1 = n_1RT_1$$

$$P_2V_2 = n_2RT_2$$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{n_1T_1}{n_2T_2}$$

I gas ideali

La legge del gas ideale può essere equivalentemente espressa in funzione della densità (d) di un gas:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = \frac{\frac{G}{M}}{V} RT = \frac{G}{MV} RT = \frac{d}{M} RT$$

Come si vede dalle relazioni su scritte, da misure di P , V e T di una massa nota di gas (G), si può ricavare la sua massa molare M :

$$M = G \frac{RT}{PV}$$

Miscela di gas: legge di Dalton

La legge del gas ideale è completamente indipendente dalla natura del gas (nel senso che è obbedita da qualunque gas, purché la pressione sia sufficientemente bassa). Ne segue che essa rimane valida anche per miscele di più gas: in tal caso, il numero di moli da usare è la somma del numero di moli di tutti i componenti della miscela:

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT = RT \sum_i n_i$$

La pressione totale esercitata da una miscela gassosa può essere suddivisa nei contributi dovuti a ciascun componente:

$$P = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \sum_i P_i$$

Il termine $P_i = n_i RT / V$ è la pressione che il componente i-esimo eserciterebbe se occupasse **da solo** il volume V alla temperatura T : tale pressione si chiama **pressione parziale** del componente i-esimo.

Miscela di gas

Dalla definizione di pressione parziale si ha:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\frac{RT}{V} \sum_i n_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i$$

dove x_i è la frazione molare del componente i-esimo.

Per quanto appena visto, la pressione parziale di un componente in una miscela si ottiene direttamente dalla sua **frazione molare**, nota la pressione totale della miscela:

$$P_i = x_i P$$

Inversamente, la pressione parziale di un gas in una miscela può essere vista come una misura della sua concentrazione

Equazione di Van der Waals

La legge del gas ideale è seguita con buona approssimazione da tutti i gas a pressioni sufficientemente basse. Tuttavia, a pressioni più elevate, si osservano delle deviazioni dal comportamento ideale.

La pressione che un gas esercita sulle pareti del recipiente che lo contiene è dovuta agli urti delle molecole contro le pareti. A basse pressioni, la concentrazione del gas in molecole per unità di volume è bassa ($n / V = P / RT$) e quindi due molecole di gas si incontrano raramente. Ad alte pressioni, l'“affollamento” è maggiore e gli incontri fra le molecole del gas sono più frequenti. Quando due molecole si incontrano, esercitano mutue forze di attrazione intermolecolari: ciò fa sì che per un certo tempo, le due **molecole restino associate**:



La frequenza degli incontri è proporzionale alla concentrazione dei due partners:

$$\text{Frequenza} \propto \boxed{\text{conc. X}} \cdot \boxed{\text{conc. X}} = (n / V)^2$$

Equazione di Van der Waals

Le forze di attrazione intermolecolare **diminuiscono la frequenza degli urti** contro le pareti del recipiente e quindi la **pressione esercitata dal gas risulta minore di quella “ideale”**.

Un altro effetto provocato dalla pressione elevata di un gas è in relazione al volume effettivamente disponibile.

Le molecole del gas hanno un loro volume: tale volume diventa apprezzabile in confronto al volume del recipiente quando la **densità del gas in molecole per unità di volume è elevata** (e ciò si verifica ad alte pressioni: $n / V = P / RT$).

In tali condizioni, il volume “geometrico” misurabile per il gas è in realtà maggiore del volume effettivamente disponibile, perchè parte del volume geometrico è in realtà riempito dalle molecole.

Equazione di Van der Waals

Esistono diverse equazioni di stato dei gas che cercano di tenere conto di questi aspetti di non idealità. Una fra le più note è l'equazione di Van der Waals:

$$\left[P + \alpha \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \cdot [V - bn] = nRT$$

Nell'equazione di Van der Waals, la pressione e il volume misurabili vengono corretti per gli effetti appena discussi, in modo che il prodotto della pressione corretta per il volume corretto sia ancora uguale al valore "ideale" (nRT).

Si è detto che ad alte pressioni, la pressione esercitata dal gas reale è minore di quella che eserciterebbe un gas ideale a causa delle forze di attrazione intermolecolari. Per questo motivo, la pressione misurabile viene aumentata della quantità $\alpha(n/V)^2$, dove α è un parametro che dipende dalla natura del gas e il termine $(n/V)^2$ esprime la dipendenza di questo effetto dalla frequenza di incontro fra le molecole del gas.

Equazione di Van der Waals

Ad elevate pressioni, il volume occupato dalle molecole non può essere trascurato: per questo motivo, il volume misurabile (“geometrico”) viene diminuito di una quantità proporzionale al numero di molecole del gas (il termine nb). Anche il parametro b dipende dalla natura del gas e può essere interpretato come il volume occupato da una mole di gas. Una stima del parametro b è fornita dalla misura del volume molare del composto allo stato liquido.

Stato solido

In un **solido cristallino**, gli atomi, le molecole o gli ioni sono impaccati assieme in un **arrangiamento ordinato**. Tali solidi presentano tipicamente superfici piane, con angoli tra le facce e un **arrangiamento tridimensionale ben definiti**.

Ionici – covalenti

Molecolari - metallici

Esempi di solidi cristallini includono i diamanti e il quarzo cristallino

I **solidi amorfi** non sono caratterizzati da una struttura ordinata delle particelle del solido. Non presentano facce, angoli e forme ben definite. Spesso sono costituiti da miscele di molecole non ben impaccate tra loro, o che presentano un'elevata flessibilità nell'impaccamento.

Esempi di solidi amorfi includono il vetro e la gomma

Cella unitaria

L'arrangiamento ordinato di atomi, molecole o ioni in un solido cristallino significa che possiamo descrivere il cristallo come una costruzione ottenuta dalla ripetizione di una unità strutturale semplice.

Un recipiente di 1.6 l, contenente CO a 745 torr, viene fatto comunicare con un altro recipiente di 1.15 l contenente inizialmente O₂ a 1450 torr e alla stessa temperatura. Si innesca quindi la reazione di combustione di CO. Trovare le frazioni molari dei componenti e la pressione totale prima della reazione e le frazioni molari e le pressioni parziali dei singoli componenti a reazione ultimata e la pressione totale, in condizioni di volume e temperatura costanti.

Dopo la messa in comunicazione dei due contenitori

$$P_{\text{COi}} V_{\text{COi}} = P_{\text{COf}} V_f \quad 745 \text{ (torr)} \times 1.60 \text{ (l)} = (1.6 + 1.15)(\text{l}) \times P_{\text{COf}} \quad P_{\text{COf}} = 433.5 \text{ torr}$$

$$P_{\text{O}_2\text{i}} V_{\text{O}_2\text{i}} = P_{\text{O}_2\text{f}} V_f \quad 1450 \text{ (torr)} \times 1.15 \text{ (l)} = (1.6 + 1.15)(\text{l}) \times P_{\text{O}_2\text{f}} \quad P_{\text{O}_2\text{f}} = 606.4 \text{ torr}$$

$$P_T = P_{\text{COf}} + P_{\text{O}_2\text{f}} = 433.5 \text{ (torr)} + 606.4 \text{ (torr)} = 1039.9 \text{ (torr)}$$

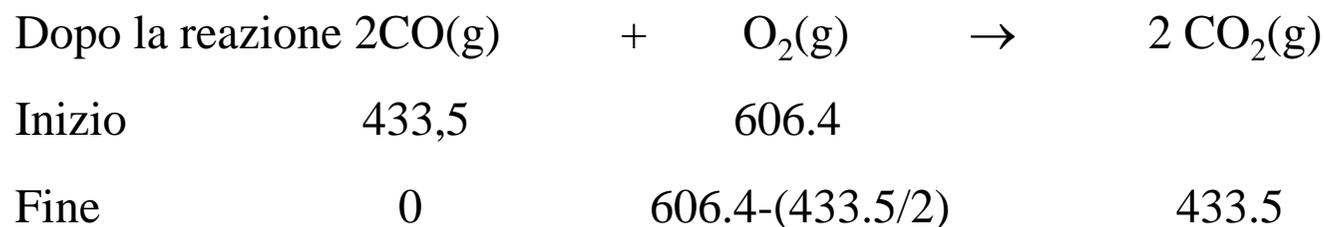
$$X_{\text{CO}} = P_{\text{COf}} / P_T = 433.5 \text{ (torr)} / 1039.9 \text{ (torr)} = 0.417$$

$$X_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2\text{f}} / P_T = 606.4 \text{ (torr)} / 1039.9 \text{ (torr)} = 0.583$$

Oppure

$$X_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2\text{f}} / (n_{\text{O}_2\text{f}} + n_{\text{COf}}) = [(P_{\text{O}_2\text{i}} V_{\text{O}_2\text{i}}) / RT] / \{ [(P_{\text{O}_2\text{i}} V_{\text{O}_2\text{i}}) / RT] + [(P_{\text{COi}} V_{\text{COi}}) / RT] \}$$

Un recipiente di 1.6 l, contenente CO a 745 torr, viene fatto comunicare con un altro recipiente di 1.15 l contenente inizialmente O₂ a 1450 torr e alla stessa temperatura. Si innesca quindi la reazione di combustione di CO. Trovare le frazioni molari dei componenti e la pressione totale prima della reazione e le frazioni molari e le pressioni parziali dei singoli componenti a reazione ultimata e la pressione totale, in condizioni di volume e temperatura costanti.



A **T** e **V** costanti **n** e **P** sono direttamente proporzionali

Ho un difetto di CO

$$P_{\text{CO}_2\text{f}} = 433.5 \text{ (torr)} \qquad P_{\text{O}_2\text{f}} = 606.4 - (433.5/2) \text{ (torr)} = 389 \text{ (torr)}$$

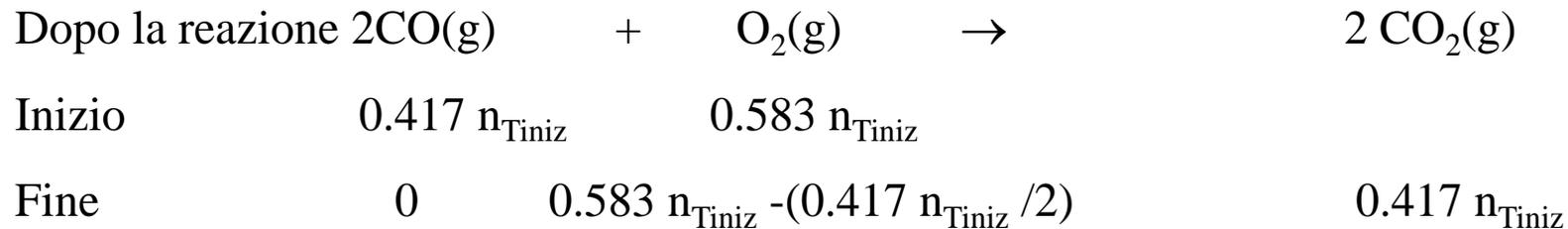
$$P_{\text{Tf}} = P_{\text{CO}_2\text{f}} + P_{\text{O}_2\text{f}} = 433.5 \text{ (torr)} + 389 \text{ (torr)} = 823 \text{ (torr)}$$

$$X_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2\text{f}} / P_{\text{T}} = 433.5 \text{ (torr)} / 823 \text{ (torr)} = 0.527$$

$$X_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2\text{f}} / P_{\text{T}} = 389 \text{ (torr)} / 823 \text{ (torr)} = 0.473$$

Un recipiente di 1.6 l, contenente CO a 745 torr, viene fatto comunicare con un altro recipiente di 1.15 l contenente inizialmente O₂ a 1450 torr e alla stessa temperatura. Si innesca quindi la reazione di combustione di CO. Trovare le frazioni molari dei componenti e la pressione totale prima della reazione e le frazioni molari e le pressioni parziali dei singoli componenti a reazione ultimata e la pressione totale, in condizioni di volume e temperatura costanti.

oppure



Ho un difetto di CO

$$X_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2\text{f}} / n_{\text{Tfin}} = 0.417 n_{\text{Tiniz}} / [0.417 n_{\text{Tiniz}} + 0.583 n_{\text{Tiniz}} - (0.417 n_{\text{Tiniz}} / 2)] = 0.527$$

$$X_{\text{O}_2} = 1 - X_{\text{CO}_2} = 0.473$$

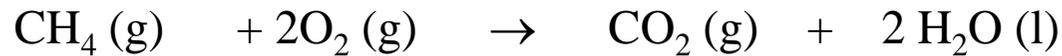
Abbiamo una miscela contenente i seguenti composti nei rapporti volumetrici CO 23.7%, CH₄ 1.9, H₂ 6.5, CO₂ 5.3%, N₂ 62.6%. A T e P costanti facciamo reagire la quantità stechiometrica di 0.905 m³ di aria con 1 m³ di miscela per ottenere una combustione completa . Calcolare la composizione percentuale della miscela dopo la combustione e la composizione percentuale se faccio reagire 2 volumi di aria. La temperatura finale è inferiore a 100 °C e la percentuale dell'aria è 79 % N₂ e 21 % O₂.



$$0.237 \text{ m}^3$$

/

$$0.237 \text{ m}^3$$

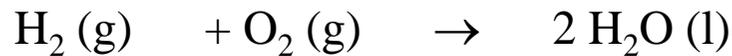


$$0.019 \text{ m}^3$$

/

$$0.019 \text{ m}^3$$

condensa



$$0.065 \text{ m}^3$$

/

condensa

N₂ (g) 0.626 m³ e CO₂ (g) 0.053 m³ non reagiscono O₂ (g) consumato tutto

$$V_{\text{CO}_2\text{T}} = V_{\text{CO}_2\text{iniz}} + V_{\text{CO}_2\text{formatasi}} = (0.237 \text{ m}^3 + 0.019 \text{ m}^3 + 0.053 \text{ m}^3) = 0.309 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{N}_2\text{T}} = V_{\text{N}_2\text{iniz}} + V_{\text{N}_2\text{aria}} = (0.626 \text{ m}^3 + 0.79 \times 0.905 \text{ m}^3) = 1.341 \text{ m}^3$$

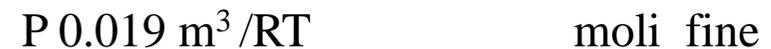
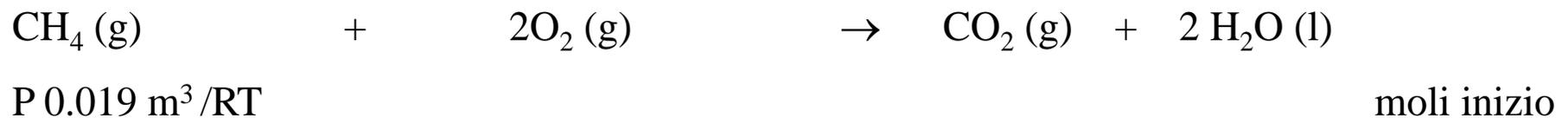
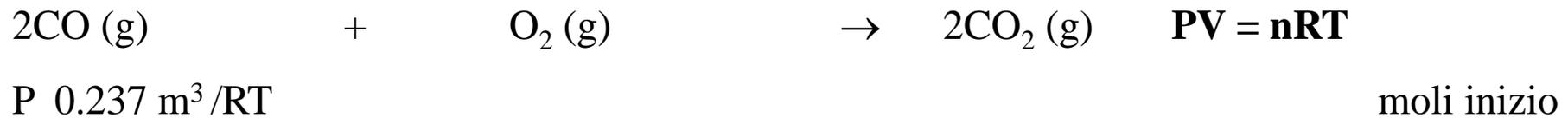
Abbiamo una miscela contenente i seguenti composti nei rapporti volumetrici CO 23.7%, CH₄ 1.9, H₂ 6.5, CO₂ 5.3%, N₂ 62.6%. A T e P costanti facciamo reagire la quantità stechiometrica di 0.905 m³ di aria con 1 m³ di miscela per ottenere una combustione completa . Calcolare la composizione percentuale della miscela dopo la combustione e la composizione percentuale se faccio reagire 2 volumi di aria. La temperatura finale è inferiore a 100 °C e la percentuale dell'aria è 79 % N₂ e 21 % O₂.

$$V_{f \text{ miscela}} = V_{\text{CO}_2\text{T}} + V_{\text{N}_2\text{T}} = 0.309 \text{ m}^3 + 1.341 \text{ m}^3 = 1.650 \text{ m}^3$$

$$\% V \text{ CO}_2 = V \text{ CO}_2 / V_{f \text{ miscela}} \times 100 = 0.309 \text{ m}^3 / 1.650 \text{ m}^3 = 18.7\%$$

$$\% V \text{ N}_2 = V \text{ N}_2 / V_{f \text{ miscela}} \times 100 = 1.341 \text{ m}^3 / 1.650 \text{ m}^3 = 81.3\%$$

Abbiamo una miscela contenente i seguenti composti nei rapporti volumetrici CO 23.7%, CH₄ 1.9, H₂ 6.5, CO₂ 5.3%, N₂ 62.6%. A T e P costanti facciamo reagire la quantità stechiometrica di 0.905 m³ di aria con 1 m³ di miscela per ottenere una combustione completa . Calcolare la composizione percentuale della miscela dopo la combustione e la composizione percentuale se faccio reagire 2 volumi di aria. La temperatura finale è inferiore a 100 °C e la percentuale dell'aria è 79 % N₂ e 21 % O₂.



moli fine

moli di N₂ (g) = P 0.626 m³/RT e CO₂ (g) moli = P 0.053 m³/RT O₂ (g) consumato tutto

moli di N₂ (g) in 0.905 m³ di aria = P 0.905 m³ x 0.79 /RT

$$V_{f \text{ miscela}} = n_{\text{totali}} RT / P$$

$$= (P \cdot 0.237 \text{ m}^3 / RT + P \cdot 0.019 \text{ m}^3 / RT + P \cdot 0.626 \text{ m}^3 / RT + P \cdot 0.053 \text{ m}^3 / RT + P \cdot 0.905 \text{ m}^3 \times 0.79 / RT) RT / P$$

$$= 1.650 \text{ m}^3$$

Quando reagiscono 2 volumi di aria

$$V_{\text{CO}_2} = \text{non cambia} = 0.309 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = (V_{\text{N}_2\text{iniz}} + V_{\text{N}_2\text{aria}}) + V_{\text{N}_2\text{aria}} = 1.341 \text{ m}^3 + 0.79 \times 0.905 \text{ m}^3 = 2.056 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{O}_2} = 0.21 \times 0.905 \text{ m}^3 = 0.190 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{F}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = (0.309 \text{ m}^3 + 2.056 \text{ m}^3 + 0.190 \text{ m}^3) = 2.555 \text{ m}^3$$

$$\% V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} / V_{\text{f miscela}} \times 100 = 0.309 \text{ m}^3 / 2.555 \text{ m}^3 = 12.1\%$$

$$\% V_{\text{N}_2} = V_{\text{N}_2} / V_{\text{f miscela}} \times 100 = 2.056 \text{ m}^3 / 2.555 \text{ m}^3 = 80.5\%$$

$$\% V_{\text{O}_2} = V_{\text{O}_2} / V_{\text{f miscela}} \times 100 = 0.190 \text{ m}^3 / 2.555 \text{ m}^3 = 7.44\%$$

Quanto si deve diluire una soluzione 0.25 M di BaCl₂ affinché si abbia una concentrazione di 20 mg / ml di Ba²⁺?



0.25 moli di BaCl₂ e quindi 0.25 moli di Ba²⁺ in 1 litro di soluzione

$$\begin{aligned} C_i &= \text{massa Ba}^{2+} \text{ (g)} / V_{\text{sol}} \text{ (l)} = n \text{ PM} / V_{\text{sol}} \text{ (l)} \\ &= 0.25 \text{ moli} \times 137.33 \text{ g / moli} / 1 \text{ l} = 34.3 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$C_i V_i = C_f V_f$$

$$20 \text{ mg / ml} = 20 \text{ g / l}$$

$$34.3 \text{ g/l} V_i = 20 \text{ g/l} V_f$$

$$V_f / V_i = 34.3 \text{ g/l} / 20 \text{ g/l} = 1.715$$

Quanti ml di una soluzione al 20% in peso di H_2SO_4 e di densità 1.14 g/ml devo prendere per ottenere 100 ml di una soluzione 0.100 M?

$$M = n / V_{\text{soluz}}(\text{l}) \quad n = M V_{\text{soluz}} = 0.100 \text{ mol/l} \times 0.100 \text{ l} = 0.010 \text{ moli}$$

$$\text{Massa } \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{moli} \times \text{PM } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0.010 \text{ moli} \times 98.00 \text{ g/mole} = 0.9800 \text{ g}$$

$$\% p = \text{Massa } \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Massa soluz} \times 100$$

$$\text{Massa soluz} = \text{Massa } \text{H}_2\text{SO}_4 / \% p \times 100 = 0.9800 \text{ g} / 20 \times 100 = 4.900 \text{ g}$$

$$\text{Densità } \rho = m / V$$

$$V = m / \rho = 4.900 \text{ g} / 1.14 \text{ g/ml} = 4.298 \text{ ml}$$

Ho 15.3 ml di una soluzione al 19.2 % in peso di H_2SO_4 la cui densità è 1.132 g/ml. Si aggiungono 35.0 ml di una soluzione 0.195 M di H_2SO_4 . Effettuo una diluizione ed il volume finale risulta di 100 ml. Qual'è la molarità della soluzione finale?

$$C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_f V_f$$

$$M \text{ soluzione} = V \text{ soluzione} \times \text{densità soluzione} = 15.3 \text{ ml} \times 1.132 \text{ g/ml} = 17.320 \text{ g}$$

$$\text{Massa } \text{H}_2\text{SO}_4 = 17.32 \text{ g} \times 19.2/100 = 3.325 \text{ g}$$

$$\text{Moli } \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Massa } \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PM } \text{H}_2\text{SO}_4 = 3.325 \text{ g} / 98.00 \text{ g/mol} = 0.0339 \text{ moli}$$

$$35.0 \text{ ml} - 0.0350 \text{ l}$$

$$\text{Moli } \text{H}_2\text{SO}_4 = V \text{ soluzione} \times M = 0.0350 \text{ l} \times 0.195 \text{ moli / l} = 0.006825 \text{ moli}$$

$$M \text{ finale} = (0.006825 + 0.0339) / 0.100 = 0.407 \text{ moli / l}$$

Ho una soluzione al 45% in peso di KOH. Quanto KOH solido puro al 90% bisogna aggiungere a 200 g di quella soluzione per ottenere una soluzione al 50% in peso.

X massa di KOH impuro da metterci

$$200 \cdot 45/100 + X \cdot 90/100 = \text{massa soluz} \cdot 50 / 100$$

$$\text{massa soluz} = (\text{massa soluzione iniz} + X)$$

$$200 \cdot 45/100 + X \cdot 90/100 = (\text{massa soluzione iniz} + X) \cdot 50 / 100$$

$$200 \cdot 45/100 + X \cdot 90/100 = (200 + X) \cdot 50 / 100$$

$$X = 25 \text{ g}$$

Si aggiungono 125.5 ml di acqua a 68.2 ml di etanolo (C₂H₅OH) la cui densità è 0.790 g/ml. La soluzione che si ottiene ha una densità di 0.954 g/ml. Calcolare la percentuale in volume, la Molarità e la molalità della soluzione.

$V_1 + V_2 \neq V_f$ i volumi non sono additivi

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 125.5 \text{ g} \quad (\text{densità}_{\text{H}_2\text{O}} 1 \text{ g/ml})$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 68.2 \text{ ml} \cdot 0.790 \text{ g/ml} = 53.9 \text{ g}$$

$$m_{\text{soluz}} = m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 125.5 \text{ g} + 53.9 \text{ g} = 179.4 \text{ g}$$

$$V_{\text{sol}} = m / \text{densità} = 179.4 \text{ (g)} / 0.954 \text{ (g /ml)} = 188.0 \text{ ml}$$

$$\% V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{sol}} \cdot 100 = 125.5 \text{ (ml)} / 188.0 \text{ (ml)} \cdot 100 = 66.7 \%$$

$$\% V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / V_{\text{sol}} \cdot 100 = 68.2 \text{ (ml)} / 188.0 \text{ (ml)} \cdot 100 = 36.3 \%$$

$\Sigma \% V \neq 100$, non ha senso in quanto Volumi non additivi!!!

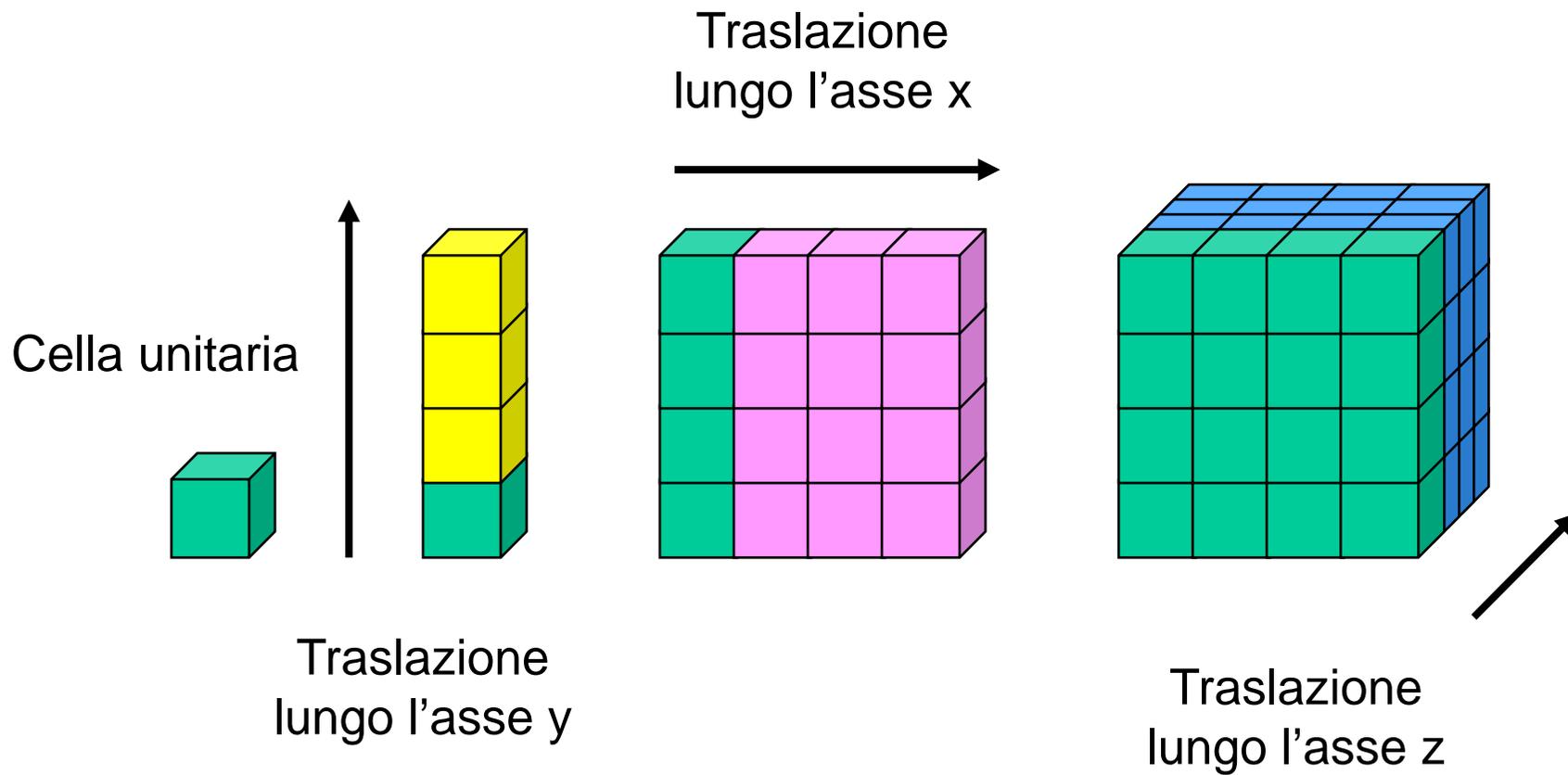
$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / \text{PM}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 53.9 \text{ (g)} / 46.08 \text{ (g/mol)} = 1.17 \text{ moli}$$

$$M = n \text{ (mol)} / V \text{ (l)} = 1.17 \text{ (moli)} / 0.1880 \text{ (l)} = 6.22 \text{ moli / l}$$

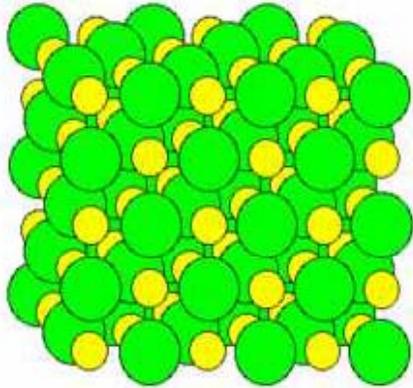
$$m = n \text{ (mol)} / m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (g)} \cdot 1000 = 1.17 \text{ (moli)} / 125.5 \text{ (g)} \cdot 1000 = 9.32 \text{ moli / g}$$

Stato solido

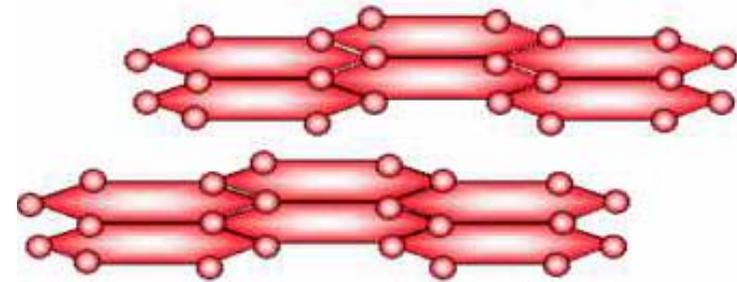
Un solido cristallino può essere costruito a partire da una cella unitaria utilizzando operazioni di traslazione



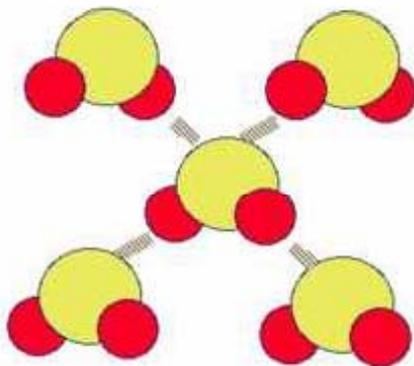
Solidi cristallini



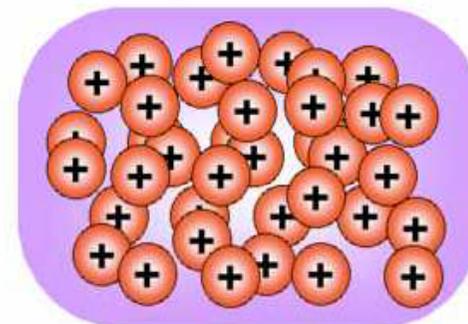
Solidi cristallini ionici: NaCl



Solidi cristallini
covalenti: grafite

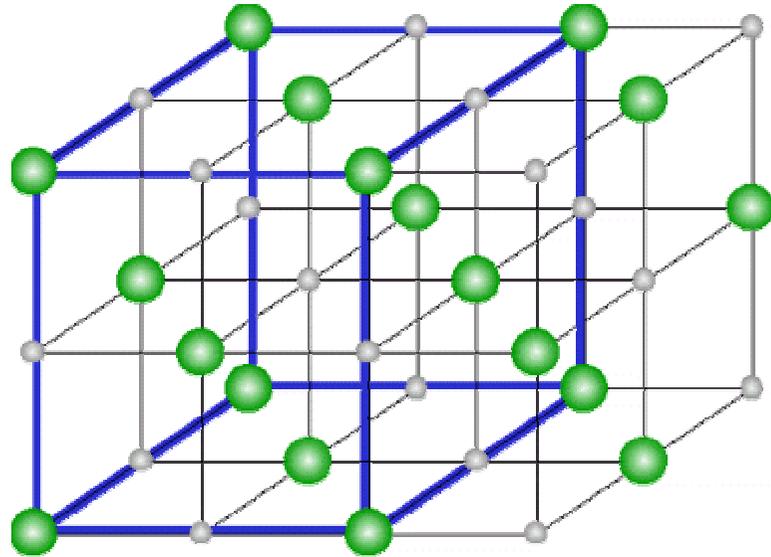


Solidi cristallini
molecolari: ghiaccio

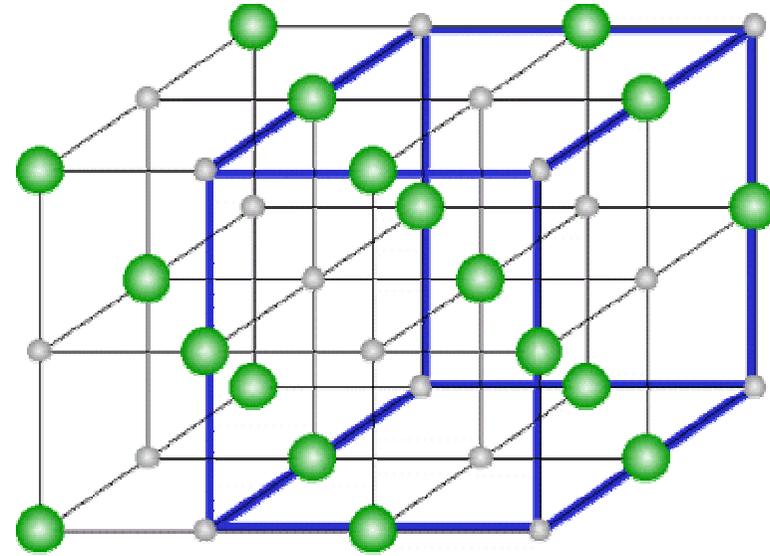


Solidi metallici

Solidi cristallini



Cl FCC



Na FCC

Equilibri di fase

Ricordiamo che una fase è una porzione di materia omogenea in ogni sua parte (cioè le sue proprietà chimiche e fisiche non dipendono dal punto in cui vengono misurate)

Un **liquido**, un **gas** o un **solido** sono delle **fasi**.

Un solido riscaldato fonde e diventa liquido; un liquido riscaldato evapora e diventa gas.

E' possibile **trasformare una fase in un'altra variando la pressione** e/o la **temperatura**. Quando una fase viene trasformata in un'altra si parla di **transizione di fase**. Le principali transizioni di fase sono:

Fusione

Solido \rightleftharpoons liquido

Solidificazione

Evaporazione

Liquido \rightleftharpoons gas/vapore

Condensazione

Sublimazione

Solido \rightleftharpoons gas/vapore

Deposizione

Equilibri di fase

Ogni cambiamento di stato è accompagnato da una variazione nell'energia del sistema:

Ogniqualevolta i cambiamenti coinvolgono la rottura delle forze intermolecolari, sarà necessario fornire energia.

La rottura dei legami intermolecolari porta ad un sistema **meno ordinato**.

Maggiori sono le forze intermolecolari, maggiore è l'energia richiesta per superarle durante il cambiamento di stato

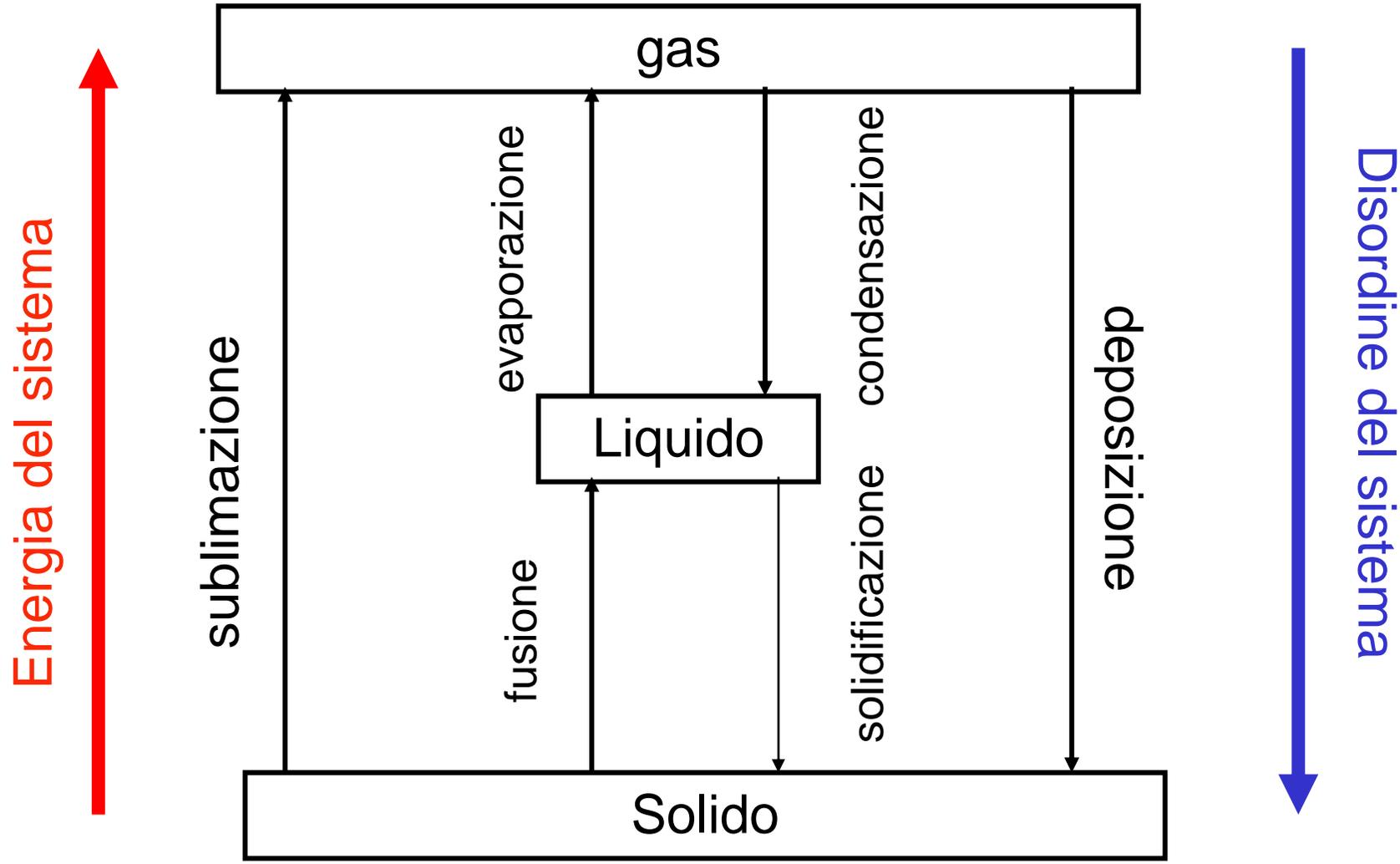
L'entalpia (energia) necessaria a far avvenire il processo di fusione di un solido è chiamata spesso calore di fusione (ΔH_{fus})

L'entalpia (energia) necessaria a far avvenire il processo di evaporazione di un liquido è chiamata spesso calore di evaporazione (ΔH_{vap})

Per il ghiaccio $\Delta H_{fus} = 6.01 \text{ kJ/mol}$; per l'acqua $\Delta H_{vap} = 40.67 \text{ kJ/mol}$

E' richiesta una minor energia per consentire alle molecole di muoversi le une rispetto le altre (fusione) che per separarle completamente (evaporazione).

Equilibri di fase



Equilibrio liquido-vapore

Poniamo dell'acqua in un recipiente chiuso in cui è stato fatto preventivamente il vuoto. Manteniamo il sistema così ottenuto a temperatura costante.

Con un manometro misuriamo come la pressione all'interno del recipiente varia nel tempo: la pressione aumenta dal valore nullo fino ad un valore determinato, e poi rimane costante.

In tali condizioni, il sistema si trova in uno stato di equilibrio termodinamico.

La pressione osservata nel recipiente in condizioni di equilibrio è dovuta ad una parte dell'acqua liquida che è evaporata e viene detta **pressione di vapore**.

La pressione di vapore dipende dalla **temperatura** a cui viene mantenuto il recipiente: maggiore è la temperatura, e maggiore è il valore finale della pressione di vapore.

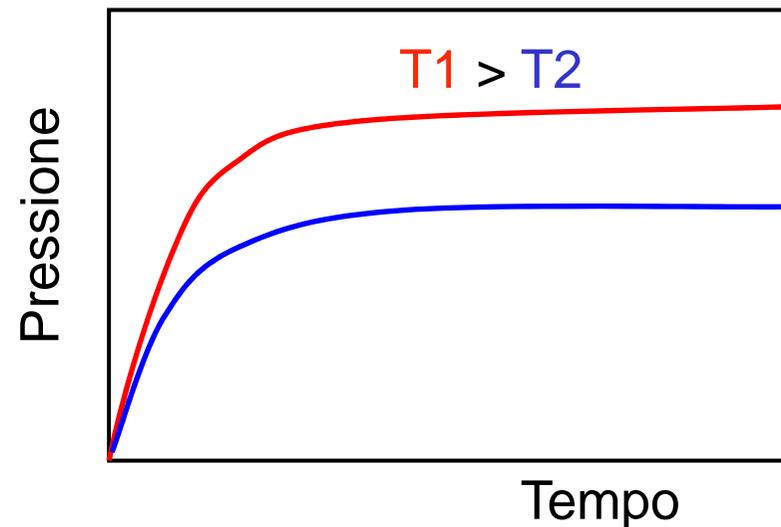
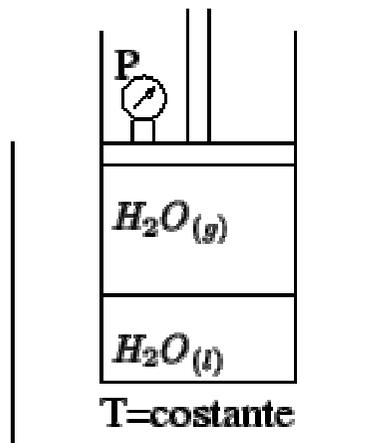
Per ogni valore di temperatura, esiste un corrispondente valore di pressione di vapore all'equilibrio.

Equilibrio liquido-vapore

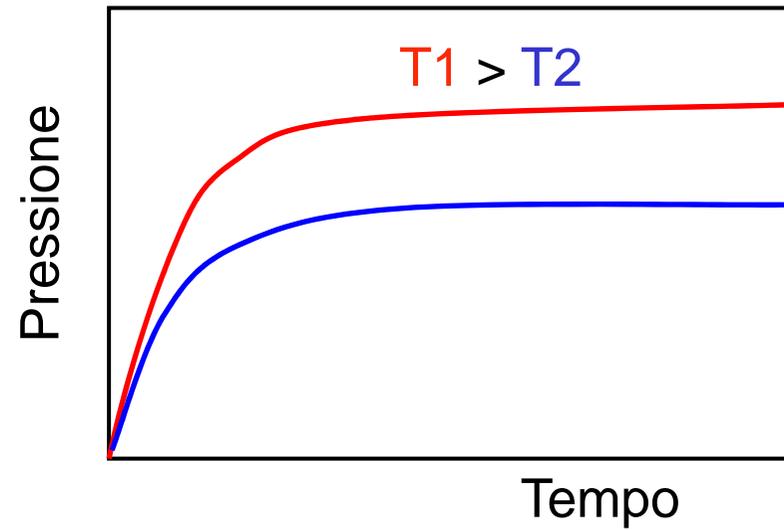
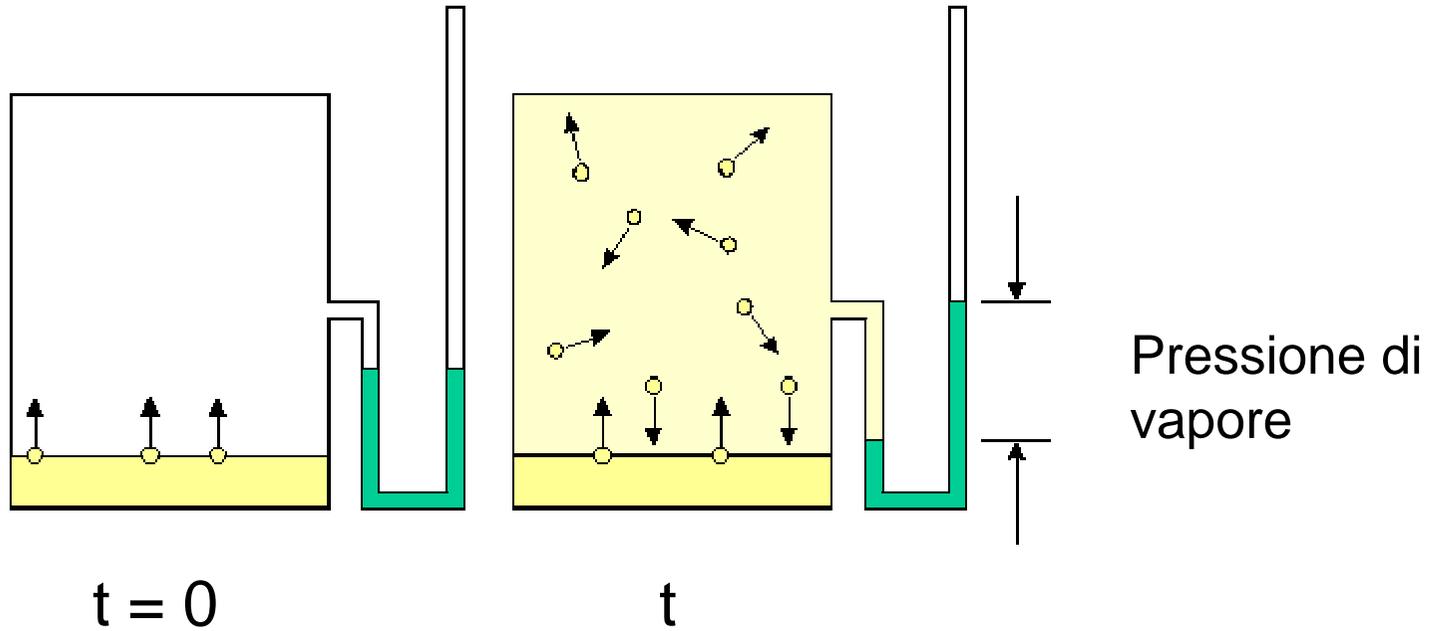
E' interessante analizzare il raggiungimento dello stato di equilibrio di questo sistema a livello molecolare.

Appena abbiamo introdotto l'acqua liquida nel recipiente, tutte le molecole sono nella fase liquida: esse possiedono una certa energia cinetica e si muovono caoticamente, pur restando "legate" le une alle altre dalle interazioni intermolecolari.

E' importante realizzare che le molecole non hanno tutte la stessa energia: le energie molecolari sono distribuite statisticamente attorno ad un valore medio, determinato dalla temperatura a cui l'esperimento viene condotto.



Equilibrio liquido-vapore



Equilibrio liquido-vapore

Per questo motivo, alcune delle molecole alla superficie del liquido hanno energia sufficiente per sfuggire alle forze di attrazione intermolecolari e passare così nella fase vapore.

Il numero di molecole che evaporano per unità di tempo rappresenta la velocità di evaporazione: tale velocità dipende dalla temperatura ed è costante a temperatura costante.

Se il processo di evaporazione fosse l'unico ad avvenire, tutta l'acqua liquida posta nel recipiente evaporerebbe

Tuttavia, le molecole passate in fase vapore possono essere catturate nuovamente dal campo di potenziale delle molecole in fase liquida: la probabilità che ciò avvenga è proporzionale alla concentrazione di molecole nella fase gassosa e quindi alla pressione, dato che $n/V = P/RT$ e $T = \text{cost.}$

Quindi, man mano che l'acqua evapora, la pressione della fase gassosa aumenta e così pure la velocità di condensazione.

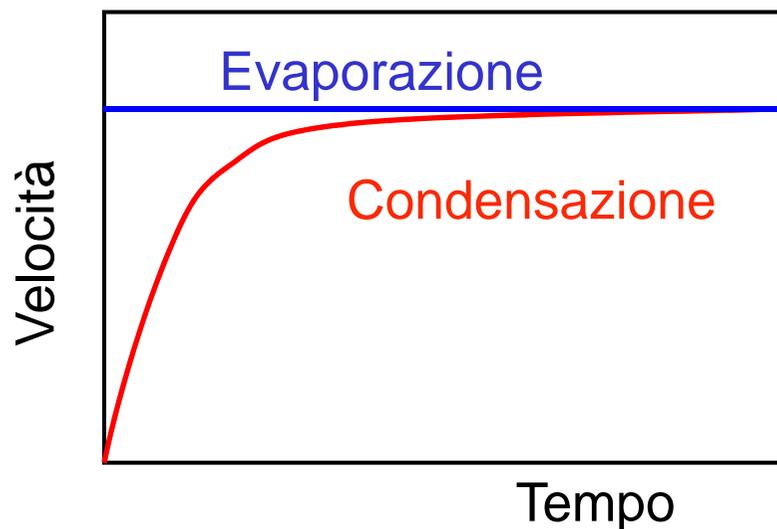
Equilibrio liquido-vapore

Si raggiunge **necessariamente** la situazione in cui la **velocità di condensazione eguaglia quella di evaporazione**.

In tale situazione, nell'unità di tempo, il numero di molecole che evaporano è uguale a quello delle molecole che condensano: ne segue che il numero di molecole in fase gassosa rimane costante nel tempo e quindi la pressione non varia ulteriormente ($P = nRT / V$)

Questo è lo stato di equilibrio che si osserva macroscopicamente.

La descrizione molecolare dell'equilibrio liquido-vapore illustra un concetto fondamentale della chimica: **l'equilibrio dinamico**.



Equilibrio liquido-vapore

Quando un sistema chimico raggiunge l'equilibrio, le trasformazioni non si sono fermate, ma continuano alla stessa velocità in direzioni opposte: nel caso dell'equilibrio liquido-vapore, si osserva che la pressione nel recipiente non varia più col tempo, ma ciò non significa che il passaggio delle molecole dalla fase liquida a quella gassosa e viceversa si è arrestato; invece, evaporazione e condensazione continuano ad avvenire incessantemente, ma **alla medesima velocità**

Perturbazione dell'equilibrio liquido-vapore

La natura dinamica (e non statica) dell'equilibrio chimico fa sì che un sistema chimico all'equilibrio possa reagire ad una **perturbazione** raggiungendo spontaneamente un nuovo stato di equilibrio.

Ad esempio, supponiamo che il recipiente contenente l'acqua liquida in equilibrio col suo vapore sia un cilindro con pistone. Cosa succede se improvvisamente aumentiamo il volume **sollevando il pistone**?

All'equilibrio, la velocità di condensazione era uguale a quella di evaporazione. L'aumento di volume provoca una diminuzione della pressione e della concentrazione nella fase vapore ($n/V = P/RT$). Ciò, a sua volta, provoca una **diminuzione della velocità di condensazione** (mentre la **velocità di evaporazione non varia**, dipendendo solo dalla temperatura).

Il sistema non è più all'equilibrio: nell'unità di tempo, il numero di molecole che condensano è minore di quello delle molecole che evaporano

Perturbazione dell'equilibrio liquido-vapore

In tale situazione si avrà un passaggio netto di molecole dalla fase liquida a quella vapore e la concentrazione nella fase vapore (e la pressione) aumenterà nel tempo.

D'altro canto, l'aumento della concentrazione nella fase vapore provocherà un'accelerazione del processo di condensazione (la cui velocità è proporzionale alla concentrazione nella fase gassosa)

La velocità di condensazione (e la pressione) aumenterà nel tempo finché raggiungerà nuovamente il valore della velocità di evaporazione: a questo punto il sistema è di nuovo all'equilibrio

Perturbazione dell'equilibrio liquido-vapore

In modo perfettamente analogo possiamo descrivere ciò che avviene se, mentre il sistema si trova in condizione di equilibrio, improvvisamente **riduciamo il volume abbassando il pistone**. Questa volta, la diminuzione di volume provoca un improvviso aumento della pressione e della concentrazione nella fase vapore ($n/V = P/RT$). Ciò, a sua volta, provoca un aumento della velocità di condensazione (mentre la velocità di evaporazione resta sempre costante, perché la temperatura è costante). Il sistema non è più all'equilibrio: nell'unità di tempo, il numero di molecole che condensano è maggiore di quello delle molecole che evaporano. In tale situazione si avrà un passaggio netto di molecole dalla fase vapore a quella liquida e la concentrazione nella fase vapore (e la pressione) diminuirà nel tempo. La diminuzione della concentrazione nella fase vapore provocherà un rallentamento del processo di condensazione (la cui velocità è proporzionale alla concentrazione nella fase gassosa). La velocità di condensazione (e la pressione) diminuirà nel tempo finché raggiungerà nuovamente il valore della velocità di evaporazione e a questo punto il sistema è nuovamente all'equilibrio

Perturbazione dell'equilibrio liquido-vapore

La semplice descrizione dell'equilibrio liquido vapore ora vista spiega anche la dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura. Si è visto che la velocità di evaporazione dipende solo dalla temperatura ed è connessa con l'energia cinetica posseduta dalle molecole del liquido: maggiore è la temperatura, maggiore è l'energia cinetica media delle molecole e maggiore sarà il numero di molecole che riescono ad abbandonare la superficie del liquido nell'unità di tempo.

Si è anche visto che l'equilibrio viene raggiunto quando la velocità di condensazione raggiunge il valore di quella di evaporazione.

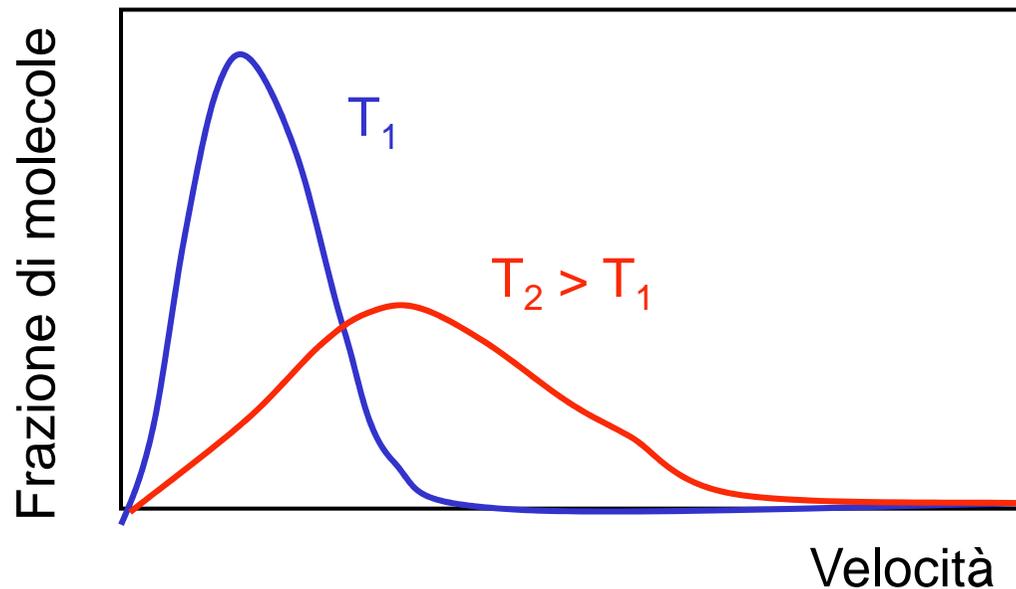
Supponiamo che il sistema si trovi in condizioni di equilibrio a una certa temperatura. Cosa accade se innalziamo improvvisamente la temperatura?

A temperatura più elevata, l'energia cinetica media delle molecole nella fase liquida aumenta e di conseguenza aumenta la frazione di molecole che, nell'unità di tempo, passano nella fase vapore: subito dopo l'innalzamento della temperatura la velocità di evaporazione è quindi maggiore della velocità di condensazione.

Perturbazione dell'equilibrio liquido-vapore

La concentrazione di molecole d'acqua nella fase vapore aumenti (perché, nell'unità di tempo, si ha un passaggio **netto** di molecole dalla fase liquida alla fase vapore)

Un aumento della concentrazione in fase vapore porta necessariamente ad un aumento della velocità di condensazione ($v_{\text{cond}} \propto n/V = P/RT$): la velocità di condensazione (e la pressione) continua ad aumentare fino a che raggiunge il valore (più elevato a causa dell'aumento di temperatura) della velocità di evaporazione. A questo punto il sistema ha raggiunto un nuovo stato di equilibrio e la pressione del vapore è aumentata.



Perturbazione dell'equilibrio liquido-vapore

In modo identico si discute la reazione del sistema in oggetto ad un repentino [abbassamento della temperatura](#).

In questo caso, la velocità di evaporazione diventa improvvisamente minore della velocità di condensazione. Ciò implica che si abbia un passaggio netto di molecole di acqua dalla fase vapore alla fase liquida.

D'altro canto, ciò porta a una diminuzione della concentrazione nella fase vapore e quindi ad una diminuzione della velocità di condensazione: questo processo continua fino a che, **necessariamente**, la velocità di condensazione ridiventa uguale a quella di evaporazione. Il sistema è di nuovo all'equilibrio e la pressione del vapore è diminuita.

Principio di Le Chatelier

La reazione del sistema liquido/vapore ai cambiamenti di volume o temperatura che abbiamo discusso illustra un principio generale che viene detto “**principio di LeChatelier**” o “**principio dell'equilibrio mobile**”: Quando un sistema che si trova in uno stato di equilibrio dinamico viene perturbato, esso raggiunge un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende ad annullare l'effetto della perturbazione.

Il principio di Le Chatelier è utilissimo perché consente di prevedere in modo estremamente semplice la direzione in cui si evolve un sistema chimico inizialmente all'equilibrio in seguito ad una data perturbazione.

Principio di Le Chatelier

Ridiscutiamo l'influenza di un cambiamento di volume o temperatura sul sistema liquido/vapore alla luce del principio di Le Chatelier.

Se perturbiamo il sistema con un aumento di **volume**, ci dobbiamo aspettare che il sistema si evolva cercando di minimizzare tale perturbazione. Il modo che il sistema ha di annullare l'aumento di volume è quello di produrre una certa quantità di vapore per occupare lo spazio addizionale reso disponibile. In effetti abbiamo visto prima che questo è proprio ciò che avviene.

Se la perturbazione è un aumento di **temperatura**, ciò significa che del calore viene trasferito dall'ambiente al sistema. Secondo il principio di Le Chatelier, ci dobbiamo aspettare che il sistema si evolva cercando di consumare il calore introdotto. Ciò può avvenire se una certa quantità di liquido evapora (infatti, il processo di evaporazione è endotermico). Ritroviamo così il risultato precedentemente ottenuto.

Principio di Le Chatelier

Se il sistema all'equilibrio viene perturbato con una repentina **diminuzione di volume**, il principio di Le Chatelier prevede il raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio attraverso un processo che minimizzi la perturbazione. Il modo di vanificare la diminuzione di volume è quello di condensare una parte del vapore “per ridurre l'affollamento causato dallo spazio ridotto”: ciò è in accordo con le conclusioni a cui eravamo precedentemente arrivati.

Se, infine, la perturbazione consiste in una **diminuzione di temperatura**, ciò significa che del calore viene trasferito dal sistema all'ambiente circostante. Il principio di Le Chatelier prevede che il sistema tenderà a produrre del calore per contrastare la perdita dovuta alla perturbazione. In accordo con le precedenti considerazioni, si prevede la condensazione di una certa quantità di vapore (la condensazione è un processo esotermico).

Diagrammi di fase

Riconsideriamo l'esperimento dell'equilibrio liquido vapore. Abbiamo visto che, per ogni temperatura del bagno termostatico, si raggiunge una (e una soltanto) determinata pressione di equilibrio. Possiamo allora eseguire una serie di misure della pressione di equilibrio corrispondente a temperature via via minori a partire, ad esempio, dalla temperatura ambiente. Riportando le coppie di valori P e T così ottenuti in un grafico otterremo un ramo di curva che rappresenta il luogo dei punti in cui **acqua liquida e acqua vapore** coesistono in equilibrio.

Continuando a diminuire la temperatura del termostato, si arriverà al punto in cui l'acqua appena introdotta ghiaccia. Anche in questo caso, tuttavia, parte dell'acqua **solida evaporerà** per occupare il volume vuoto a disposizione generando una pressione di equilibrio con un meccanismo perfettamente analogo a quello che abbiamo discusso per l'equilibrio liquido vapore.

Diagrammi di fase

Continuando ad eseguire misure a temperatura sempre più bassa, possiamo tracciare sul diagramma P-T un secondo ramo di curva che rappresenta il luogo dei punti in cui acqua solida e acqua vapore coesistono in equilibrio.

Chiaramente questo secondo ramo di curva si ottiene come continuazione del primo (semplicemente, a un certo punto, l'acqua introdotta nel recipiente non resta più liquida, ma diventa ghiaccio): ne segue che, nel corso della diminuzione di temperatura, dobbiamo essere passati per una coppia di valori (P_T , T_T) in cui si ha coesistenza di acqua liquida, solida e gassosa in condizioni di equilibrio. Tale punto nel piano P, T viene detto **punto triplo**.

Immaginiamo ora di portare la temperatura del termostato al valore del punto triplo (T_T): sul fondo del cilindro si troverà dell'acqua liquida e del ghiaccio, mentre il resto del recipiente sarà occupato da acqua gassosa alla pressione P_T .

Diagrammi di fase

Se in tali condizioni aumentiamo di poco la pressione sul pistone, il volume a disposizione dell'acqua gassosa diminuirà facendo aumentare la pressione dell'acqua gassosa fino al valore della pressione esterna. Se non succedesse nient'altro, il sistema avrebbe raggiunto un nuovo equilibrio. Tuttavia, abbiamo visto prima che un aumento di pressione della fase gassosa provoca un aumento della velocità di condensazione: ne segue che la pressione dell'acqua gassosa all'interno del cilindro non resta al valore aumentato, ma tenderà a diminuire poiché si avrà un passaggio netto di acqua dalla fase gassosa a quelle condensate (**liquida e solida**).

Siccome la pressione esterna rimane sempre costante al valore di poco superiore a P_T , si conclude che **tutta** l'acqua gassosa condenserà. A questo punto la pressione esterna sarà bilanciata dalla pressione esercitata dalle fasi condensate (liquida e solida) e tutta l'acqua gassosa sarà scomparsa.

Diagrammi di fase

Se ora aumentiamo ancora la pressione, osserveremo che tutto il ghiaccio si scioglierà e rimarrà solo acqua liquida. Per far ricomparire ghiaccio in equilibrio con acqua liquida a questa pressione maggiore dobbiamo diminuire la temperatura rispetto a T_T .

Continuiamo ad aumentare la pressione e, per ogni valore di P , determiniamo il corrispondente valore di temperatura per cui acqua liquida e ghiaccio coesistono in equilibrio (acqua gassosa non ce n'è più perché il pistone è ormai arrivato a contatto delle fasi condensate!): in questo modo possiamo tracciare sul diagramma P - T un terzo ramo di curva che parte dal punto triplo e che rappresenta il luogo dei punti in cui si ha equilibrio fra acqua liquida e acqua solida.

I tre rami di curva sul piano P - T ottenuti in questo esperimento costituiscono quello che si chiama un **diagramma di fase**, cioè, per quanto visto, un diagramma che mostra le coppie di valori di pressione e temperatura per cui si ha equilibrio fra le diverse fasi in cui può esistere una sostanza.

Diagrammi di fase

(Nel caso più semplice) il diagramma di fase divide il piano P-T in tre zone, delimitate dai tre rami di curva discussi: ciascun ramo rappresenta il luogo dei punti di equilibrio fra due fasi mentre in ciascuna regione del piano P-T, la temperatura e la pressione sono tali per cui solo una fase (solida, liquida o gassosa) può esistere in condizioni di equilibrio. La temperatura a cui si ha **equilibrio solido-liquido** alla pressione di **1 atm** viene detta **temperatura normale di congelamento**; analogamente, la temperatura a cui si ha **equilibrio liquido-vapore** alla pressione di **1 atm** viene detta **temperatura normale di ebollizione**. In generale, l'ebollizione è una transizione dalla fase liquida a quella vapore quando la pressione di vapore del liquido è uguale o maggiore della pressione esterna. Mentre nell'evaporazione solo le molecole della superficie del liquido passano in fase vapore, nell'ebollizione, tutte le molecole del liquido (anche quelle che si trovano al di sotto della superficie) passano in fase vapore: ciò si manifesta con la formazione di bolle di vapore nella massa del liquido. La formazione delle bolle è dovuta proprio al fatto che la pressione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna: infatti, affinché una bolla possa formarsi e crescere, bisogna che la pressione del vapore al suo interno sia uguale alla pressione esterna, che è uguale a quella atmosferica (più il piccolo contributo dovuto al peso del liquido soprastante).

Diagrammi di fase

Il ramo di curva relativo all'equilibrio liquido-vapore non si estende all'infinito verso le alte temperature. Ad una certa temperatura, detta **temperatura critica**, si arresta bruscamente. La pressione corrispondente è detta **pressione critica**.

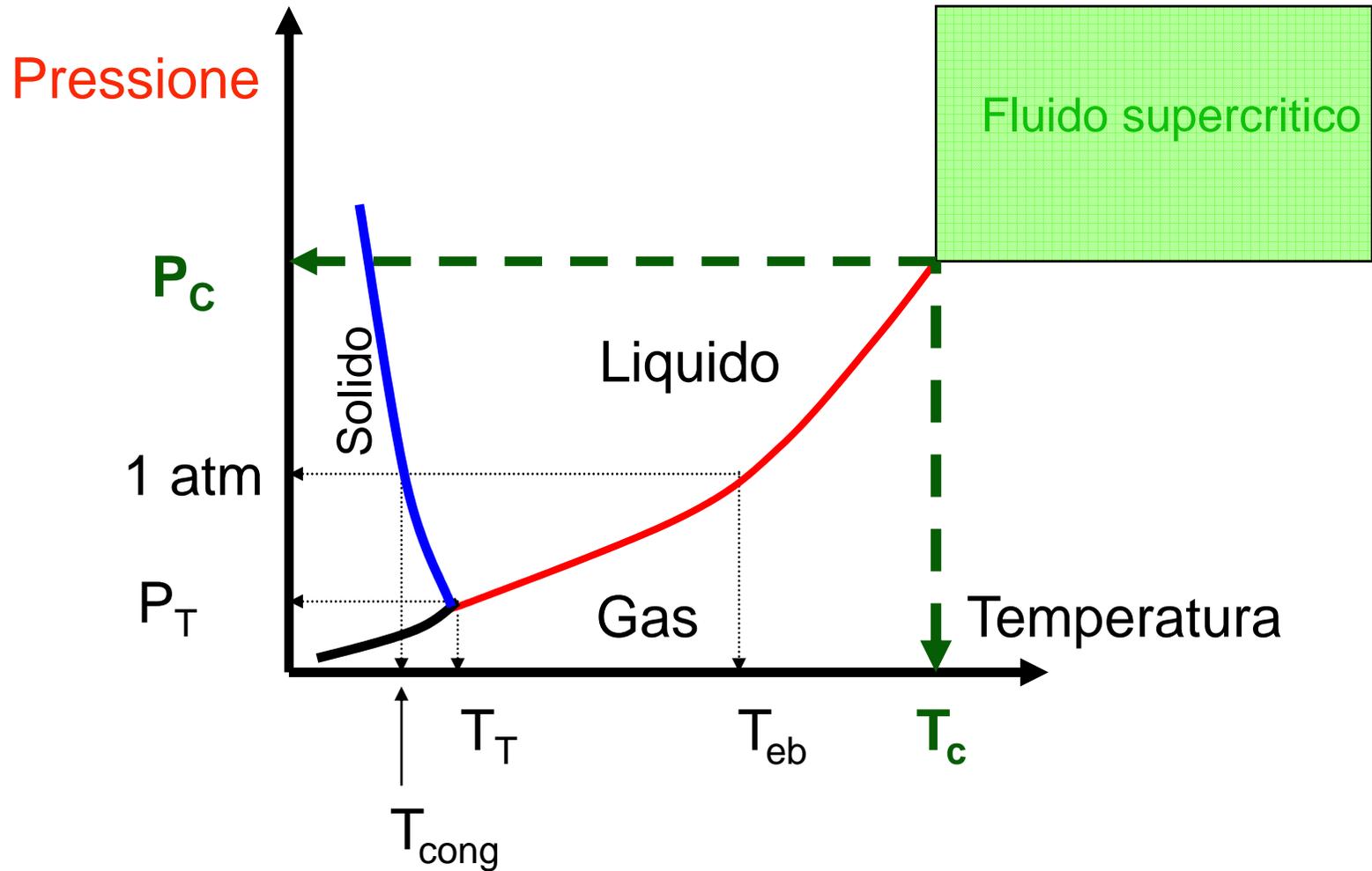
Per temperature maggiori della temperatura critica, l'energia cinetica delle molecole è talmente elevata che non esiste più un confine netto fra gas e liquido: comprimendo un gas ad una temperatura maggiore del valore critico, non si riesce ad ottenere una fase liquida. Il comportamento in queste condizioni è diverso sia da quello della fase gassosa che da quello della fase liquida e in effetti ci si trova di fronte ad una nuova fase, che viene genericamente definita come **fluido supercritico**.

Diagrammi di fase

Nella maggior parte dei composti, la curva solido-liquido ha una pendenza **positiva**. Tale pendenza è razionalizzabile sulla base del fatto che, per la maggior parte dei composti, la fase solida ha una densità maggiore di quella liquida. Infatti, se il sistema si trova su un punto della curva di equilibrio solido-liquido e la pressione viene aumentata a temperatura costante, una delle due fasi scompare trasformandosi nell'altra. Sulla base del principio di Le Chatelier, si deduce facilmente che l'aumento di pressione provocherà la scomparsa della fase che, a parità di massa, occupa il maggior volume, cioè la fase meno densa. Quindi, nella maggior parte dei casi, sarà la fase liquida a scomparire e ciò spiega la pendenza positiva della curva.

L'acqua costituisce un'eccezione a questo comportamento, presentando una curva di equilibrio solido-liquido con pendenza negativa: cioè il ghiaccio fonde per compressione. Ciò si spiega con il legame idrogeno, che nell'acqua è particolarmente forte ed importante. A causa delle forti interazioni idrogeno, la struttura del ghiaccio è molto aperta (cioè nel ghiaccio sono presenti molti "vuoti") e ciò fa sì che la densità del ghiaccio sia minore di quella dell'acqua liquida.

Diagrammi di fase: H_2O



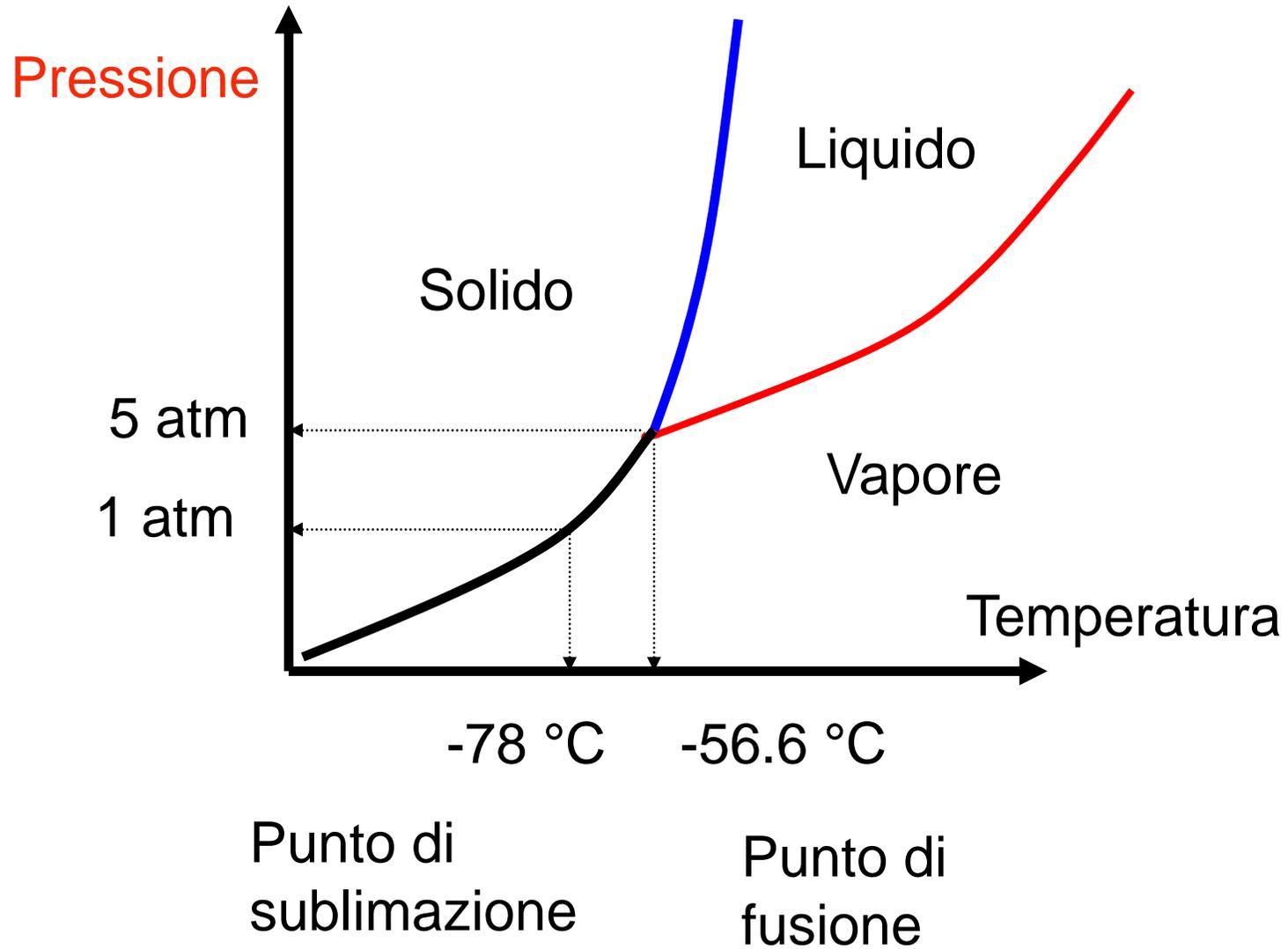
$P_T = 4.58\text{ torr}$

$T_T = 0.098\text{ }^\circ\text{C}$

$T_{eb} = 100\text{ }^\circ\text{C}$

$T_{cong} = 0\text{ }^\circ\text{C}$

Diagrammi di fase: CO_2



Phase diagram for pure CO₂

