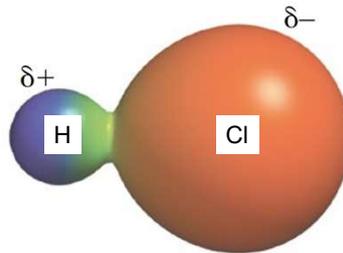


Polarità delle molecole

Abbiamo visto come un legame covalente può essere polare, qualora si forma tra due atomi con diversa elettronegatività.

momento dipolare μ : $\mu = \delta \cdot l$



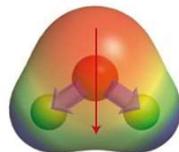
Questo vale per molecole biatomiche eteronucleari.

Cosa succede per molecole più complesse?

Polarità delle molecole

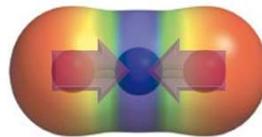
Una **molecola polare** è una molecola caratterizzata da un **momento di dipolo risultante non nullo**.

Per valutare la presenza di un momento di dipolo risultante non nullo bisogna sommare vettorialmente tutti i momenti di dipolo dei singoli legami covalenti polari e verificare che il momento risultante sia non nullo. La polarità di una molecola è fortemente dipendente dalla sua forma, la quale deve essere predetta attraverso la teoria VSEPR.



27 Acqua, H_2O

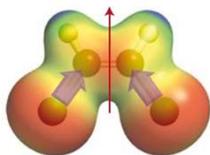
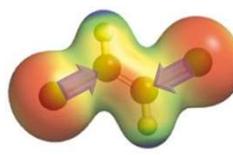
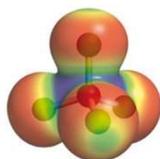
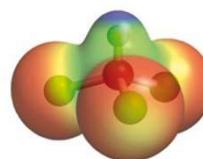
Molecola **POLARE**



26 Diossido di carbonio, CO_2

Molecola **NON POLARE**
ma con legami covalenti polari

Polarità delle molecole

28 *cis*-Dicloroetene, $C_2H_2Cl_2$ Molecola **POLARE**29 *trans*-Dicloroetene, $C_2H_2Cl_2$ Molecola **NON POLARE**
ma con legami covalenti polari30 Tetraclorometano, CCl_4 Molecola **NON POLARE**
ma con legami covalenti polari31 Triclorometano, $CHCl_3$ Molecola **POLARE**

Polarità delle molecole

Tabella 2E.1
Momenti di dipolo di alcune molecole

Molecola	Momento di dipolo/D	Molecola	Momento di dipolo/ D
HF	1,91	PH ₃	0,58
HCl	1,08	AsH ₃	0,20
HBr	0,80	SbH ₃	0,12
HI	0,42	O ₃	0,53
CO	0,12	CO ₂	0
ClF	0,88	BF ₃	0
NaCl*	9,00	CH ₄	0
CsCl*	10,42	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	1,90
H ₂ O	1,85	<i>trans</i> -CHCl=CHCl	0
NH ₃	1,47		

*Per coppie di ioni in fase gassosa, non per il solido ionico.

La polarità delle molecole ha un forte effetto sulle loro proprietà fisiche:

Molecola	mp (°C)	bp (°C)
<i>cis</i> -CHCl=CHCl	- 81 °C	60.3 °C
<i>trans</i> - <i>cis</i> -CHCl=CHCl	- 81 °C	47.5 °C

Polarità delle molecole

Prevedere la polarità o meno delle seguenti molecole:



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

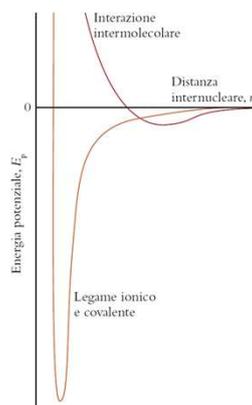


Figura 3F.1 La dipendenza dalla distanza dell'energia potenziale dell'interazione tra atomi o ioni che dà origine a un legame (linea arancione inferiore) e dell'interazione che non dà origine a un legame (linea rossa superiore). Si noti la profonda buca di energia potenziale indice della formazione del legame. L'avvallamento nella linea superiore indica che, anche quando gli atomi e le molecole non formano un legame, le forze attrattive comportano una diminuzione dell'energia delle particelle.

Forze intermolecolari

Tabella 3F.1

Interazioni tra ioni e tra molecole*

Tipo di interazione	Dipendenza di E_p	Energia tipica ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Specie interagenti
Ione-ione	$- z ^2/r$	250	Solo ioni
Ione-dipolo	$- z \mu/r^2$	15	Ioni e molecole polari
Dipolo-dipolo	$-\mu_1\mu_2/r^3$	2	Molecole polari ferme
	$-\mu_1\mu_2/r^6$	0,3	Molecole polari rotanti
Dipolo-dipolo indotto	$-\mu_1^2\alpha_2/r^6$	2	Almeno una molecola deve essere polare
London (dispersione) [†]	$-\alpha_1\alpha_2/r^6$	2	Tutti i tipi di molecole e ioni
Legame a idrogeno [‡]		20	Molecole contenenti un legame N—H, O—H, F—H

* La forza totale sperimentata da una specie è la somma delle forze alle quali essa può trovarsi soggetta. Nell'espressione, r è la distanza tra i centri delle particelle interagenti, z è il numero di cariche di uno ione, μ è il momento di dipolo elettrico, e α è la polarizzabilità.

[†] Nota anche come interazione dipolo indotto-dipolo indotto. Le interazioni che sono proporzionali a $1/r^6$ sono note nel loro insieme come interazioni di van der Waals.

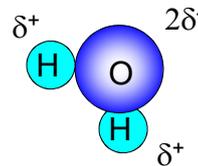
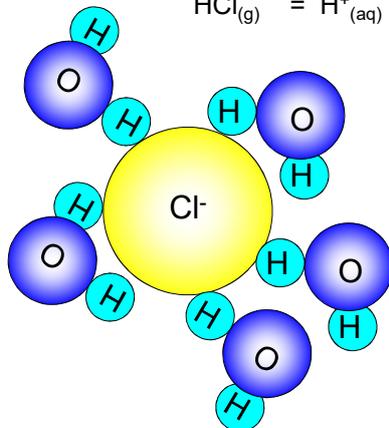
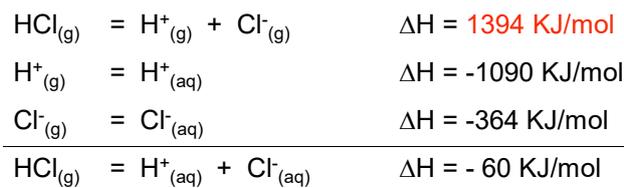
[‡] Il legame a idrogeno dovrebbe essere considerato un'interazione da contatto.

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.

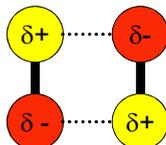
Il processo di idratazione di uno ione è generalmente esotermico: ciò significa che l'idratazione favorisce energeticamente un processo di dissociazione elettrolitica. Ad esempio, la rottura del legame H-Cl nel cloruro di idrogeno è un processo endotermico, che richiede un'energia di circa 1394 KJ/mol. 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.

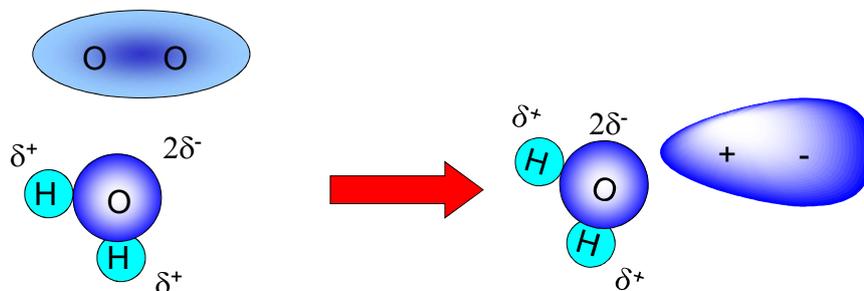
Le interazioni dipolo-dipolo indotto sono generalmente **più deboli di quelle dipolo-dipolo**, tuttavia, ad esempio, è grazie ad esse che molti **gas** apolari (come N_2 , O_2 , CO_2) mostrano una discreta **solubilità in acqua**.

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**.

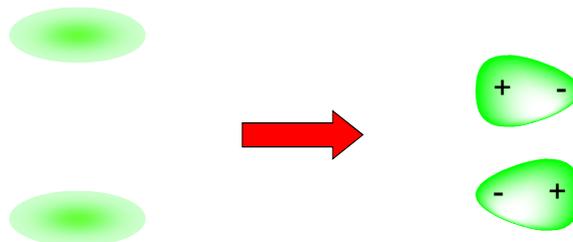
Le forze di dispersione sono particolarmente importanti nei composti apolari. Grazie al loro contributo, ad esempio, lo **iodio** è un solido a temperatura ambiente.

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_2	gas	↓ Dimensioni e polarizzabilità	↓ Forze di London
Br_2	liquido		
I_2	solido		

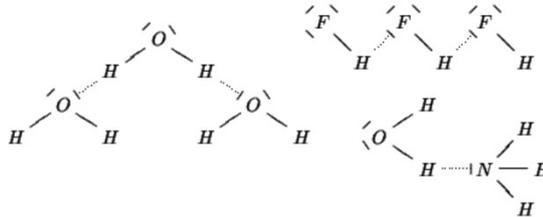


Legame idrogeno

È 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.

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 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 $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ e HX con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

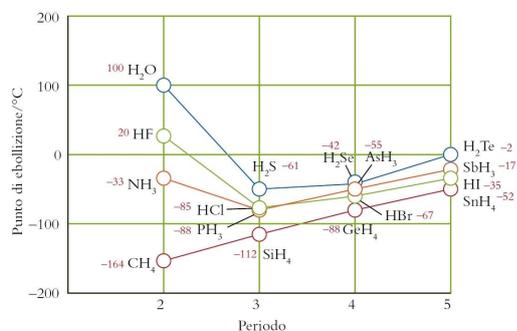
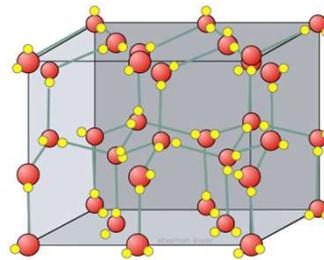
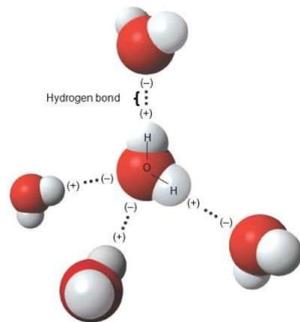


Figura 3F.10 Il punto di ebollizione della maggior parte degli idruri molecolari degli elementi del blocco *p* manifesta un aumento regolare con la massa molare nell'ambito di ciascun gruppo. Tuttavia tre composti (ammoniaca, acqua e fluoruro di idrogeno) si collocano sorprendentemente al di fuori di questo andamento.

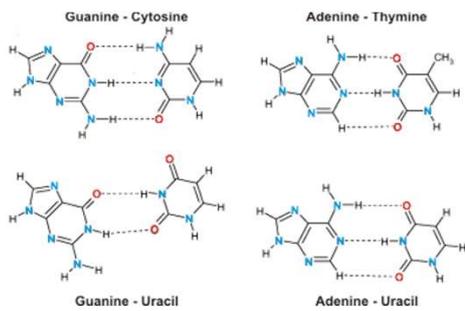
Legame idrogeno

**My name is Bond,
Hydrogen Bond**
Spies in Disguise
(Spie sotto copertura – 2019)

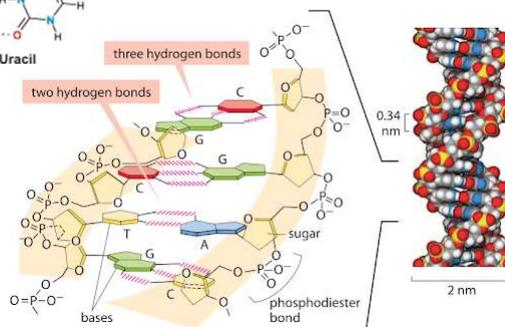


Crystal structure of ice

Legame idrogeno



DNA structure



Stati di aggregazione della materia

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.

Stati di aggregazione della materia

- **solido**: fase caratterizzata da volume e forma propri
- **liquido**: fase caratterizzata da volume proprio, ma non da forma propria (assume la forma del contenitore)
- **gas**: fase priva di volume e forma propri

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

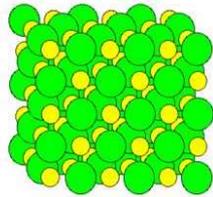
Molecolari – metallici

Esempi di solidi cristallini includono i diamanti e il quarzo cristallino

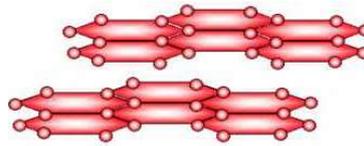
I **solidi amorfi** non sono caratterizzati da una struttura ordinata delle particelle del solido. Non presentano facce, angoli e forme ben definite. Spesso sono costituiti da miscele di molecole non ben impaccate tra loro, o che presentano un'elevata flessibilità nell'impaccamento.

Esempi di solidi amorfi includono il vetro e la gomma

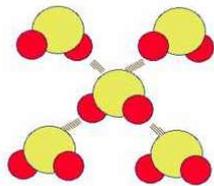
Solidi cristallini



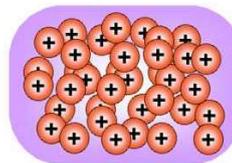
Solidi cristallini ionici: NaCl



Solidi cristallini covalenti: grafite



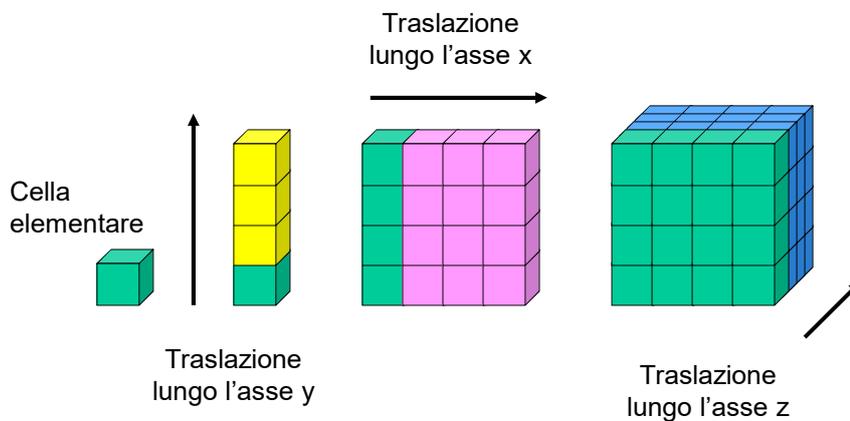
Solidi cristallini molecolari: ghiaccio



Solidi metallici

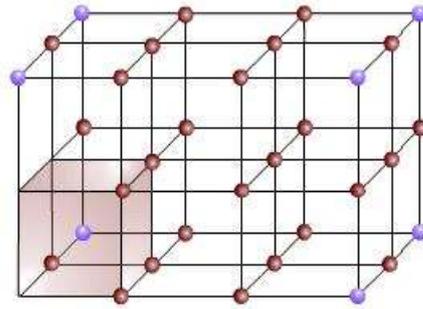
Solidi cristallini

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

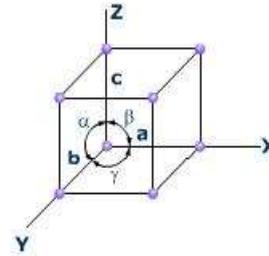


Solidi cristallini

In generale, una cella elementare può essere definita come il più piccolo volume di un solido a partire dal quale tutto il cristallo può essere costruito tramite la ripetizione per traslazione in 3D .



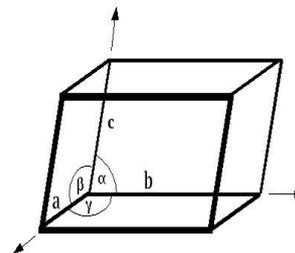
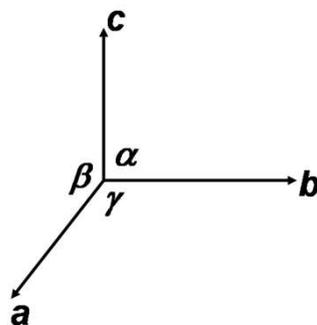
Representation of space lattice and unit cell



Representation of dimensions of a unit cell

Solidi cristallini

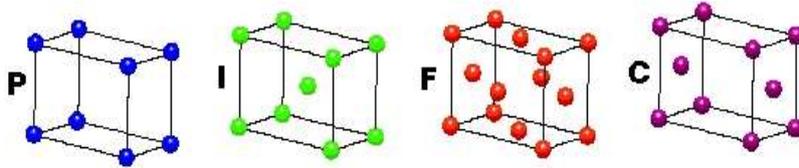
In 3D, la cella elementare è un parallelepipedo caratterizzato da 3 vettori base \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} che partono da uno stesso vertice e dagli angoli α , β , e γ , formati tra i vettori (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{c}, \mathbf{a}) e (\mathbf{a}, \mathbf{b}) come mostrato in figura.



Lattice parameters
 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$
 α, β, γ

Solidi cristallini

Tipi di celle elementari



P	Simple
I	Body-centred
F	Face-centred
C	Base(side)-centred

Solidi cristallini

RETICOLO CRISTALLINO

Un reticolo è definito come una ripetizione ordinata di punti.

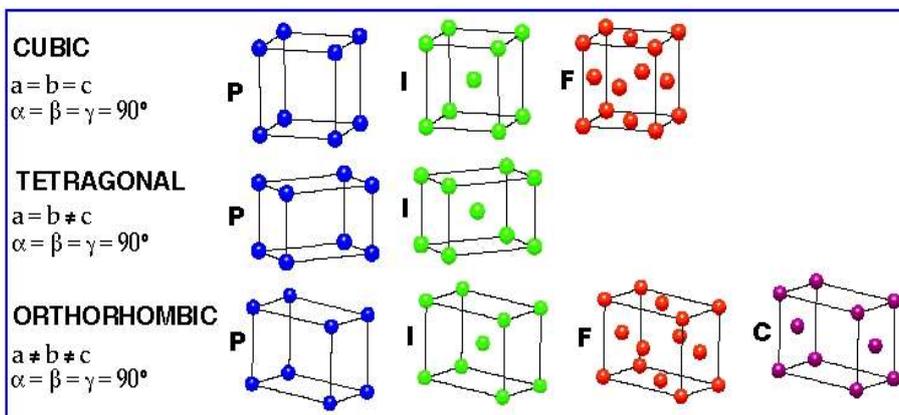
Va osservato che nella definizione di reticolo non vengono considerati atomi o altro elemento fisico, ma solamente punti nello spazio. Un reticolo fornisce solamente una «ricetta» che determina come le unità atomiche o molecolari vengono ripetute nello spazio per formare la struttura cristallina.

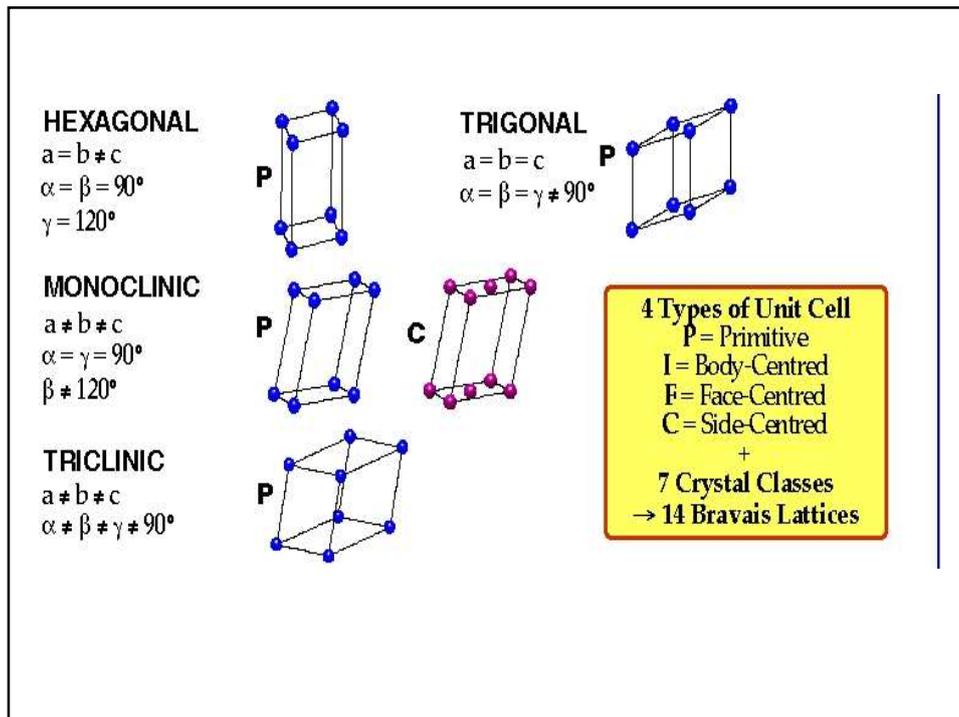
Sono state individuate 7 classi di reticoli cristallini, che differiscono per la simmetria e l'orientazione nello spazio dei vettori base. La combinazione tra le 7 classi di reticoli e i tipi di celle elementari hanno portato all'individuazione di 14 reticoli fondamentali, detti reticoli di Bravais.

No.	Crystal class	Intercepts on Axes	Angles between Axes	Bravais space lattice
1	Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, body-centred, face-centred
2	Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, body-centred
3	Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, body-centred, face-centred, Base(side)-centred
4	Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple
5	Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple
6	Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple, base-centred
7	Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple

The 14 possible BRAVAIS LATTICES

{note that spheres in this picture represent lattice points, not atoms!}





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:

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

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:

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

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

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

I gas ideali

I gas ideali sono quei gas che hanno le seguenti caratteristiche:

- le particelle che costituiscono il gas, che possono essere trattate come delle sferette rigide, hanno tutte ugual massa e hanno un volume proprio (covolume) trascurabile rispetto a quello occupato dall'intero gas
- le particelle interagiscono tra loro solo attraverso urti elastici (dove viene conservata l'energia cinetica totale), ovvero si possono ritenere trascurabili le forze di coesione e qualunque tipo di energia delle particelle diversa dall'energia cinetica.

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 una gas è sufficiente specificare tre sole di esse.

I gas ideali

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 è:

$$PV = nRT$$

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.

$$R = 0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

I gas ideali

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:

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= n_1 R T_1 \\ P_2 V_2 &= n_2 R T_2 \\ \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} &= \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} \end{aligned}$$

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:

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

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 disponibile per il gas è in realtà minore del volume geometrico effettivamente disponibile, perché parte di esso 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:

$$\left[P + a \frac{n^2}{V^2} \right] \cdot [V - nb] = nRT$$

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 $a(n/V)^2$, dove a 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.

Tabella 3E.1

I parametri di van der Waals*

Gas	$a/(\text{bar}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	Gas	$a/(\text{bar}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$
Gas nobili			Gas e vapori organici polari		
elio	0,0346	$2,38 \times 10^{-2}$	ammoniaca	4,225	$3,71 \times 10^{-2}$
neon	0,208	$1,67 \times 10^{-2}$	acqua	5,537	$3,05 \times 10^{-2}$
argon	1,355	$3,20 \times 10^{-2}$	monossido di carbonio	1,472	$3,95 \times 10^{-2}$
cripton	5,193	$1,06 \times 10^{-2}$	solfuro di idrogeno	4,544	$4,34 \times 10^{-2}$
xenon	4,192	$5,16 \times 10^{-2}$	Gas e vapori organici apolari		
Alogeni			metano	2,303	$4,31 \times 10^{-2}$
fluoro	1,171	$2,90 \times 10^{-2}$	etano	5,507	$6,51 \times 10^{-2}$
cloro	6,343	$5,42 \times 10^{-2}$	propano	9,39	$9,05 \times 10^{-2}$
bromo	9,75	$5,91 \times 10^{-2}$	benzene	18,57	$11,93 \times 10^{-2}$
Gas inorganici apolari					
idrogeno	0,2452	$2,65 \times 10^{-2}$			
ossigeno	1,382	$3,19 \times 10^{-2}$			
diossido di carbonio	3,658	$4,29 \times 10^{-2}$			

* All'interno di ciascuna categoria le sostanze sono ordinate secondo la massa molare crescente.