

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**.

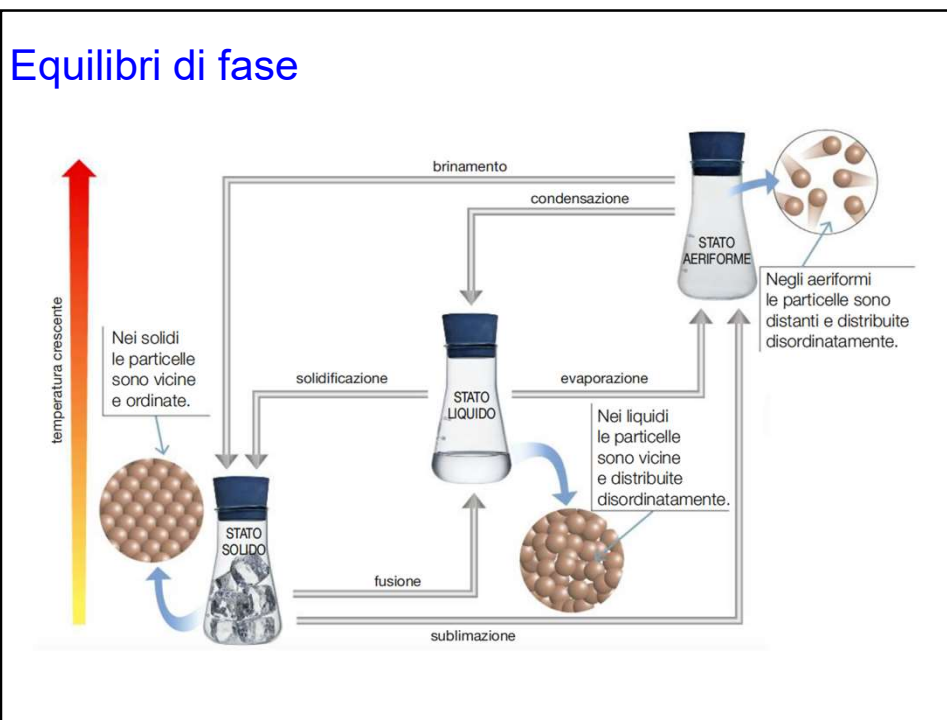
Maggiori sono le forze intermolecolari, maggiore è l'energia richiesta per superarle durante il cambiamento di stato

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

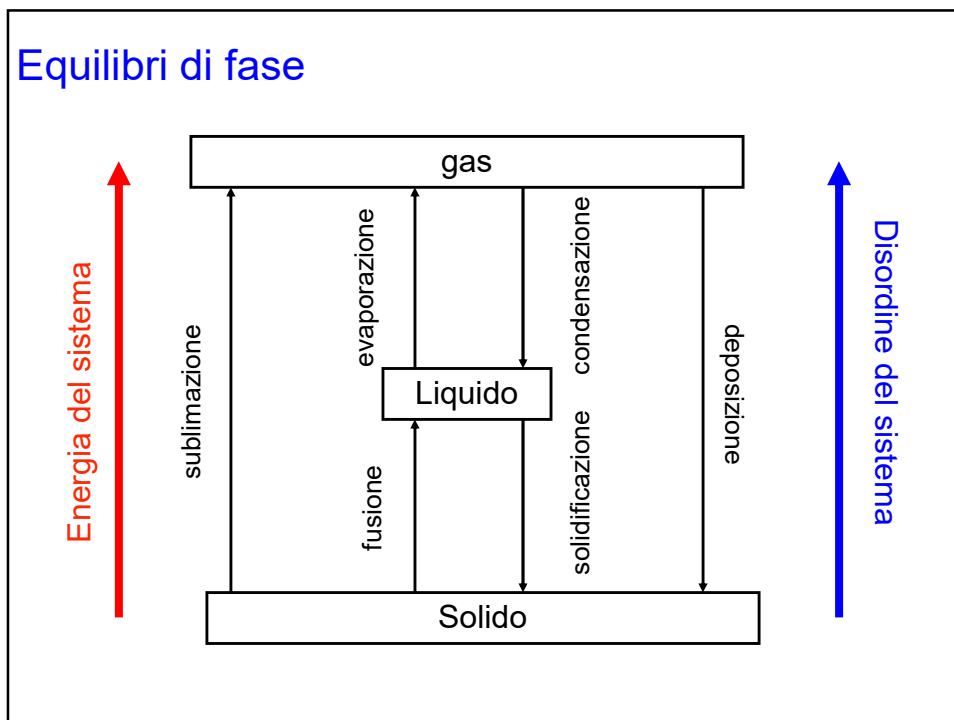
L'entalpia (energia) necessaria a far avvenire il processo di evaporazione di un liquido è chiamata spesso calore di evaporazione (ΔH_{vap})

Per il ghiaccio $\Delta H_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$; per l'acqua $\Delta H_{\text{vap}} = 40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$

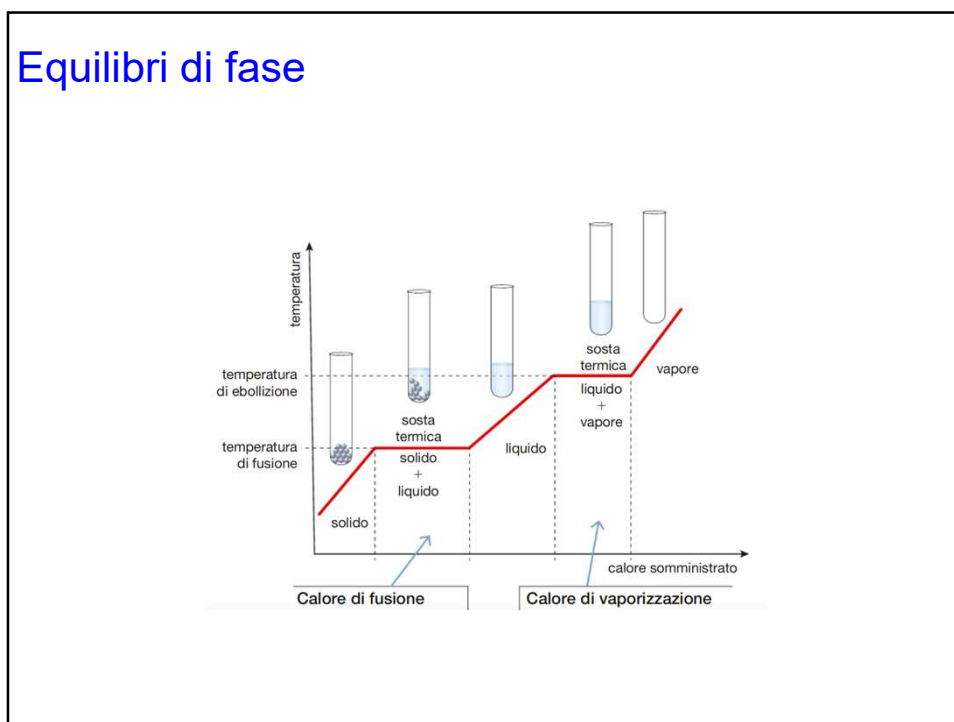
È richiesta una minor energia per consentire alle molecole di muoversi le une rispetto le altre (fusione) che per separarle completamente (evaporazione).



Equilibri di fase



Equilibri di fase



Equilibri di fase

Come conseguenza, i valori delle variazioni delle funzioni di stato per i composti quando non si trovano nei loro stati fondamentali devono tener conto del necessario passaggio di stato:

$$\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(g)} = \Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta H_{\text{vap}}$$

Quando due fasi sono in equilibrio tra loro, $\Delta G = 0$

Quindi, ΔH , ΔS e T del passaggio di stato sono legate tra loro.

Esempio:

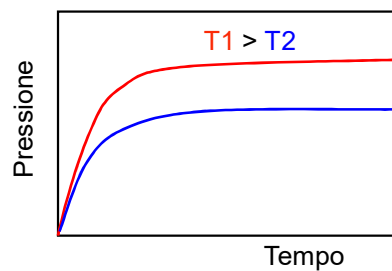
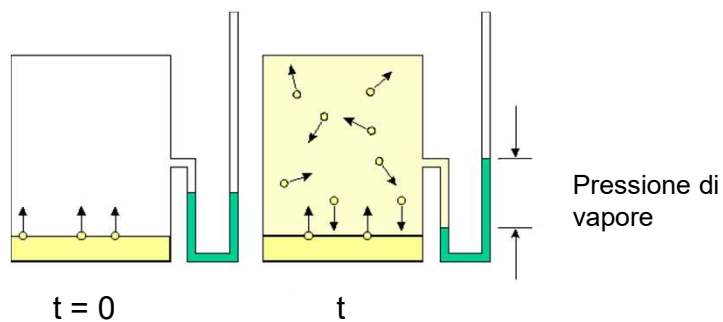
Calcolare la temperatura di fusione del mercurio, sapendo che

$$\Delta H_f = 2.295 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e } \Delta S_f = 9.794 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

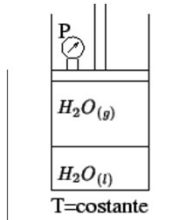
$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f = 0$$

$$T = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} = \frac{2.295 * 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{9.794 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 234.2 \text{ K}$$

Equilibrio liquido-vapore



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.

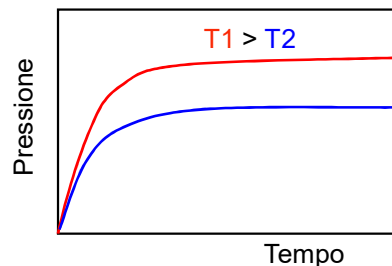
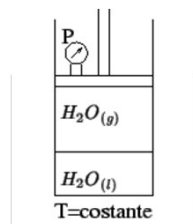
Per ogni valore di temperatura, esiste un corrispondente valore di pressione di vapore all'equilibrio.

Equilibrio liquido-vapore

È 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.

È 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

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.

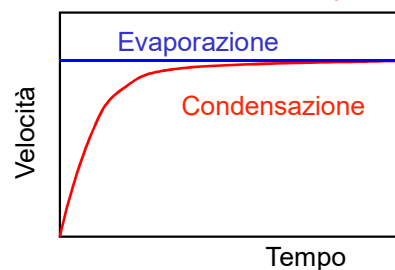
Equilibrio liquido-vapore

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.

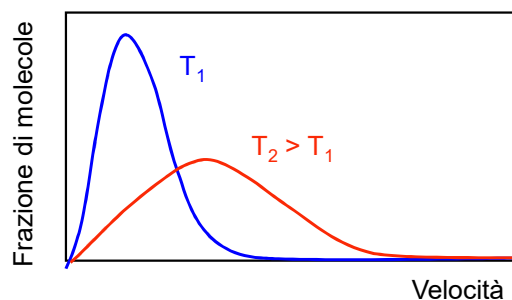
Supponiamo che il sistema si trovi in condizioni di equilibrio a una certa temperatura. Cosa accade se innalziamo improvvisamente la temperatura?

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.

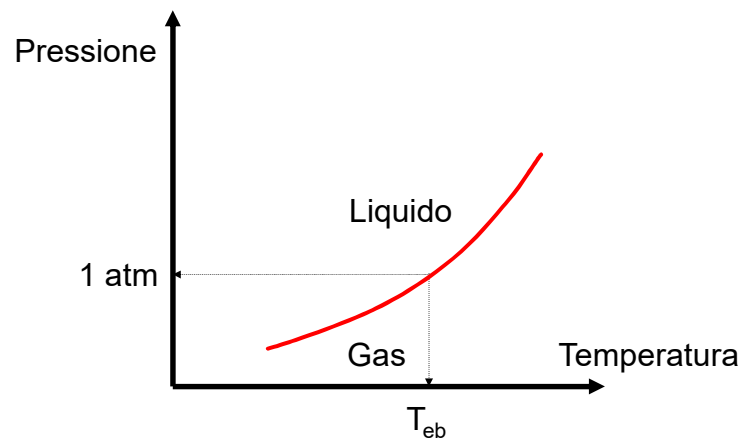
Se, infine, la perturbazione consiste in una **diminuzione di temperatura**, ciò significa che del calore viene trasferito dal sistema all'ambiente circostante. Il principio di Le Chatelier prevede che il sistema tenderà a produrre del calore per contrastare la perdita dovuta alla perturbazione. In accordo 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:



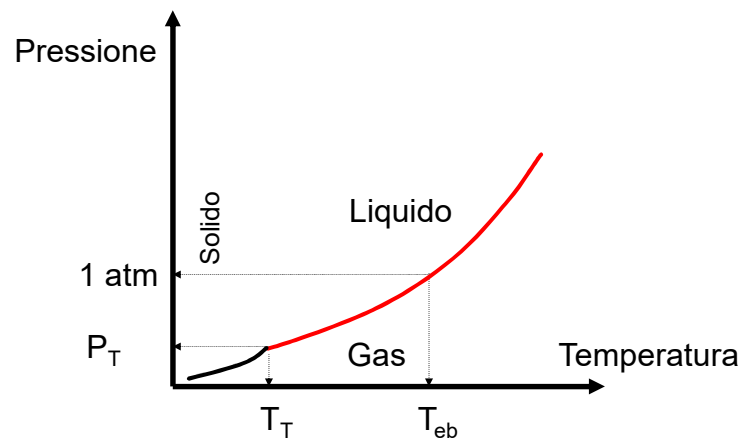
Diagrammi di fase

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:



$$P_T = 4.58 \text{ torr}$$

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

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

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.

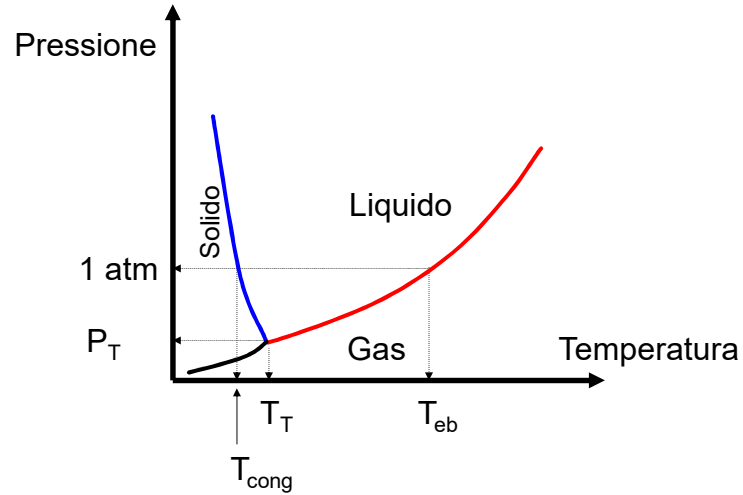
Diagrammi di fase

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: 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

(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**.

Diagrammi di fase

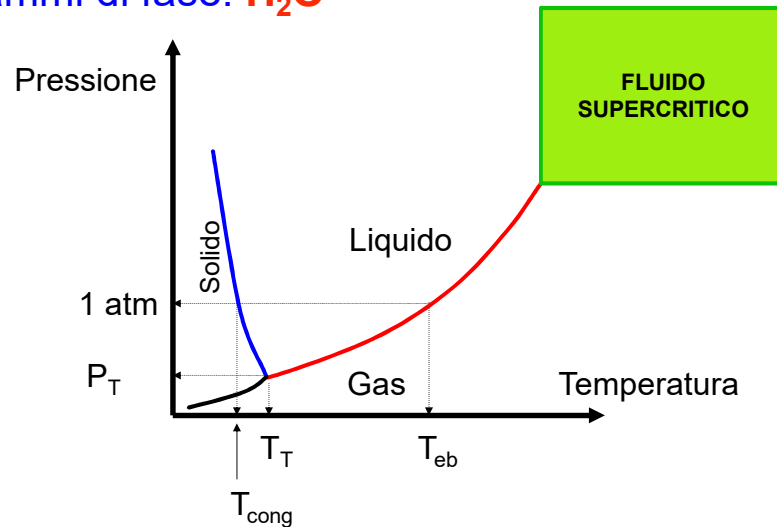
In generale, l'ebollizione è una transizione dalla fase liquida a quella vapore quando la pressione di vapore del liquido è uguale o maggiore della pressione esterna. Mentre nell'evaporazione solo le molecole della superficie del liquido passano in fase vapore, nell'ebollizione, tutte le molecole del 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: H₂O



$$P_T = 4.58 \text{ torr}$$

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

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

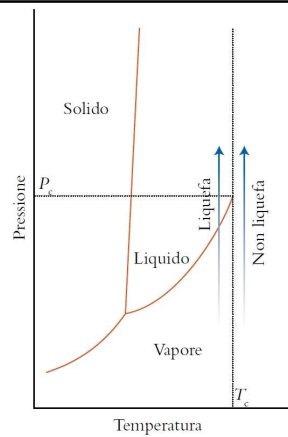
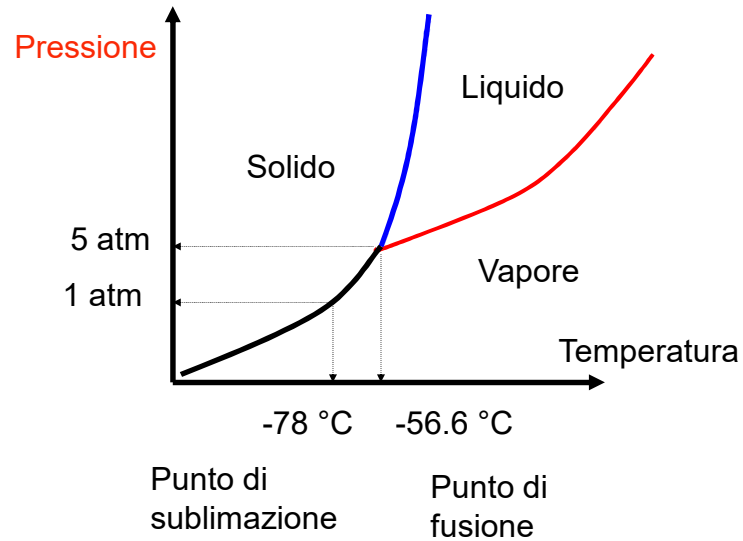
$$T_{cong} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Diagrammi di fase

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: CO_2



Phase diagram for pure CO_2

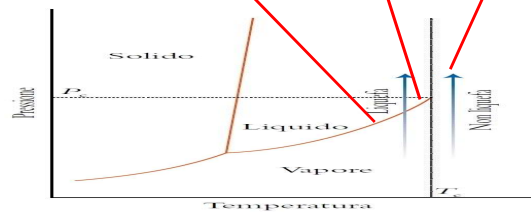
Figura 5B.10 Quando si comprime un vapore al di sotto della temperatura critica, il vapore si può liquefare. Tuttavia, se la temperatura è superiore a quella critica (la linea punteggiata verticale) un aumento della pressione non riesce a portare il vapore nella regione del liquido. A pressione elevata, al di sopra della sua temperatura critica la sostanza diviene un fluido supercritico.

Supercritical CO₂



Figura 5B.9 (a) A basse temperature, le fasi liquida e di vapore del diossido di carbonio all'interno di un recipiente chiuso a volume costante sono distinte. (b) Innalzando la temperatura, vaporizza una maggiore quantità di liquido; la densità del liquido diminuisce, mentre aumenta quella del vapore. Giunti vicino alla temperatura critica, T_c , le due fasi hanno quasi la stessa densità. (c) Alla temperatura critica

e al di sopra di essa il recipiente contiene una sola fase uniforme, un fluido supercritico. In queste immagini, è stata adicionata una piccola quantità di un composto del rudio al fine di rendere più distinte le fasi. (Per gentile concessione del Professor Walter Leitner, RWTH Aachen University e del Dr. Nils Theissen, Max Planck-Institut Für Kohlenforschung, Mulheim/Ruhr, Germania.)



Termodinamica

Le curve P-T del diagramma di fase vengono descritte dall'equazione di Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{trs}}}{\Delta V_{\text{trs}}}$$

Durante una transizione di fase:

$$\Delta G_{\text{trs}} = \Delta H_{\text{trs}} - T\Delta S_{\text{trs}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{trs}} = \frac{\Delta H_{\text{trs}}}{T}$$

Sostituendo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{trs}}}{\Delta V_{\text{trs}}} = \frac{\Delta H_{\text{trs}}}{T\Delta V_{\text{trs}}}$$

Termodinamica

Per il passaggio solido-liquido:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T\Delta V_{\text{fus}}}$$

Se la temperatura di fusione è T^* alla pressione p^* , e T è la temperatura di fusione alla pressione p :

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

$$p = p^* + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) \approx p^* + \left(\frac{T - T^*}{T^*}\right) \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}}$$

Questa è l'equazione di una retta la cui pendenza dipende da ΔV_{fus} (ΔH_{fus} è sempre positivo!)

Termodinamica

Per il passaggio liquido-vapore (e solido vapore):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T\Delta V_{\text{vap}}}$$

ΔH_{vap} è positivo; ΔV_{vap} è positivo ma molto grande. Quindi dp/dT è molto piccolo mentre dT/dp è molto grande. Come conseguenza, la temperatura di ebollizione risulterà fortemente dipendente dalla pressione (al contrario della temperatura di fusione).

Siccome il volume molare di un gas/vapore è molto maggiore del volume molare del corrispondente liquido/solido:

$$\Delta V_{\text{vap}} \approx V_{\text{m(g)}} = \frac{RT}{p}$$

Termodinamica

Per il passaggio liquido-vapore (e solido vapore):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T(RT/p)}$$

Riarrangiando:

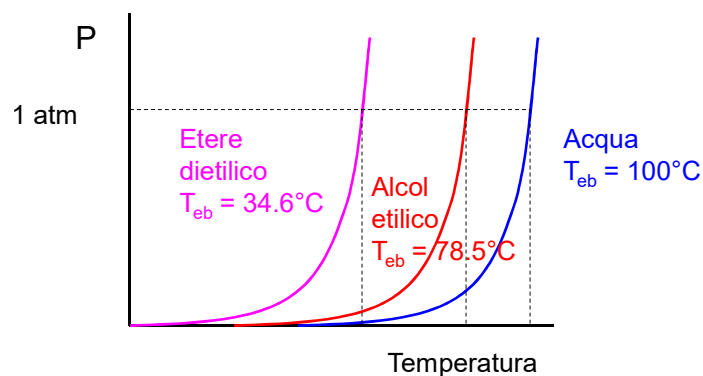
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \text{Equazione di Clausius-Clapeyron}$$

Integrando, se la temperatura di ebollizione è T^* alla pressione p^* , e T è la temperatura di ebollizione alla pressione p :

$$p = p^* e^{-\chi} \quad \chi = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Soluti volatili e non volatili

Quando la **tensione di vapore** (la pressione di vapore in equilibrio con il suo liquido) di una sostanza **a condizioni ordinarie è elevata** si dice che la sostanza **è volatile**. Tali sostanze sono caratterizzate da una bassa temperatura di ebollizione. Viceversa, quando la tensione di vapore è bassa, la sostanza si dice non volatile.



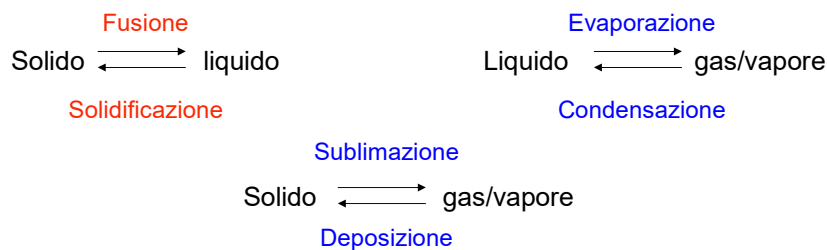
Equilibri di fase

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.

È 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:



Proprietà colligative

Alcune **proprietà delle soluzioni** differiscono da quelle del solvente puro e **dipendono unicamente dalla concentrazione totale di particelle di soluto** presenti nella soluzione, **ma non dalla particolare natura del soluto**: tali proprietà vengono generalmente chiamate **proprietà colligative**.

Abbassamento della pressione di vapore.

Si è visto che, per un liquido puro, esiste una relazione che lega la pressione di vapore alla temperatura (la pressione di vapore in equilibrio con il suo liquido a una data temperatura, il ramo di curva che separa la fase vapore da quella liquida nel diagramma di stato).

Per una soluzione contenete un **soluto non volatile**, la pressione di vapore di equilibrio non dipende più solo dalla temperatura, ma anche dalla concentrazione del soluto nella soluzione (la non volatilità del soluto assicura che la fase vapore contiene solo molecole di solvente).

Si trova che, per basse concentrazioni di soluto, la pressione di vapore di molte soluzioni ad una temperatura prefissata varia in modo approssimativamente lineare con la frazione molare del solvente:

$$P = P^0 \cdot x_{\text{solvente}}$$

Legge di Rault

Proprietà colligative

dove P è la pressione di vapore della soluzione, P^0 quella del solvente puro e x_{solvente} è la frazione molare del solvente nella soluzione. Questa relazione è nota come **legge di Raoult** e le soluzioni che la verificano sono dette **soluzioni ideali**.

Non tutte le soluzioni mostrano un comportamento ideale; inoltre, il comportamento ideale è **in genere verificato solo a basse concentrazioni**. Siccome la frazione molare del solvente è sempre un numero minore dell'unità, segue che la presenza di un soluto non volatile diminuisce la pressione di vapore del solvente ad ogni temperatura.

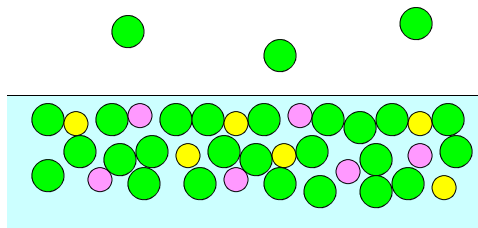
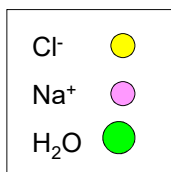
L'abbassamento della pressione di vapore di una soluzione è una tipica proprietà colligativa e, nel caso di comportamento ideale, può essere messo facilmente in relazione con la **frazione molare del soluto**:

$$P^0 - P = P^0 - P^0 \cdot x_{\text{solvente}} = P^0 (1 - x_{\text{solvente}})$$

$$\Delta P = P^0 x_{\text{soluto}}$$

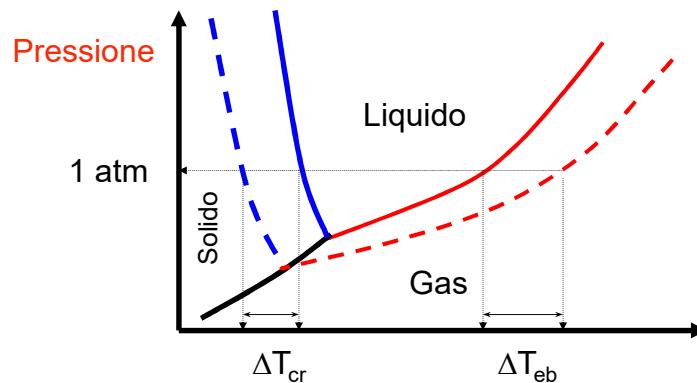
Abbassamento della pressione di vapore.

L'interpretazione molecolare dell'abbassamento della pressione di vapore causato da un soluto non volatile è abbastanza semplice, almeno su un piano qualitativo: la presenza del soluto fa sì che la concentrazione di **molecole di solvente alla superficie della soluzione sia minore** di quella del solvente puro e ciò implica una diminuzione della velocità di evaporazione ad una data temperatura. Siccome l'equilibrio viene raggiunto quando la velocità di condensazione eguaglia quella di evaporazione, e siccome la velocità di condensazione è proporzionale alla pressione del vapore, segue che l'equilibrio si instaura ad una pressione di vapore inferiore a quella necessaria nel solvente puro.



Innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico

Si è visto che la presenza di un soluto non volatile provoca un abbassamento della pressione di vapore della soluzione (rispetto alla pressione di vapore del solvente puro) a tutte le temperature. Questo fatto può essere messo in evidenza sul diagramma di stato del solvente puro con uno shift della curva di equilibrio liquido-vapore verso il basso.



Innalzamento ebullioscopico

Come conseguenza di tale shift, l'intersezione della retta $P = 1\ atm$ con la nuova curva di equilibrio liquido-vapore avviene ad una temperatura più elevata della temperatura normale di ebollizione del solvente puro.

Quindi, l'abbassamento della pressione di vapore provoca anche un innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione, detto **innalzamento ebullioscopico**. L'innalzamento ebullioscopico è una proprietà colligativa ed è dato quantitativamente dalla relazione:

$$\Delta T = T_{eb, soluzione} - T_{eb, solvente\ puro} = K_{eb} \cdot m$$

dove m è la molalità del soluto e K_{eb} è una costante caratteristica del solvente detta costante ebullioscopica.

Abbassamento crioscopico

Un'altra conseguenza dell'abbassamento della pressione di vapore della soluzione è che l'intersezione della retta $P = 1 \text{ atm}$ con la curva di equilibrio solido-liquido avviene ad una temperatura **più bassa** di quella del solvente puro. Cioè: il solvente nella soluzione solidifica ad una temperatura inferiore a quella del solvente puro. La differenza fra i due punti normali di solidificazione è detta **abbassamento crioscopico** ed è data da:

$$\Delta T = T_{\text{sol, solvente puro}} - T_{\text{sol, soluzione}} = K_{\text{cr}} \cdot m$$

dove m è la molalità del soluto e K_{cr} è una costante caratteristica del solvente detta costante crioscopica.

Pressione osmotica

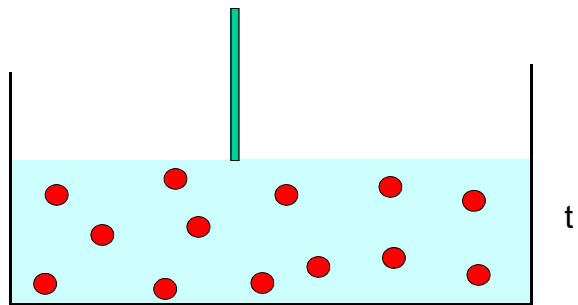
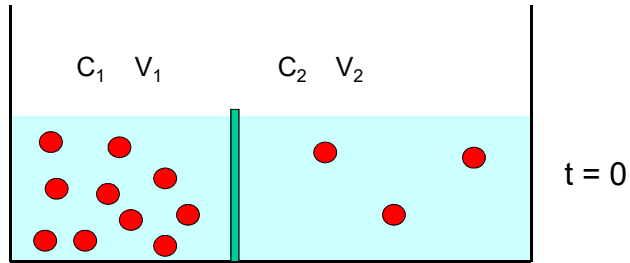
Se mettiamo a contatto due soluzioni di un **soluto a diversa concentrazione**, esse si mescolano e la concentrazione di soluto nella soluzione risultante è data da:

$$C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Se le stesse due soluzioni vengono messe a contatto attraverso una membrana semipermeabile che si lasci attraversare soltanto dalle molecole di **solvente**, ma non da quelle di **soluto**, le due soluzioni tenderanno sempre a raggiungere il medesimo valore della concentrazione di soluto.

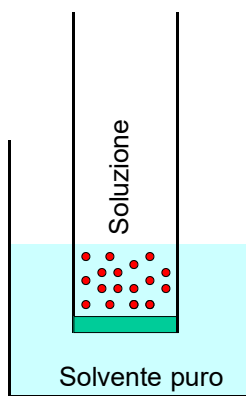
Tuttavia, siccome ora solo il solvente può passare da una all'altra, la tendenza al pareggiamento della concentrazione in entrambe le soluzioni si traduce in un flusso di solvente puro dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata. Tale fenomeno viene chiamato **osmosi**.

Pressione osmotica

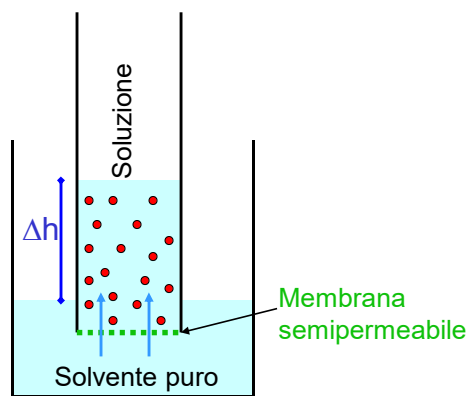


$$C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Pressione osmotica



$$\pi = d \cdot g \cdot \Delta h$$



$$\pi = CRT$$

Pressione osmotica

Se una soluzione è contenuta in un tubo posto a contatto con del solvente puro tramite una membrana semipermeabile, si avrà un flusso di solvente puro nella soluzione per osmosi. Questo flusso di solvente puro causa un innalzamento del livello del liquido nel tubo.

L'interpretazione qualitativa del fenomeno a livello microscopico-molecolare può essere impostata come segue. La velocità con cui le molecole di solvente attraversano la membrana in un senso o nell'altro dipende in prima approssimazione dalla loro concentrazione in prossimità della membrana stessa.

All'inizio, siccome la concentrazione di molecole di solvente nel solvente puro è **maggiore** di quella nella soluzione, la velocità con cui le molecole di solvente passano dal solvente puro alla soluzione è maggiore della velocità del processo inverso. Con ciò si spiega l'aumento del livello di liquido nel tubo contenente la soluzione.

Pressione osmotica

Man mano che il livello del liquido nel tubo cresce, la pressione idrostatica sul lato della membrana verso la soluzione aumenta e la soluzione si diluisce.

L'aumento di pressione provoca un aumento della frequenza con cui le molecole della soluzione collidono contro la membrana; la diluizione aumenta la concentrazione di solvente nella soluzione.

Entrambi questi effetti tendono quindi a far aumentare la velocità con cui le molecole di solvente passano dalla soluzione al solvente puro.

Si raggiungerà così una situazione in cui la **velocità del passaggio dalla soluzione al solvente puro eguaglia quella del passaggio in senso inverso**: il livello di liquido nel tubo smette di crescere e si è raggiunto l'equilibrio.

La natura di questo stato di equilibrio (cui corrisponde un valore ben preciso di sovrappressione) è identica a quella già vista nel caso del sistema liquido vapore: si tratta cioè di un **equilibrio dinamico** determinato dall'uguaglianza delle velocità di due processi che sono uno l'inverso dell'altro.

Pressione osmotica

La sovrappressione che si osserva in condizioni di equilibrio viene detta **pressione osmotica**. Nel caso dell'esperimento in oggetto, la pressione osmotica è ricavabile sperimentalmente dalla misura del dislivello Δh creatosi in seguito al flusso di solvente puro nella soluzione:

$$\pi = d \cdot g \cdot \Delta h$$

d è la densità della soluzione all'equilibrio e può essere approssimata con la densità del solvente puro se la soluzione è diluita, g è l'accelerazione di gravità (9.8 m/s^2).

La pressione osmotica è legata alla concentrazione molare del soluto nella soluzione dalla relazione

$$\pi = CRT$$

Dove R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta e C è la concentrazione molare del soluto.

Pressione osmotica

L'osmosi ha un'importanza enorme a livello biologico, visto che è praticamente l'unico meccanismo con cui le sostanze possono attraversare le membrane cellulari. Non a caso, ad esempio, la cosiddetta "soluzione fisiologica" che si somministra per via endovenosa a pazienti disidratati non è acqua pura, ma una soluzione di NaCl **isotonica** col sangue. Se si iniettasse acqua pura, si avrebbe un flusso di acqua dal sangue nelle cellule con un loro conseguente ingrossamento ed eventuale esplosione!

L'osmosi e le seppie in umido

Quando si lessano delle seppie, è buona norma cucinarle in acqua non salata. Infatti, vivendo in mare, la concentrazione salina nelle cellule di questi animali è elevata. La cottura in acqua non salata provoca, per osmosi, un accumulo di acqua nelle cellule che porta alla loro esplosione. La conseguenza di ciò è che le seppie cucinate in questo modo risultano più morbide.

Proprietà colligative

effetto della dissociazione elettrolitica

Si è detto che le proprietà colligative (abbassamento della pressione di vapore, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico e pressione osmotica) dipendono dalla concentrazione **totale** di particelle di soluto in soluzione.

Questo significa che nel calcolo della concentrazione di soluto bisogna tenere conto del suo eventuale comportamento dissociativo.

Ad esempio, NaCl è un elettrolita forte e quindi una soluzione 1 molale di NaCl contiene in realtà una concentrazione 2 molale di particelle (ioni Na⁺ e Cl⁻) generate per dissociazione:



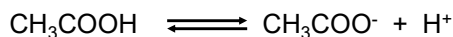
Spesso, ci si riferisce alla concentrazione totale di particelle che determina l'entità di una proprietà colligativa come alla **concentrazione colligativa**.

Proprietà colligative

effetto della dissociazione elettrolitica

Ovviamente, nel caso di un soluto non elettrolita (ad esempio lo zucchero), la concentrazione colligativa coincide con quella formale.

Se un soluto è un elettrolita debole, cioè non si dissocia completamente, la concentrazione colligativa si ottiene sommando la concentrazione del soluto indissociato a quella di tutte le particelle generate dalla dissociazione:



Proprietà colligative

effetto della dissociazione
elettrolitica

Coefficiente di Van't Hoff

A seguito della dissociazione (totale o parziale), il numero di particelle di soluto aumenta, influenzando le proprietà colligative

$$n_{TOT} = i n_{iniziali}$$

$$i = 1 + \alpha(v - 1)$$

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}}$$

Grado di dissociazione

v Numero di ioni derivati dalla dissociazione di una singola molecola o unità formula

Proprietà colligative

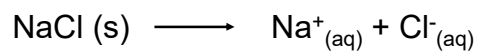
effetto della dissociazione
elettrolitica

Coefficiente di Van't Hoff

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} i m$$

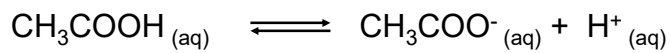
$$\Delta T_{cr} = K_{cr} i m$$

$$\Pi = i CRT$$



$$\alpha = 1$$

$$v = 2$$



$$\alpha < 1$$

$$v = 2$$

Proprietà colligative

Le proprietà colligative delle soluzioni sono spesso impiegate per la determinazione della massa molare di un composto. Dipendendo dalla concentrazione del soluto, è infatti semplice mettere in relazione il valore sperimentale di una proprietà colligativa con la massa molare del soluto.

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m = K_{eb} \cdot \frac{n}{G_{solvente}^{(in\ Kg)}} = K_{eb} \cdot \frac{\frac{G_{soluto}}{MM}}{G_{solvente}^{(in\ Kg)}} = K_{eb} \cdot \frac{G_{soluto}}{MM \cdot G_{solvente}^{(in\ Kg)}}$$

$$MM = \frac{1}{\Delta T_{eb}} \cdot K_{eb} \cdot \frac{G_{soluto}}{G_{solvente}^{(in\ Kg)}}$$

Proprietà colligative

1. Calcolare la tensione di vapore di una soluzione contenente 9.00 g di glucosio, $C_6H_{12}O_6$, in 100.0 g di acqua alla temperatura di 20.0 °C, sapendo che a questa temperatura la tensione di vapore dell'acqua è di 17.5 Torr.
2. Il sangue ha una pressione osmotica di 7.65 atm alla temperatura di 37.0°C. Calcolare le concentrazioni di glucosio, $C_6H_{12}O_6$, e NaCl che servono per preparare soluzioni isotoniche con il sangue.
3. La pressione osmotica di una soluzione contenente 3.80 g di una proteina in 150.0 mL di acqua è di 14.5 Torr a 25.0 °C. Determinare la massa molecolare della proteina.
4. Una soluzione acquosa di un composto AB, che si può dissociare parzialmente in ioni A^+ e B^- , presenta un innalzamento ebullioscopico di 0.225 °C. Calcolare il grado di dissociazione del soluto AB in questa soluzione, sapendo che sono state sciolte 0.135 mol di AB in 431 g di acqua e che $K_{eb} = 0.512 \text{ °C kg mol}^{-1}$.