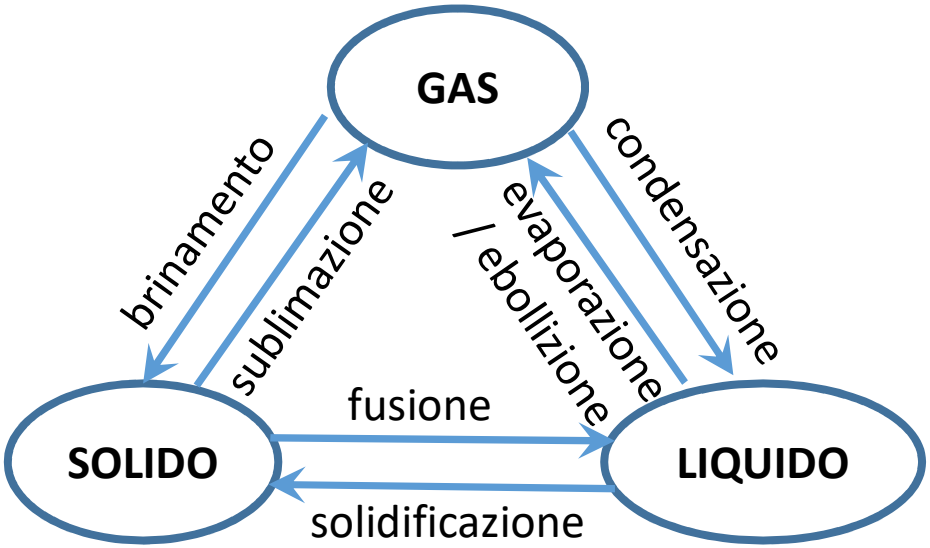
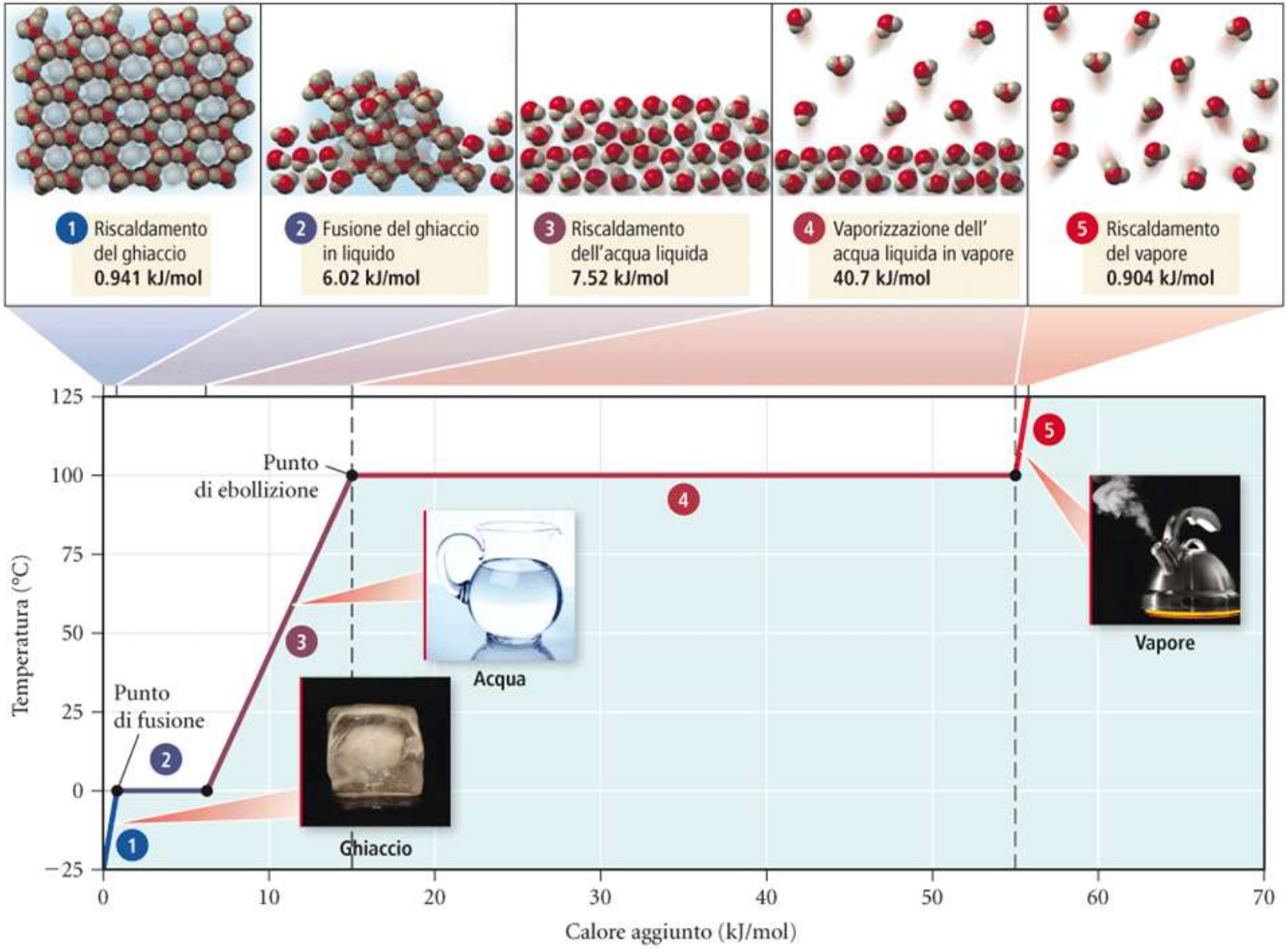
Fusione/solidificazione e sublimazione/brinamento

Quando la temperatura di un solido viene alzata, l'energia cinetica delle sue molecole aumenta. Ad una certa temperatura (**temperatura di fusione**), l'energia cinetica supera l'energia delle interazioni che tengono assieme il solido e questo diventa liquido. Il passaggio di stato da solido a liquido viene chiamato **fusione**. Il passaggio opposto, che avviene raffreddando il liquido, viene chiamato **solidificazione**.



In particolari condizioni, un solido può passare direttamente allo stato gassoso. In questo caso il passaggio di stato (solido → gas) viene detto **sublimazione**. Il passaggio di stato opposto (gas → solido) viene chiamato **brinamento**.

Curva di riscaldamento dell'acqua



Diagrammi di stato

Stato fisico o di aggregazione: solido, liquido o gassoso.

Fase: porzione di materia uniforme sia come composizione chimica che come stato fisico.

Per sostanze allo stato solido, si parla di diverse **fasi solide**, in cui la composizione è costante come anche lo stato fisico, ma cambia l'arrangiamento degli atomi.

> *Ad esempio: sono note 15 diverse fasi del ghiaccio; diamante e grafite sono due diverse fasi solide del carbonio.*

Diagramma di stato (o di fase): grafico che riporta lo stato di un sistema all'equilibrio al variare della condizioni del sistema stesso. I diagrammi di stato riportano sempre **condizioni di equilibrio** del sistema.

Diagramma di stato ad una componente: grafico che riporta gli stati più stabili (**stati di equilibrio**) per una sostanza (elemento o composto) pura. Il grafico riporta la temperatura (in ascissa) e la pressione (in ordinata).

Esistono anche diagrammi di stato a più componenti, ma in questo caso cambia il numero di gradi di libertà (variabili che possono essere modificate per modificate il sistema).

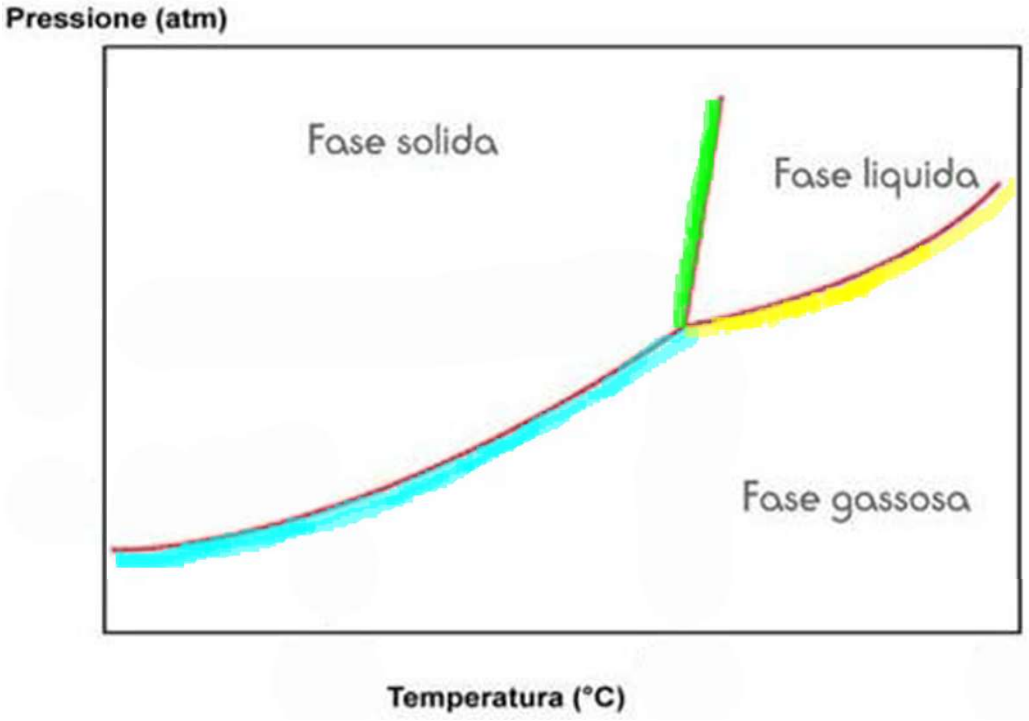
Diagrammi di stato (ad una componente)

Ciascun punto del diagramma rappresenta una condizione di pressione e temperatura e indica lo stato della sostanza **all'equilibrio**.

Aree tra le curve: campi di esistenza di una sola fase (*all'equilibrio!*).

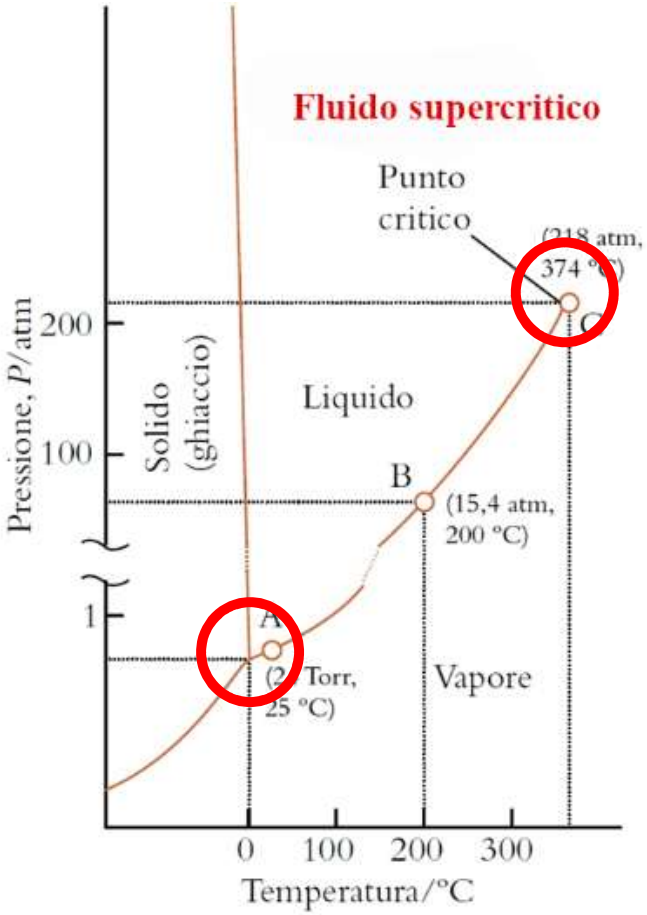
Curve limite: luogo dei punti in cui le due fasi coesistono all'equilibrio.

Punto triplo: punto in cui 3 fasi coesistono all'equilibrio.



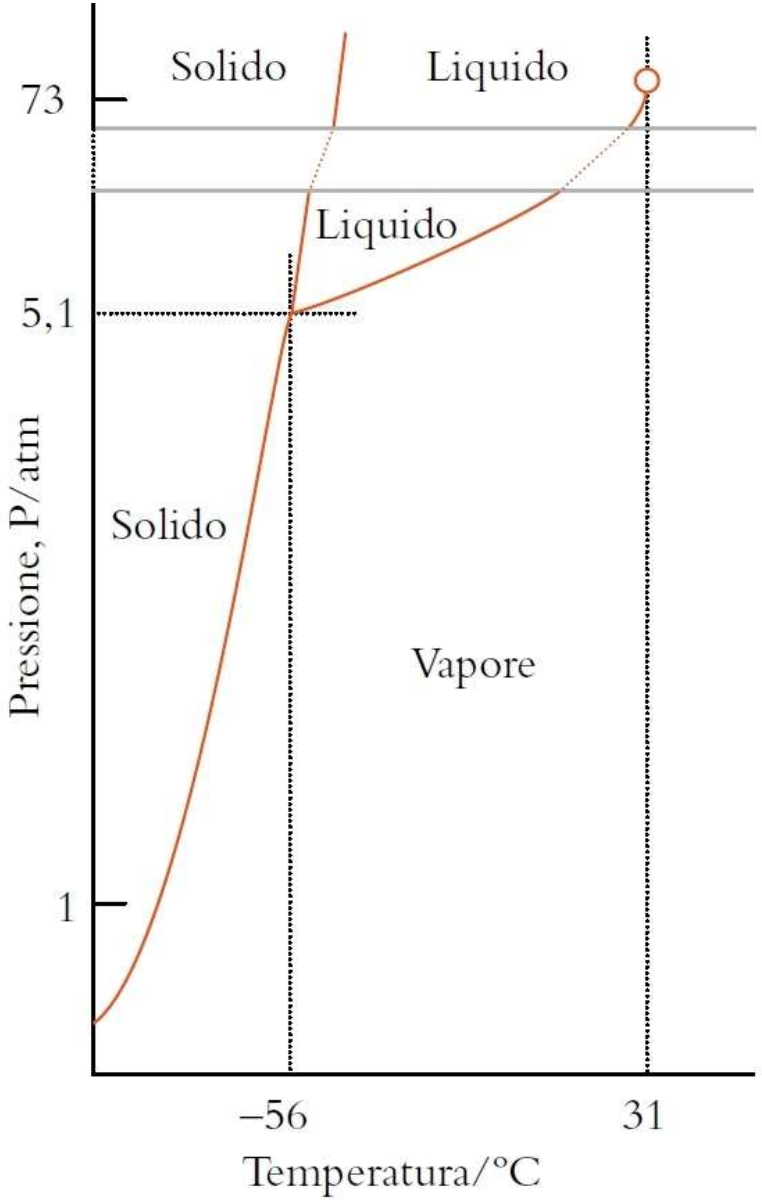
- La curva che divide le fase liquida e gassosa è quella della **pressione di vapore** (o tensione di vapore), che rappresenta stati in cui gas e liquido coesistono in equilibrio.
- La curva di fusione divide la fase solida dalla fase liquida e rappresenta condizioni di pressione e temperatura in cui il liquido e il solido coesistono all'equilibrio.
- La curva di sublimazione divide fase solida e fase gassosa e rappresenta condizioni di pressione e temperatura in cui gas e solido coesistono all'equilibrio.

- Il **punto triplo** rappresenta le **uniche** condizioni di pressione e temperatura in cui le tre fasi coesistono all'equilibrio.
- La curva della tensione di vapore termina nel **punto critico**. Oltre questo punto, non è possibile liquefare il gas aumentando la pressione. Quello che si ottiene è invece un **fluido supercritico**, che ha la densità di un liquido, ma la viscosità di un gas.





Diossido di carbonio



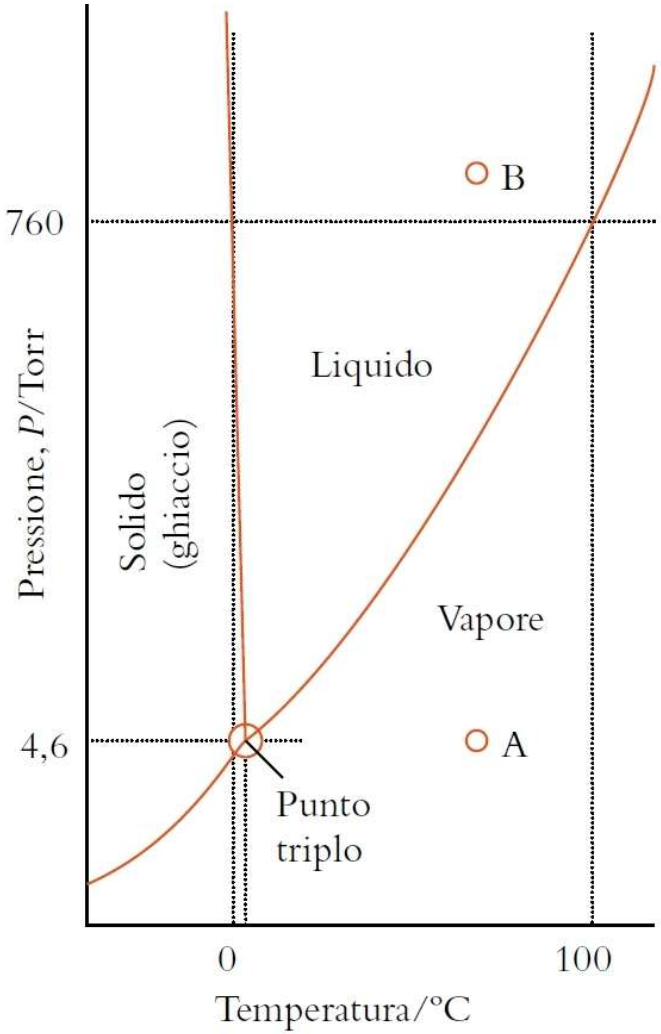
Nel diagramma di stato del biossido di carbonio, il punto triplo si trova a **5.1 atm** e ad una temperatura di **217 K (-56°C)**: alla pressione atmosferica, il biossido di carbonio non può mai essere liquefatto (ghiaccio secco).

A pressione normale, la temperatura di sublimazione del biossido di carbonio è di circa -80°C.

Per il biossido di carbonio il punto critico si trova alla pressione di **73 atm** e alla temperatura di **31°C**.

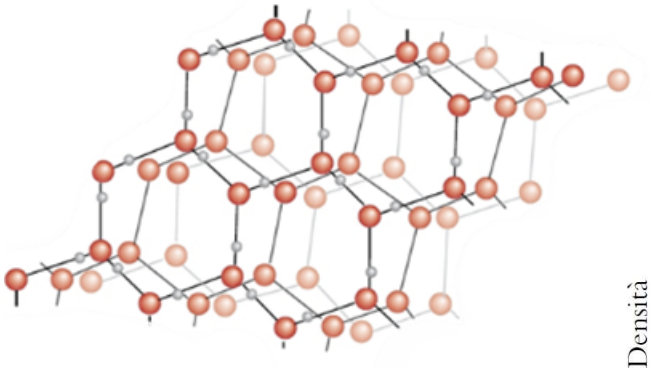
La pendenza positiva della curva solido liquido indica che la densità del solido è maggiore della densità del liquido, come succede per la maggior parte delle sostanze.

Acqua

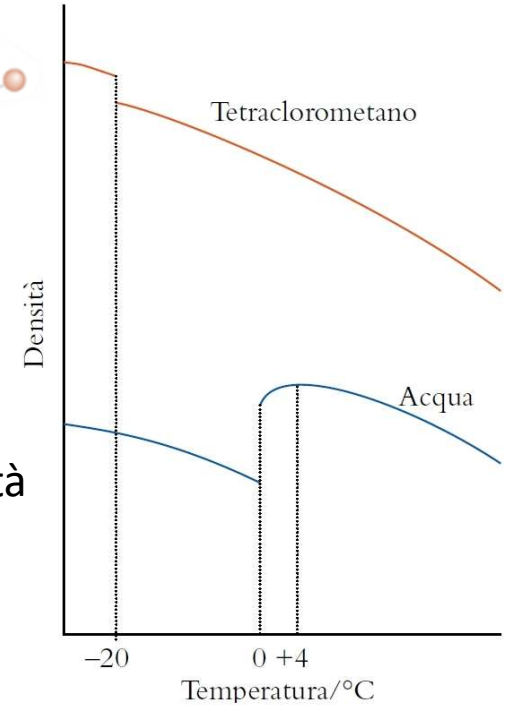


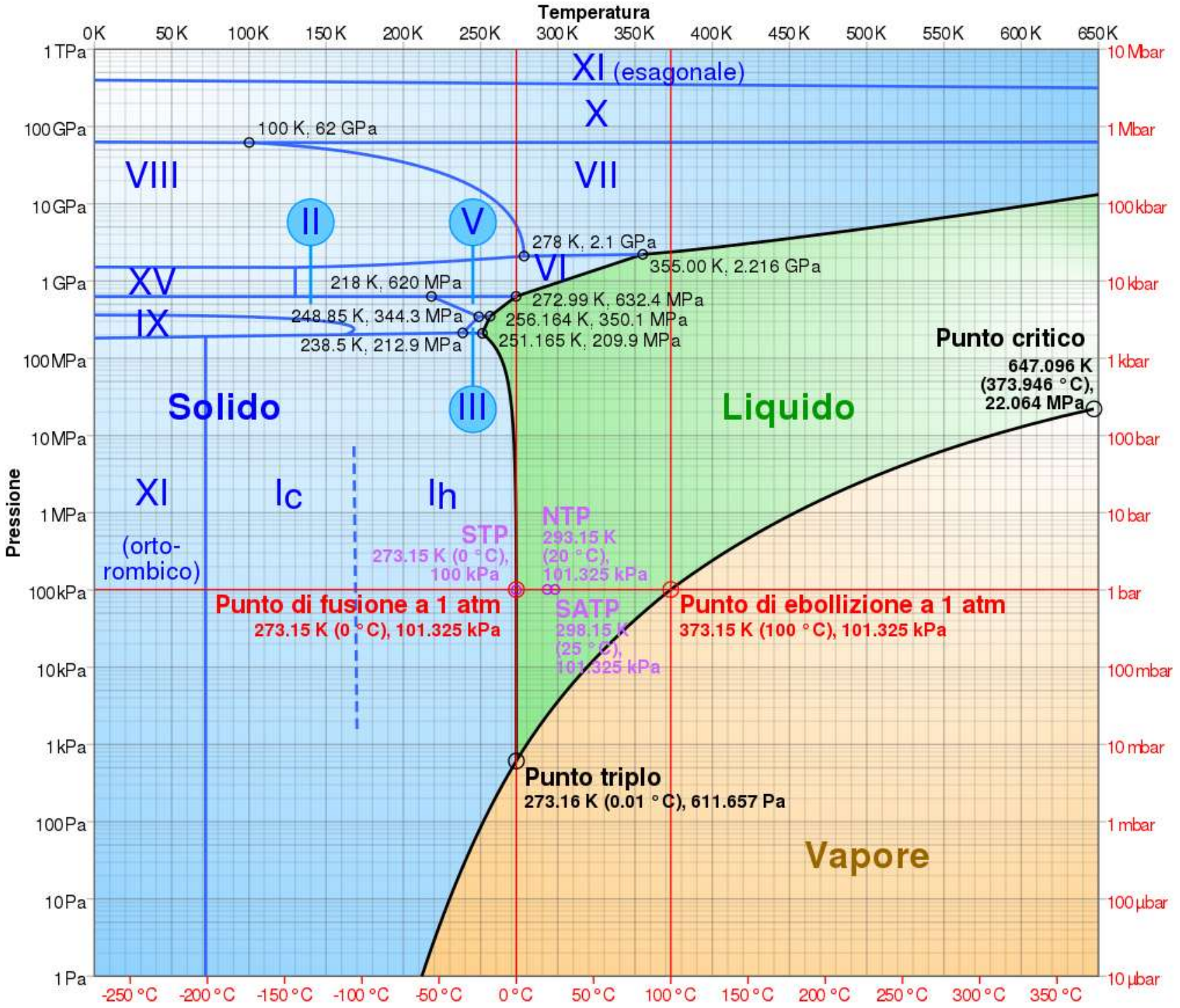
Per l'acqua il punto triplo si trova a **4.6 mmHg** e alla temperatura di **0.01°C**.

Nel diagramma di fase dell'acqua, la pendenza della curva solido-liquido è negativa. Questo è dovuto al fatto che l'acqua allo stato solido è meno densa dell'acqua allo stato liquido, perciò aumentando la pressione, il ghiaccio ha la tendenza a sciogliersi.



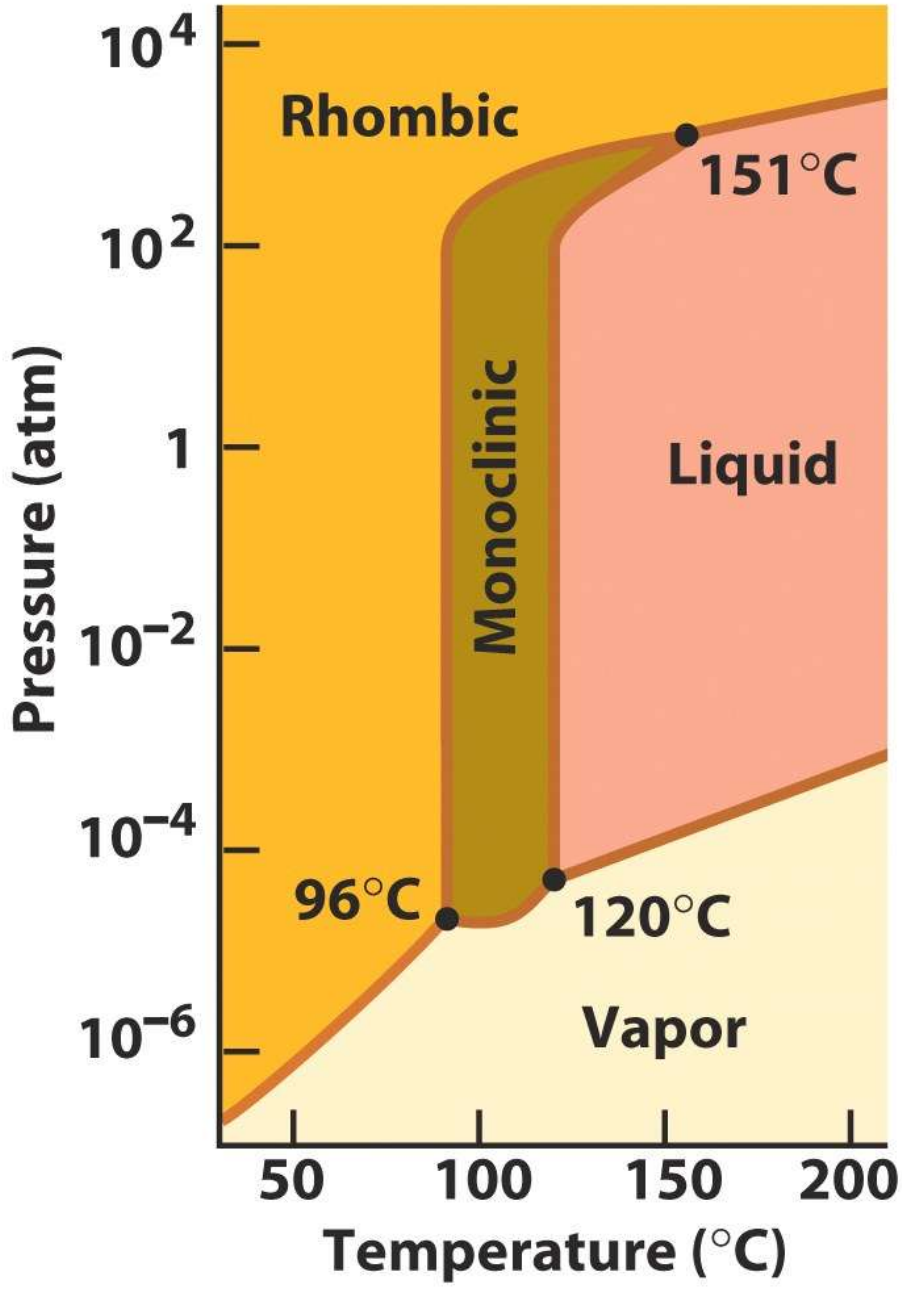
A differenza della maggior parte delle sostanze, la densità dell'acqua aumenta nel passaggio da solido a liquido.




Temperatura
0 K
50 K
100 K
150 K
200 K
250 K
300 K
350 K
400 K
450 K
500 K
550 K
600 K
650 K
Pressione
1 TPa
100 GPa
10 GPa
1 GPa
100 MPa
10 MPa
1 MPa
100 kPa
10 kPa
1 kPa
100 Pa
10 Pa
1 Pa
10 Mbar
1 Mbar
100 kbar
10 kbar
1 kbar
100 bar
10 bar
1 bar
100 mbar
10 mbar
1 mbar
100 µbar
10 µbar
-250 °C
-200 °C
-150 °C
-100 °C
-50 °C
0 °C
50 °C
100 °C
150 °C
200 °C
250 °C
300 °C
350 °C
XI (esagonale)
X
VIII
VII
II
V
VI
XV
IX
III
100 K, 62 GPa
278 K, 2.1 GPa
355.00 K, 2.216 GPa
218 K, 620 MPa
272.99 K, 632.4 MPa
248.85 K, 344.3 MPa
256.164 K, 350.1 MPa
238.5 K, 212.9 MPa
251.165 K, 209.9 MPa
Solido
Liquido
Vapore
XI
(orto-
rombico)
Ic
Ih
Punto critico
647.096 K
(373.946 °C),
22.064 MPa
NTP
293.15 K
(20 °C),
101.325 kPa
STP
273.15 K (0 °C),
100 kPa
SATP
298.15 K
(25 °C),
101.325 kPa
Punto di fusione a 1 atm
273.15 K (0 °C), 101.325 kPa
Punto di ebollizione a 1 atm
373.15 K (100 °C), 101.325 kPa
Punto triplo
273.16 K (0.01 °C), 611.657 Pa

Zolfo

Nel diagramma di stato dello zolfo sono presenti 3 stati fisici e 4 fasi (lo zolfo ha 2 fasi solide).



Esempio: (a) Calcolare il volume di 0.45 mol di metano alle condizioni standard. (b) Che volume occupa la stessa quantità di ossigeno nelle stesse condizioni? (c) Cosa succede se il metano viene portato alla temperatura di 25 °C, mantenendo la pressione costante?

(a) $n = 0.45\ mol$ Condizioni standard: $P = 1\ atm, T = 0°C = 273\ K$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.45\ mol\ \cdot 0.0821\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 273\ K}{1\ atm} = 10\ L$$

(b) Lo stesso volume: quantità di gas uguali nelle stesso condizioni di P e T occupano volumi uguali.

(c) Il volume aumenta: volume e temperatura sono direttamente proporzionali, se aumenta il volume aumenta la temperatura e viceversa.

$$T_2 = 25°C = 298\ K \qquad V_2 = T_2 \cdot \frac{V_1}{T_1} = 298\ K \cdot \frac{10\ L}{273\ K} = 11L$$

Esempio: 2.96 g di un cloruro di mercurio vengono evaporati in un contenitore da 1 L a 680 K e la pressione risultante è 458 torr. Qual'è la massa molare del cloruro di Hg e la sua formula ?

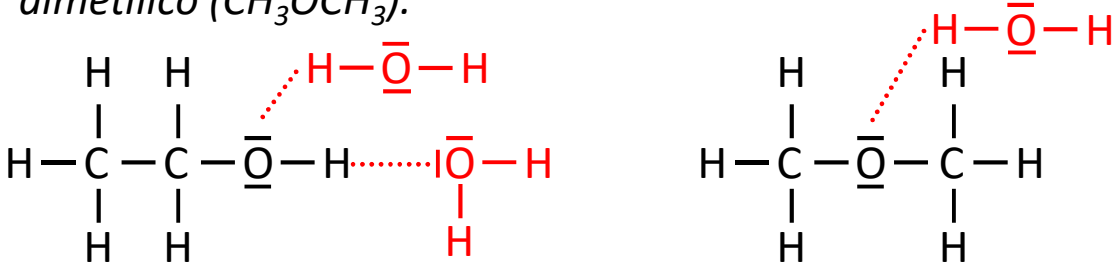
$m = 2.96\ g$ $HgCl_x$ $V = 1\ L$ $T = 680\ K$

$$P = 458\ torr = \frac{489}{760}\ atm = 0.603\ atm$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.603\ atm \cdot 1\ L}{0.0821\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 680\ K} = 1.08 \cdot 10^{-2} mol$$

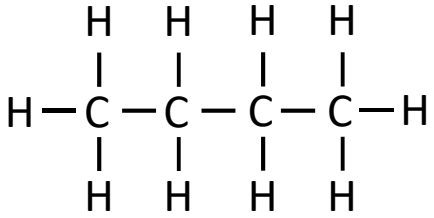
$$MM = \frac{m}{n} = \frac{2.96\ g}{1.08 \cdot 1^{-2}\ mol} = 274\ g/mol \qquad HgCl_2$$

Esempio: Confronto tra la solubilità in acqua dell'alcol etilico (CH_3CH_2OH) ed etere dimetilico (CH_3OCH_3).



Etanolo e etere dimetilico sono isomeri strutturali: sono cioè formati dagli stessi atomi, ma organizzati nello spazio in modo diverso. L'etanolo è in grado di formare più legami a idrogeno con l'acqua rispetto all'etere dimetilico. Per questa ragione l'etanolo è maggiormente solubile in acqua rispetto all'etere dimetilico.

Esempio: Confronto tra i punti di ebollizione di butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) e acetone (CH_3COCH_3).

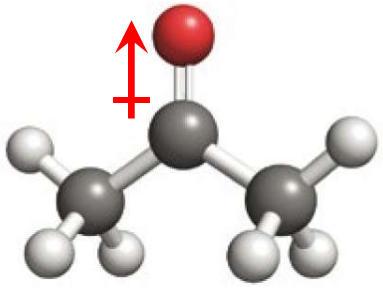


MM = 58.14 g/mol

Ibridazione sp^3

Bassa differenza di elettronegatività tra C e H. Molecola poco polare, quindi con basso punto di ebollizione.

T_{eb}=-0.5°C



MM = 58.09 g/mol

Ibridazione del carbonio centrale: sp^2

Elevata differenza di elettronegatività tra C e O. La molecola è polare e ha un punto di ebollizione più alto.

T_{eb}=56.2°C