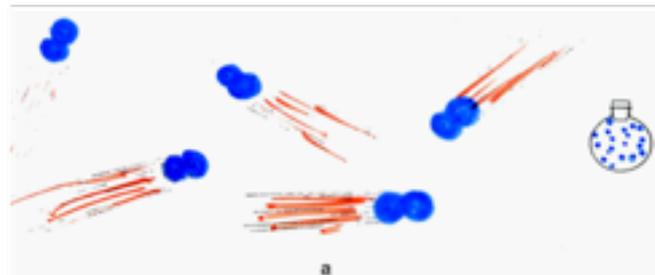
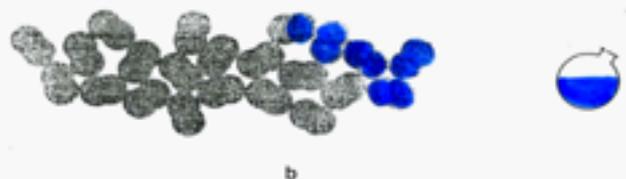


# STATI DELLA MATERIA

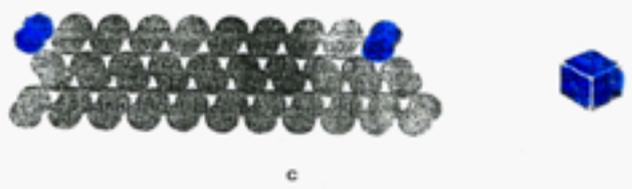
Gas



Liquido



Solido

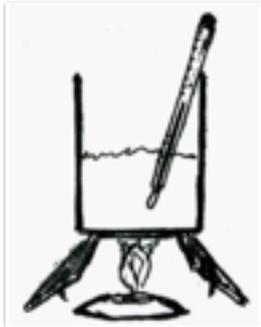


Fasi: comprendono i tre stati della materia ed altri compresi in questi (es. fosforo giallo, fosforo rosso, fosforo nero: tre fasi solide)

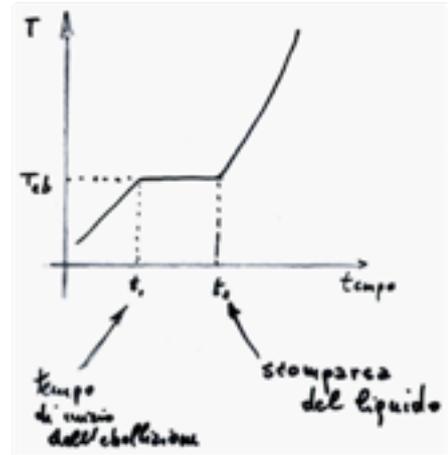
## Cambiamenti di Stato



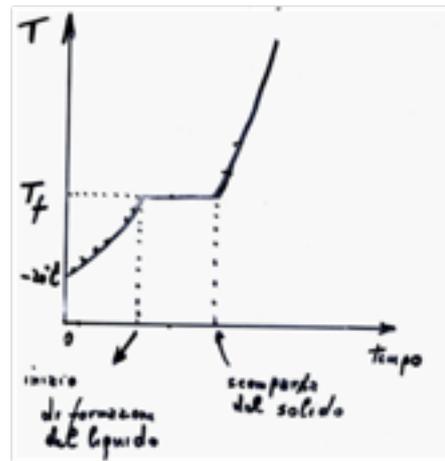
## Esperimenti di analisi termica



Ebollizione

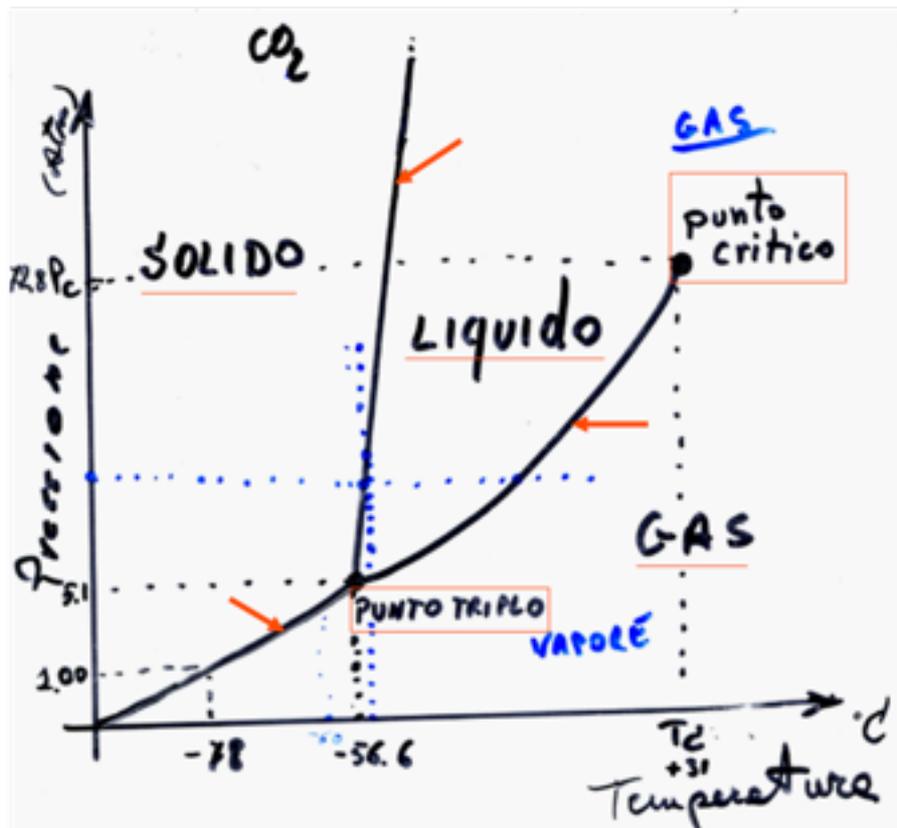


Se si riscalda un solido o un liquido fornendo calore, si osserva un aumento di temperatura della sostanza (aumenta l'energia cinetica) fino ad una precisa temperatura alla quale la quantità di calore viene fornita alla sostanza per rompere le forze intermolecolari e cambiare di stato (in questa situazione la temperatura non cambia).

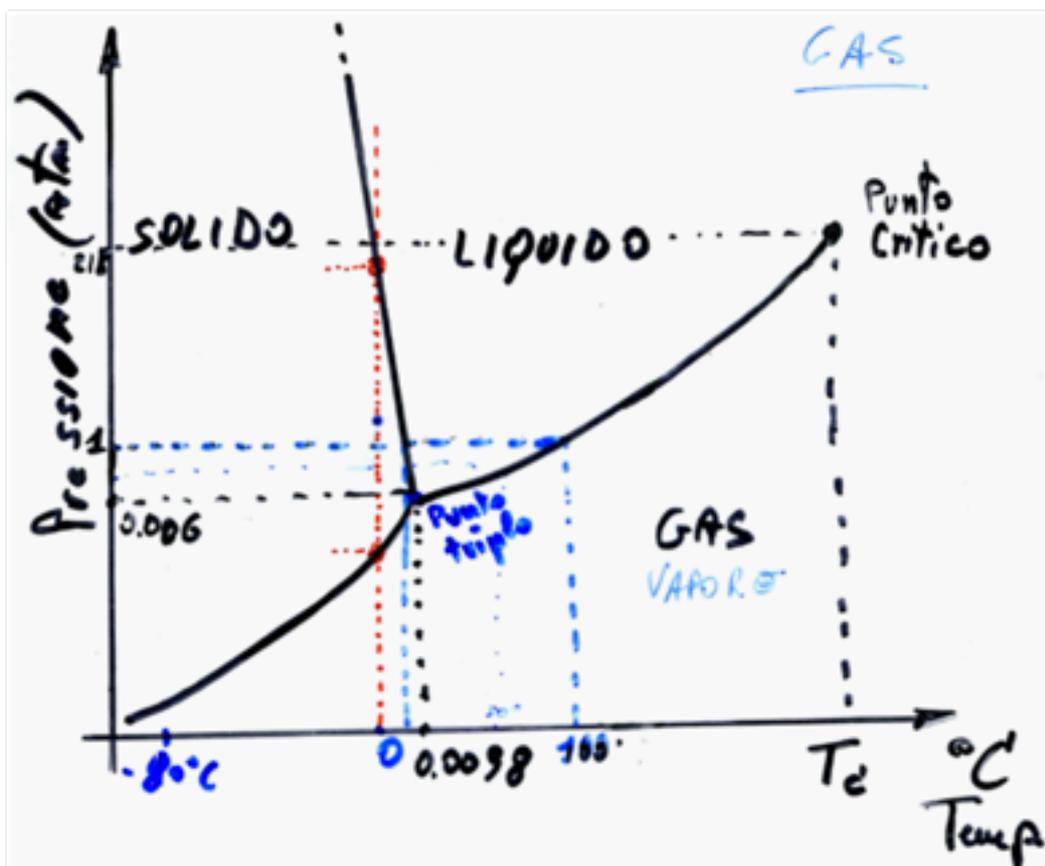


Fusione

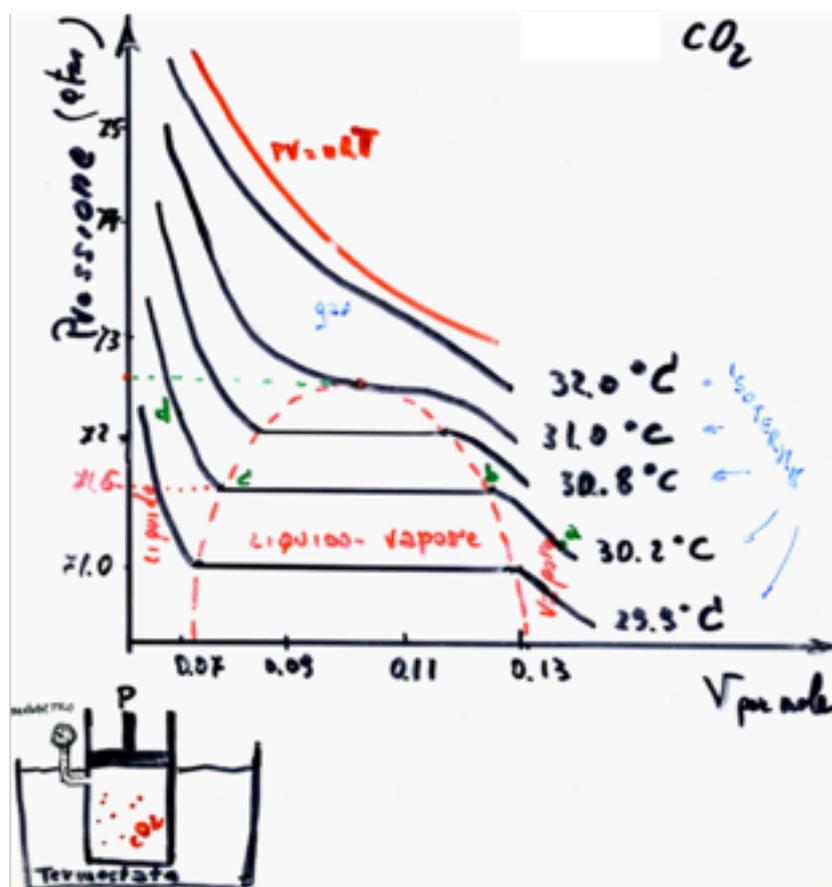
## Diagramma di Stato ( $CO_2$ )



## Diagramma di stato dell'H<sub>2</sub>O



## Esperienza di Andrews



## Punto Critico

I liquidi aumentano la pressione del loro vapore con la temperatura fino ad un certo punto al di sopra del quale non esiste più la fase liquida.

Questo punto, definito da una certa pressione ed una certa temperatura si chiama **PUNTO CRITICO**

Esso è costituito da una Temperatura critica

una Pressione critica

un volume critico

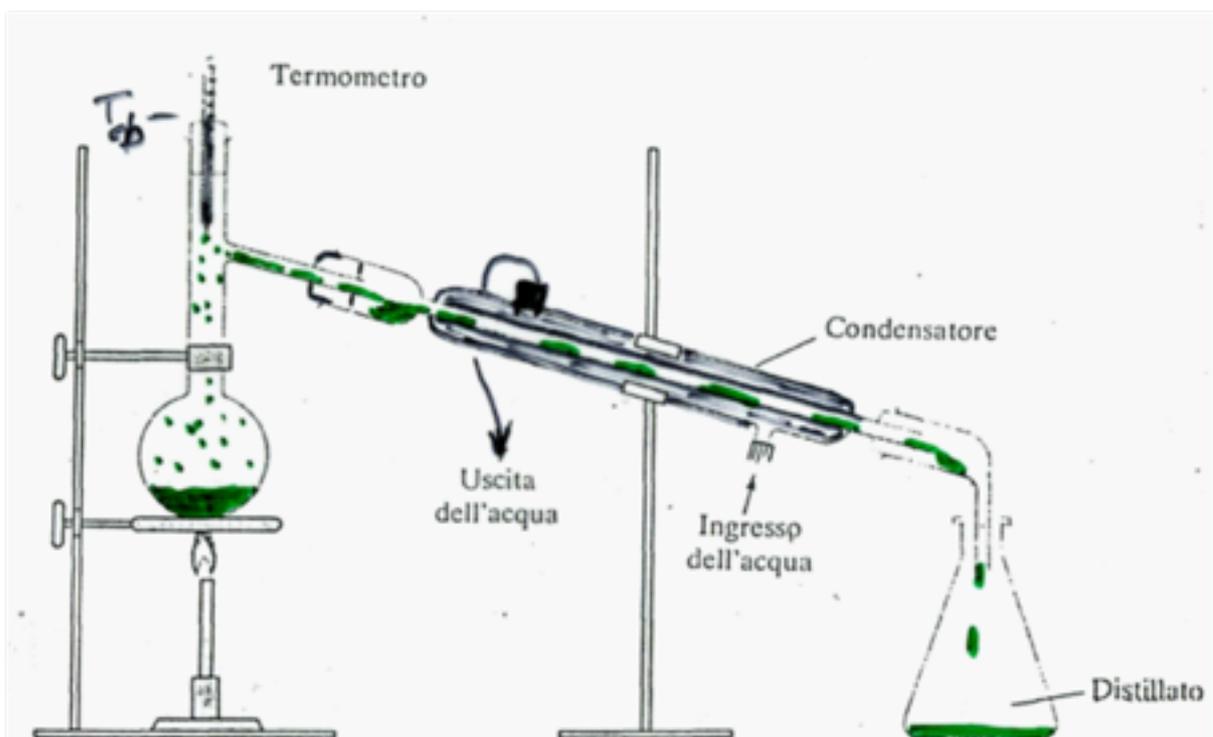
Es. per l'acqua  $T_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 218\text{ atm}$

Il volume critico è il volume al momento in cui il liquido occupa lo stesso volume del gas (non si distingue più la separazione delle due fasi)

### **Punti critici di alcune sostanze**

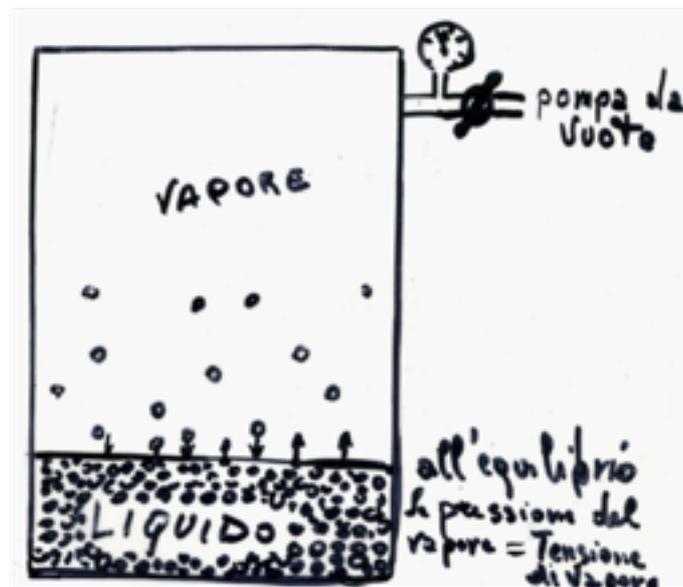
Sostanza	P (atm)	Tc(K)	Vc(cm <sup>3</sup> /mole)	Teb (K ad 1 atm)
He	2.34	5.3	62	4.5
H <sub>2</sub>	13	33.2	65	21
Ne	26.9	44		27
N <sub>2</sub>	34	126	90	77
O <sub>2</sub>	50.5	154	75	90
CH <sub>4</sub>	46.5	191		19
CO <sub>2</sub>	72.8	304	95	195
HCl	83.2	325		188
H <sub>2</sub> S	90.4	373		212
NH <sub>3</sub>	113	405	72	240
H <sub>2</sub> O	218	647	57	373

## DISTILLAZIONE



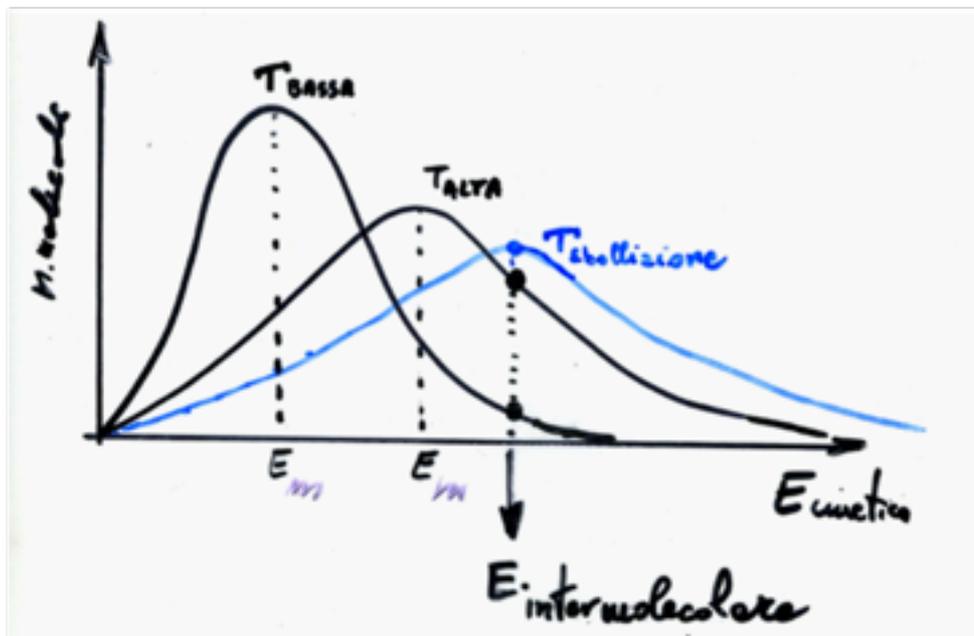
## TENSIONE DI VAPORE

di una sostanza



Quando le molecole che passano in fase gassosa sono in numero uguale a quelle che dalla fase gassosa passano nel liquido allora si è in una situazione di equilibrio

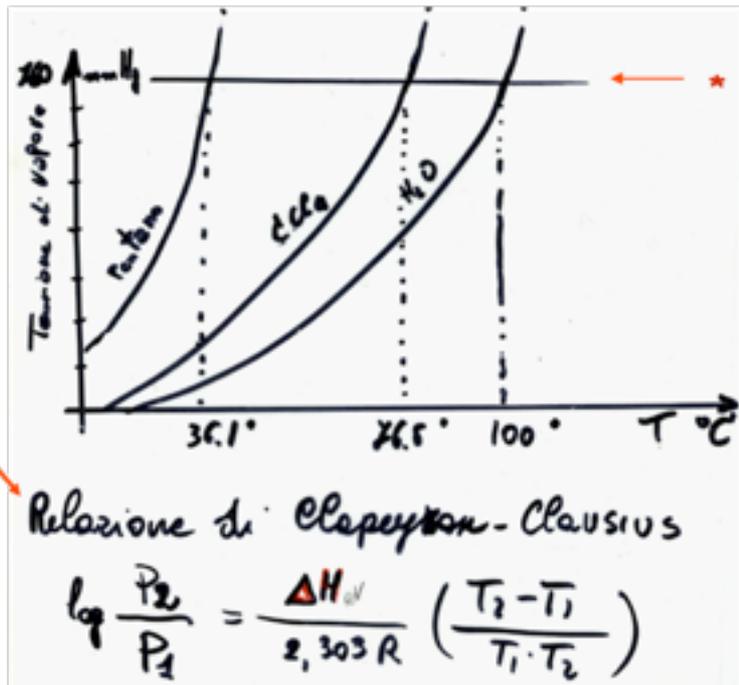
## Tensione di Vapore ed Energia intermolecolare



Anche se l'energia cinetica media delle molecole è inferiore all'energia delle forze intermolecolari, alcune molecole hanno l'energia sufficiente per passare in fase vapore (raggiungono così la Tensione di vapore e quindi la situazione di equilibrio)

## Tensione di Vapore e Temperatura

La tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura secondo la



\*Quando la tensione di vapore è uguale alla pressione atmosferica si raggiunge l'ebollizione

## Tensione di vapore e Umidità relativa

Il barometro indica oltre che la pressione atmosferica, la percentuale di umidità nell'aria.

Il valore 80% di umidità relativa è inteso come il rapporto tra la pressione parziale dell'acqua e il valore della tensione di vapore dell'acqua alla temperatura a cui la pressione parziale è misurata.

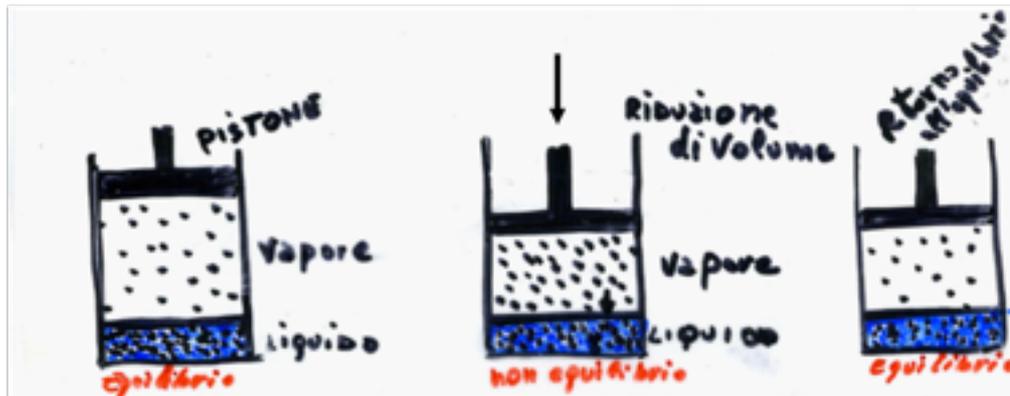
$p_{H_2O} / p^{\circ}H_2O \times 100 = \% \text{ umidità}$   $p_{H_2O}$  raggiunge il valore della tensione di vapore quando piove, ovvero quando l'atmosfera è "satura": 100% umidità!

Più alta è la temperatura più grande è il valore della tensione di vapore e quindi maggiore è la quantità di acqua presente nell'aria. Per questo che d'estate un'umidità relativa dell'80% fa sentire l'aria irrespirabile per la quantità di acqua presente sotto forma di vapore.

D'inverno, a  $Temp < 0^{\circ}C$ , un'umidità relativa del 100% fa sentire comunque l'aria "asciutta", perché la massima quantità di vapore possibile nell'aria è comunque molto piccola ( $p^{\circ}H_2O = p^{\circ}_{ghiaccio}$ ).

## Tensione di vapore e variazione dell'equilibrio

- La tensione di vapore rimane costante se si varia il volume del vapore



Se si sposta la situazione di equilibrio con un aumento di pressione, per ritornare alla situazione di equilibrio alcune molecole di vapore devono tornare nel liquido fino a ripristinare la pressione uguale alla tensione di vapore.

Ciò avviene nel rispetto del "Principio di Lechatelier"

## Principio di Lechatelier

Quando un sistema in equilibrio è soggetto ad un'azione disturbatrice che altera l'equilibrio, il sistema risponde nella direzione che tende ad annullare l'azione e ripristinare l'equilibrio

## SOLUZIONI

### Miscela omogenee di più sostanze mescolate a livello molecolare

Due o più gas sono sempre miscibili in tutte le proporzioni perché non esistono tra loro forze intramolecolari.

Due liquidi o un liquido ed un solido si mescolano solo se le forze intermolecolari all'interno di ciascun liquido o solido sono paragonabili: simile scioglie il simile

**SOLUZIONI IDEALI** : Soluzioni in cui le interazioni dei componenti (A e B) sono tra loro uguali:

Le interazioni liquido A-liquido B sono uguali alle interazioni liquido A-liquido A e liquido B-liquido B

Le soluzioni diluite si comportano come soluzioni ideali

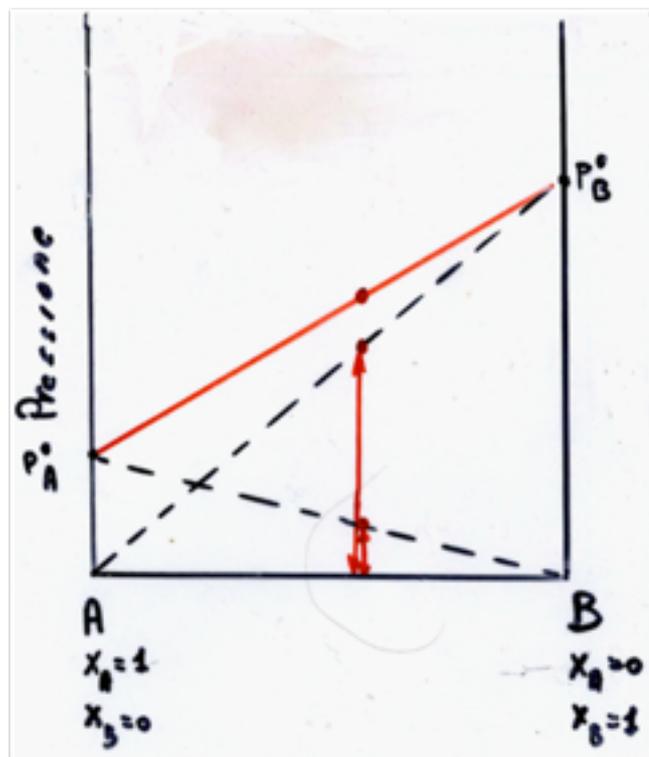
## LEGGE DI RAOULT

La pressione totale del vapore sopra la soluzione di due componenti volatili è data dalla somma delle loro pressioni parziali come dice la legge di Dalton  $P_{tot} = p_A X_A + p_B X_B \dots$ .  
Ma in presenza della miscela liquida la pressione di ciascun componente della miscela è uguale a quella del componente puro per la sua frazione molare nella miscela liquida.

$P_A = p_A^\circ X_A$   $P_B = p_B^\circ X_B$  ...  $P_i = p_i^\circ X_i$   
quindi

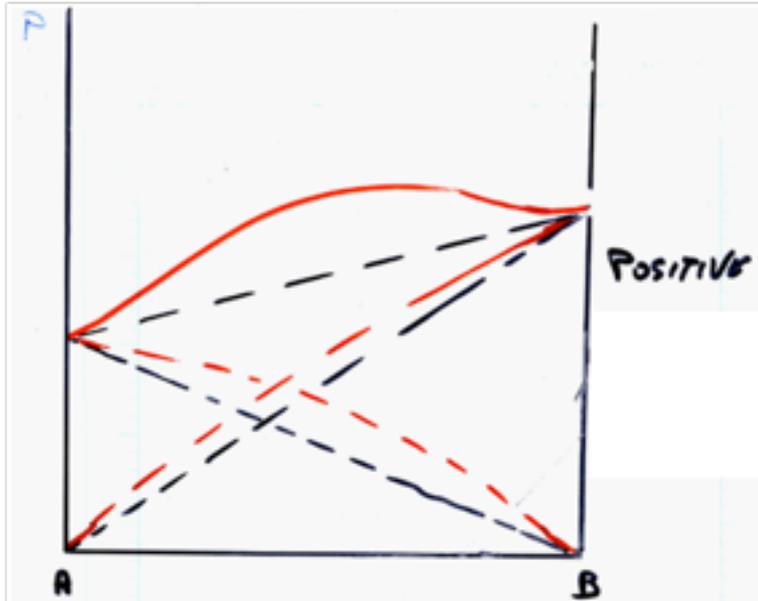
$$P_{tot} = p_A^\circ X_A + p_B^\circ X_B$$

Essendo  $X_A + X_B = 1$  si ha  
 $P_{tot} = p_A^\circ X_A + p_B^\circ (1 - X_A) =$   
 $p_B^\circ + (p_A^\circ - p_B^\circ) X_A$

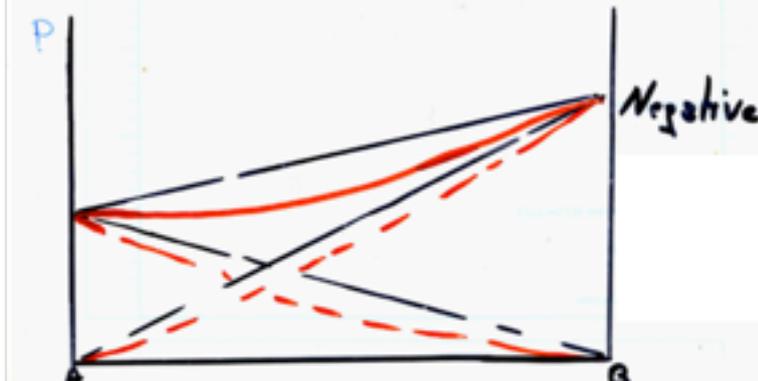


# Deviazioni

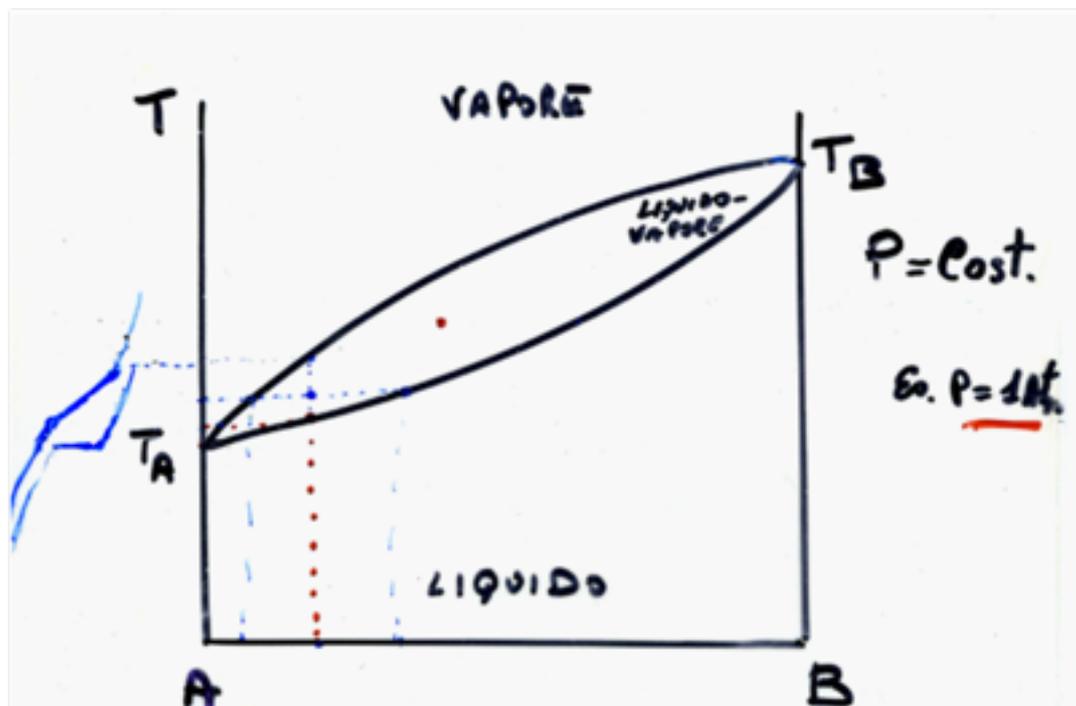
Attrazioni più deboli tra A e B rispetto a quelle tra A e A e B e B



Attrazioni più forti tra A e B rispetto a quelle tra A e A e B e B

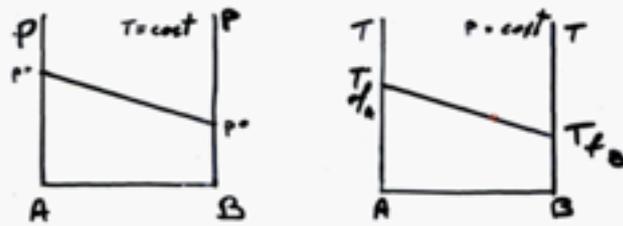


## Diagramma isobaro a due componenti

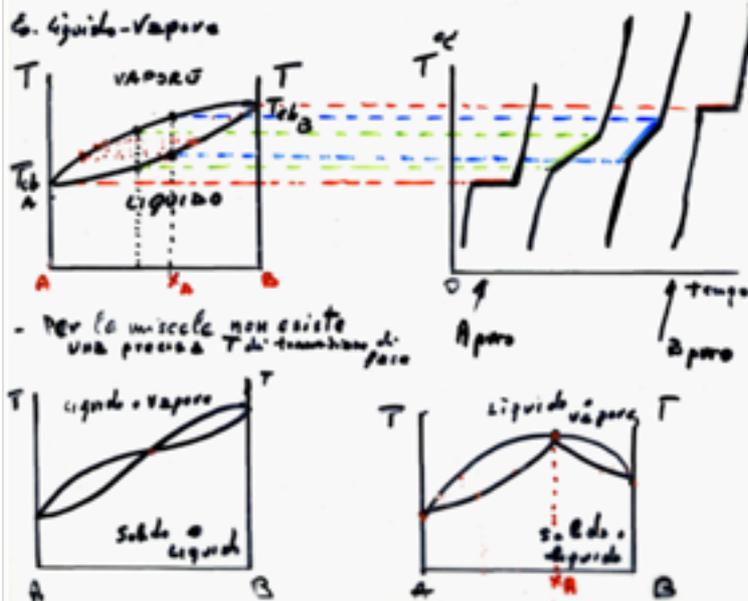


# Costruzione del diagramma di stato a due componenti

Miscela ideali



Liquidi miscibili in tutte le composizioni, ma soluzioni non ideali

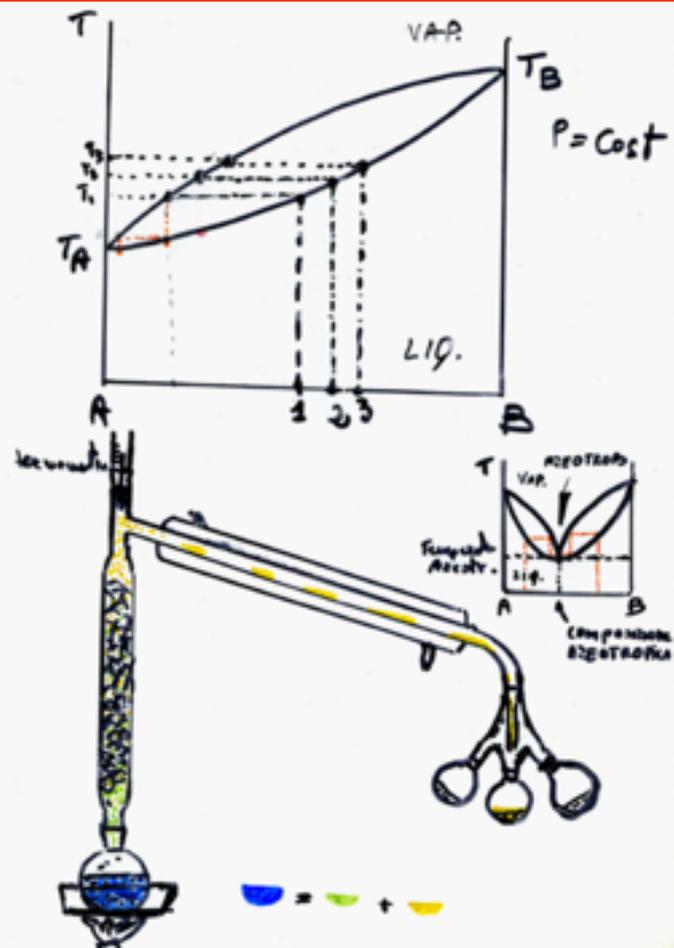


## Distillazione frazionata

La miscela si concentra sempre nel componente più volatile sino a che questo non si separa puro.

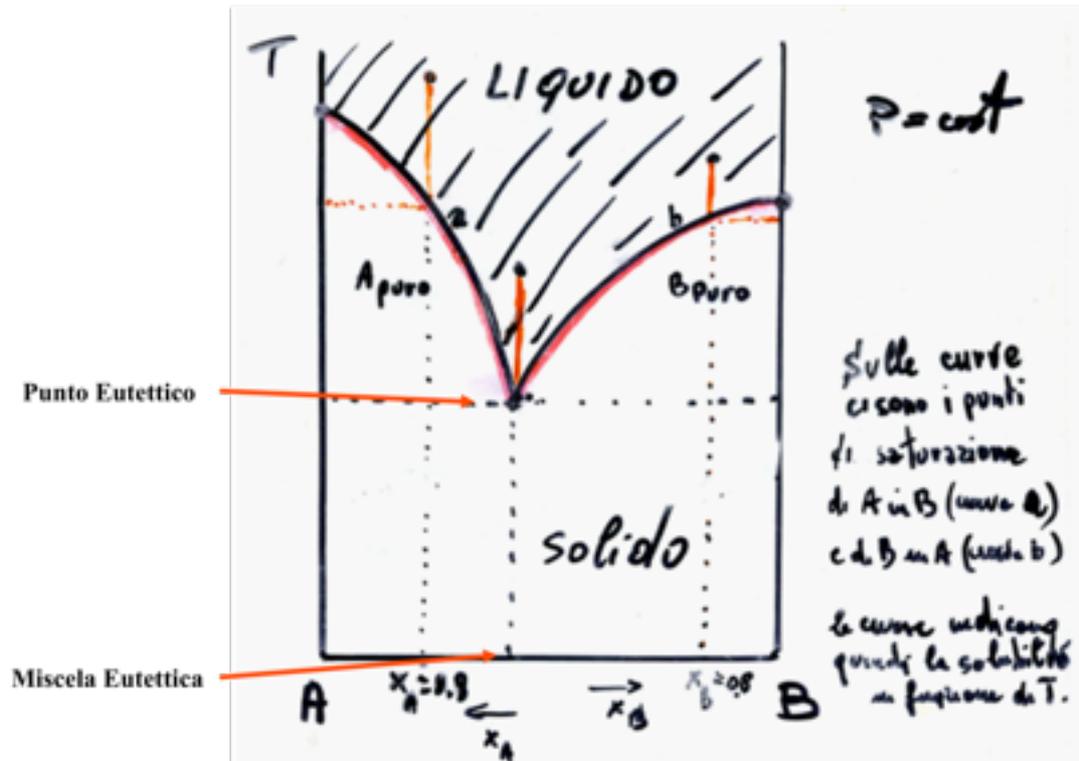
Raccogliendo separatamente i liquidi che si formano alla temperatura di liquefazione, si ottengono i componenti puri

Se esiste una composizione azeotropica, il diagramma si divide in due e la miscela Azeotropica si comporta come un componente puro. La miscela alla composizione azeotropica si comporta come una soluzione ideale.



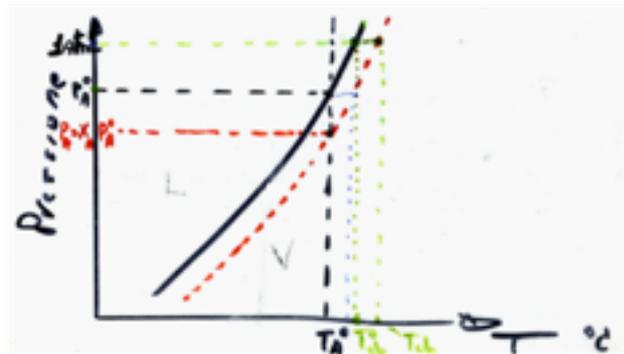
## Equilibrio solido-liquido a due componenti

miscibili in tutti i rapporti nello stato liquido e non miscibili allo stato solido



## Innalzamento Ebullioscopico, Abbassamento Crioscopico

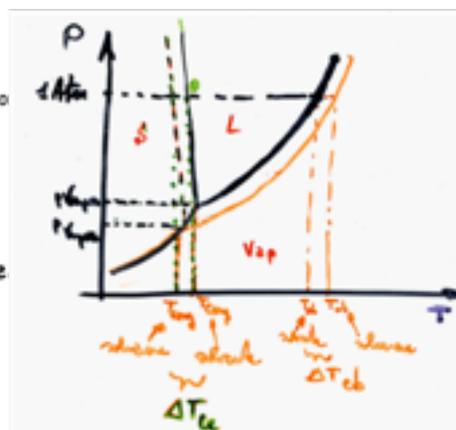
La legge di Raoult porta come conseguenza l'innalzamento del punto di ebollizione di una miscela. Infatti, se la tensione di vapore del liquido nella miscela è più bassa della tensione di vapore del liquido puro allora la tensione di vapore eguaglierà quella atmosferica ( $p_{eb}$ ) a temperatura più alta.



$$\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^0 = K_{eb} m_{\text{soluto}}$$

$K_{eb}$  = costante ebullioscopica tabulata per i solventi

$m$  = molalità = nmoli/kg di solvente



$$\Delta T_{cr} = T_{cr} - T_{cr}^0 = K_{cr} m_{\text{soluto}}$$

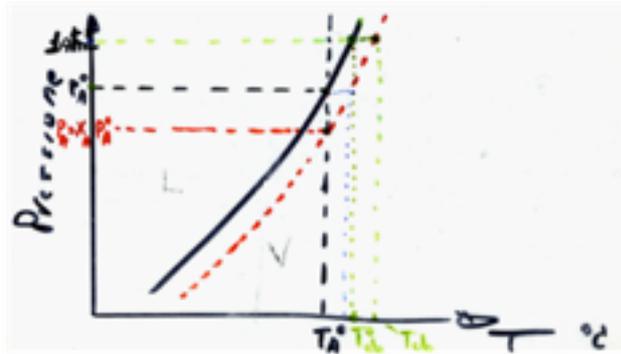
$K_{cr}$  = costante crioscopica tabulata per i solventi

$m$  = molalità = nmoli/kg di solvente

**PROPRIETA' COLLIGATIVE**

## Innalzamento Ebullioscopico, Abbassamento Crioscopico

La legge di Raoult porta come conseguenza l'innalzamento del punto di ebollizione di una miscela. Infatti, se la tensione di vapore del liquido nella miscela è più bassa della tensione di vapore del liquido puro allora la tensione di vapore eguaglierà quella atmosferica ( $p_{eb}$ ) a temperatura più alta.

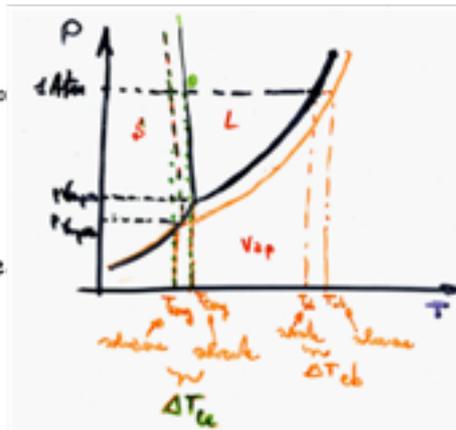


$$\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^{\circ} = K_{eb} m_{\text{soluto}}$$

$K_{eb}$  = costante ebullioscopica tabulata per i solventi

$m$  = molalità = nmoli/kg di solvente

**PROPRIETA' COLLIGATIVE**



$$\Delta T_{cr} = T_{cr} - T_{cr}^{\circ} = K_{cr} m_{\text{soluto}}$$

$K_{cr}$  = costante crioscopica tabulata per i solventi

$m$  = molalità = nmoli/kg di solvente

## Proprietà Colligative

Sono proprietà definite da grandezze per le quali vale la relazione:

$$\text{Proprietà colligativa} \propto \text{Concentrazione delle particelle}$$

Ovvero sono proprietà direttamente proporzionali al numero delle particelle presenti nella miscela che si considera.

Es.

$$PV = nRT$$

$n$  = numero di moli di particelle di qualsiasi gas!!!

$P$ ,  $V$  e  $T$  per i gas ideali sono proprietà colligative

## Abbassamento della tensione di vapore

Considerando la miscela A-B in cui A è il solvente e B è un soluto non volatile ( es.solido) si ha:

$$p_A = p_A^\circ X_A \quad \text{ma } p_A \text{ è anche la pressione totale sulla miscela!}$$

E quindi essendo  $X_A + X_B = 1$   $X_A = 1 - X_B$

$$p_A = p_A^\circ (1 - X_B) \quad p_A = p_A^\circ - p_A^\circ X_B$$

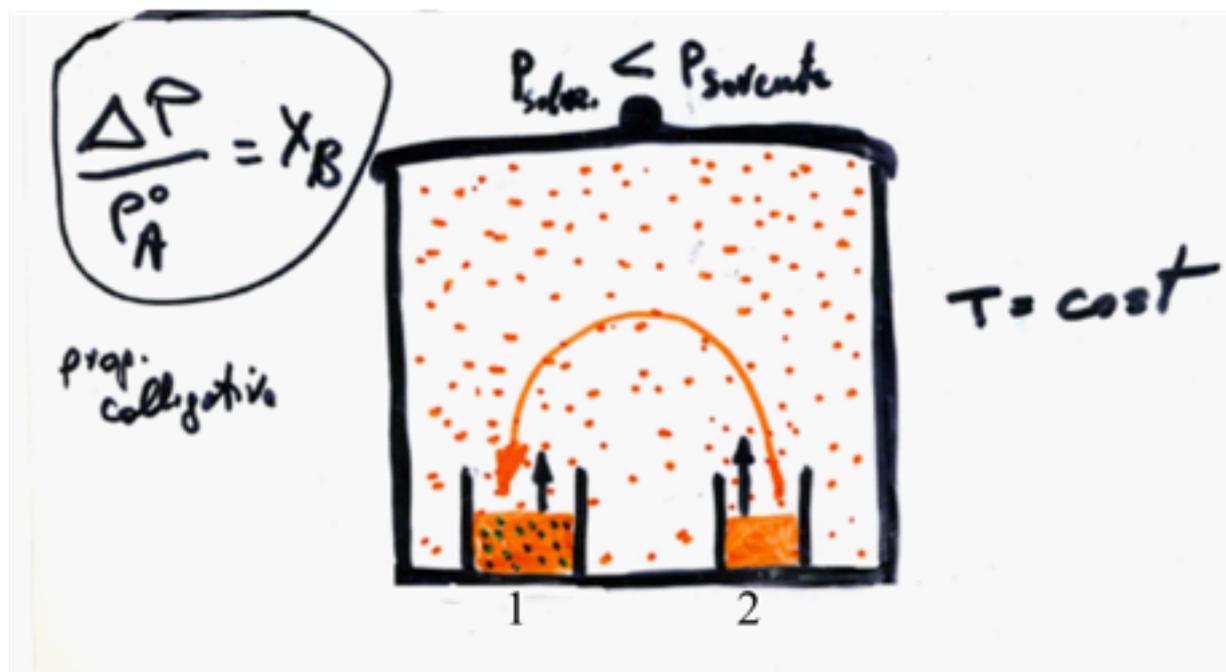
$$p_A^\circ X_B = p_A^\circ - p_A \quad X_B = (p_A^\circ - p_A) / p_A^\circ$$

da cui  $\Delta p = X_B p_A^\circ$

Abbassamento della tensione di vapore

- Proprietà colligativa perché dipende dal numero di particelle di soluto(B)
- E' un abbassamento perché  $p_A$  è sempre minore di  $p_A^\circ$  perché  $X_A < 1$

## Effetto dell'abbassamento della tensione di vapore



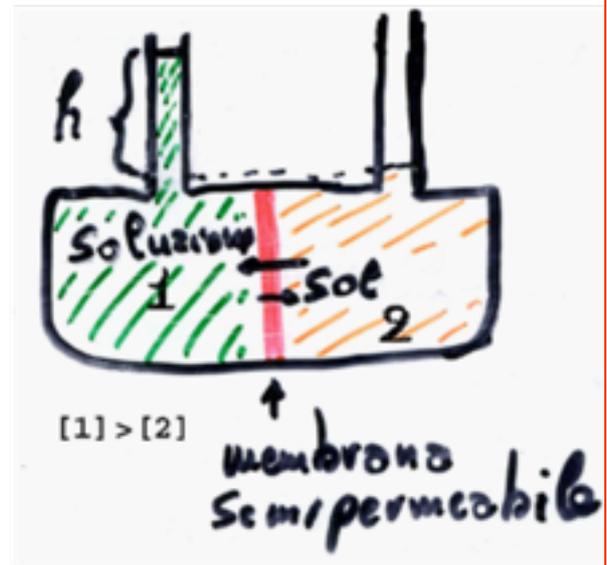
Si raggiunge l'equilibrio quando tutto il solvente del recipiente in cui è puro (2) è passato a diluire la soluzione in 1

# OSMOSI

Fenomeno per cui un solvente passa attraverso una membrana semipermeabile che divide due soluzioni a diversa concentrazione di soluto, verso la soluzione a concentrazione maggiore

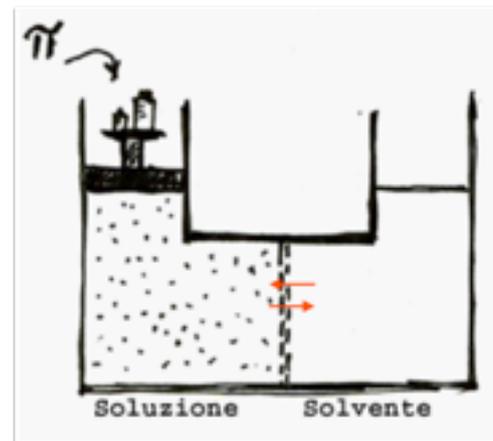
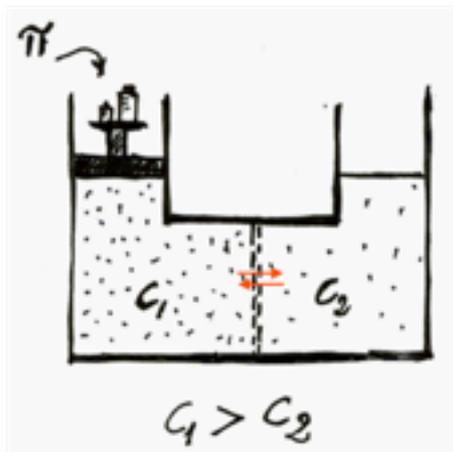
Membrana semipermeabile: una membrana che lascia passare il solvente e non i soluti, di qualsiasi tipo essi siano.

Es. carta, pergamena, pareti delle cellule, membrane artificiali, etc.



## PRESSIONE OSMOTICA

La pressione osmotica è la pressione che si deve esercitare sulla soluzione più concentrata per contrastare il fenomeno dell'osmosi



Se in un comparto c'è solo il solvente la pressione osmotica è attribuita alla sola soluzione e per una soluzione ideale si ha

$$\pi V = nRT \quad \text{ovvero} \quad \pi = \frac{n}{V} RT = CRT \quad \text{dove } C = \text{concentrazione delle particelle di soluto (moli/litro)}$$

## Esercizi sulla pressione osmotica ( $\pi$ )

-Se  $C_1 = 0.1 \text{ M}$  in NaCl e  $C_2 = 0.1 \text{ M}$  in  $\text{MgCl}_2$

Da che parte si sposta il solvente? **Risp: v.destra**

-Se  $C_1 = 0.1 \text{ M}$  in NaCl e  $C_2 = 0.2 \text{ M}$  in glucosio

Da che parte si sposta il solvente? **Risp: fermo**

-Se  $C_1 = 0.1 \text{ M}$  in NaCl +  $0.1 \text{ M}$  in  $\text{MgCl}_2$  e  $C_2 = 0.5 \text{ M}$  in glucosio

Da che parte si sposta il solvente? **Risp: fermo**

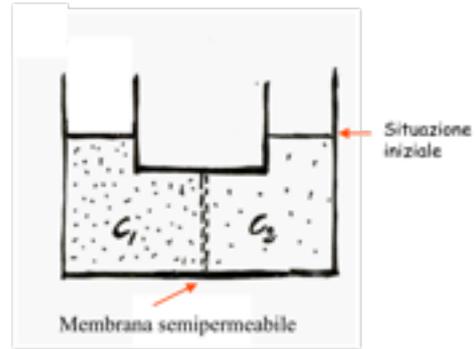
- Calcolare la  $\pi$  di una soluzione  $0.2 \text{ M}$  di  $\text{MgCl}_2$  a  $300\text{K}$

$$\pi = 0.6 \times 0.0821 \times 300 = 14.78 \text{ atm}$$

-Calcolare la massa molecolare di una proteina se  $12 \text{ g}$  della stessa disciolti in  $100\text{mL}$  di acqua danno all'osmometro una  $\pi = 0.15 \text{ atm}$  a  $300\text{K}$

$$C = \pi/RT = 0.15/0.0821 \times 300 = 6.1 \cdot 10^{-3} \quad n = 0.0061 \times 0.1 = 6.1 \cdot 10^{-4}$$

$$MM = 12/6.1 \cdot 10^{-4} = 19672$$



Ricordarsi che la concentrazione  $C$  da utilizzare nella  $\pi = CRT$  è delle particelle effettivamente presenti in soluzione.

Il soluto è, per le proprietà colligative, l'insieme delle varie specie presenti in soluzione. In questo senso le proprietà colligative non dipendono dalla natura del soluto.

## Coefficiente di Van't Hoff (i)

Poiché le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle che effettivamente esistono in una soluzione, Van't Hoff ha introdotto un coefficiente che permette, nel caso che una sostanza si dissocia in soluzione, di ricavare il numero totale di particelle della sostanza nota la sua concentrazione molare.

Per ricavare la concentrazione delle particelle effettivamente presenti si deve conoscere il suo grado di dissociazione  $\alpha$ . Bisogna anche ricordare che il coefficiente va introdotto solo per soluzioni in cui il soluto è costituito da una sola sostanza.

Grado di dissociazione  $\alpha = n_{(\text{moli dissociate})}/n_{(\text{moli iniziali})}$  si ha che  $0 \leq \alpha \leq 1$

Se  $C^0 =$  concentrazione iniziale (della sostanza indissociata)

si avrà che in soluzione dopo dissociazione

$$\begin{aligned} C_{(\text{sost. rimasta indissociata})} &= C^0 - \alpha C^0 \\ C_{(\text{sost. dissociata})} &= \alpha C^0 \quad \text{che dovrà essere} \end{aligned}$$

moltiplicata per il numero di parti in cui si dissocia ( $v$ )

$$\begin{aligned} \text{per dare il numero di particelle derivate dalla dissociazione} \quad C_{(\text{Tot. Specie derivate})} &= v\alpha C^0 \\ C_{(\text{totale})} &= C^0 - \alpha C^0 + v\alpha C^0 = \end{aligned}$$

$$i = [1 + (v - 1)\alpha] C^0 \quad \text{da cui} \quad \boxed{i = [1 + (v - 1)\alpha] \text{ Coeff. di Van't Hoff}}$$

Pertanto per le proprietà colligative si avrà:

$$\Delta P_A = i n_B / (i n_B + n_A) p_A^0 \quad (B = \text{soluto}) \quad \text{o} \quad \Delta T = i K m \quad \text{o} \quad p = i C^0 RT$$

NB = il coeff. di Van't Hoff si applica alle soluzioni in cui il soluto è una sola sostanza di cui si conosce il grado di dissociazione.