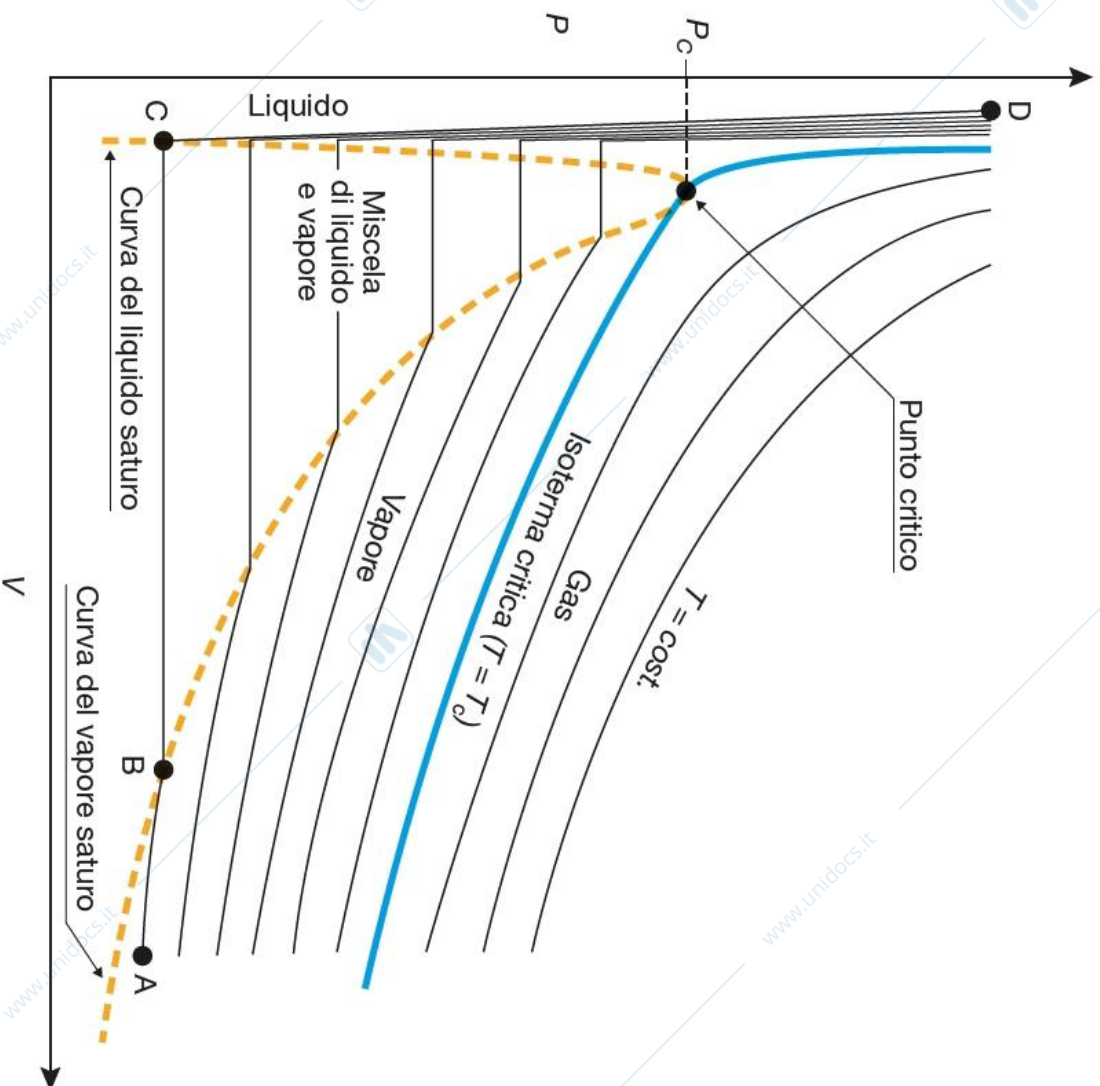


Diagramma di stato PV di un fluido puro



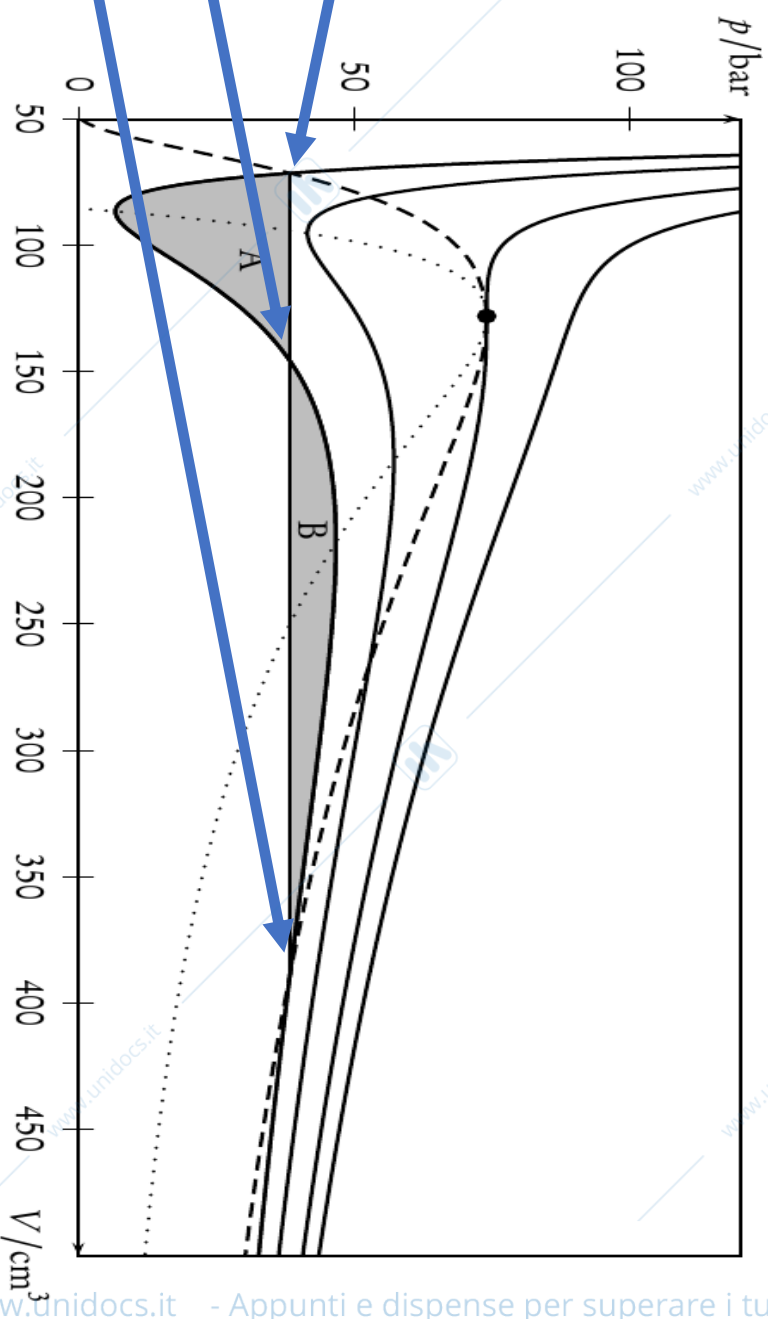
L'equazione di van der Waals è un'equazione di terzo grado rispetto al volume.

$$P \equiv \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \implies v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{a}{P}b = 0$$

Se si ha un'unica radice reale, si è in presenza di una sola fase stabile liquida o gassosa.

Se le radici reali sono tre, si ha un equilibrio liquido-vapore.

- Il volume maggiore è quello del **vapore saturo**.
- Il valore intermedio rappresenta **una fase instabile** $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$
- Il volume minore è quello del **liquido saturo**.



Nella zona bifasica, i punti dove l'isoterma è **decescente** rappresentano una fase liquida o vapore metastabile.

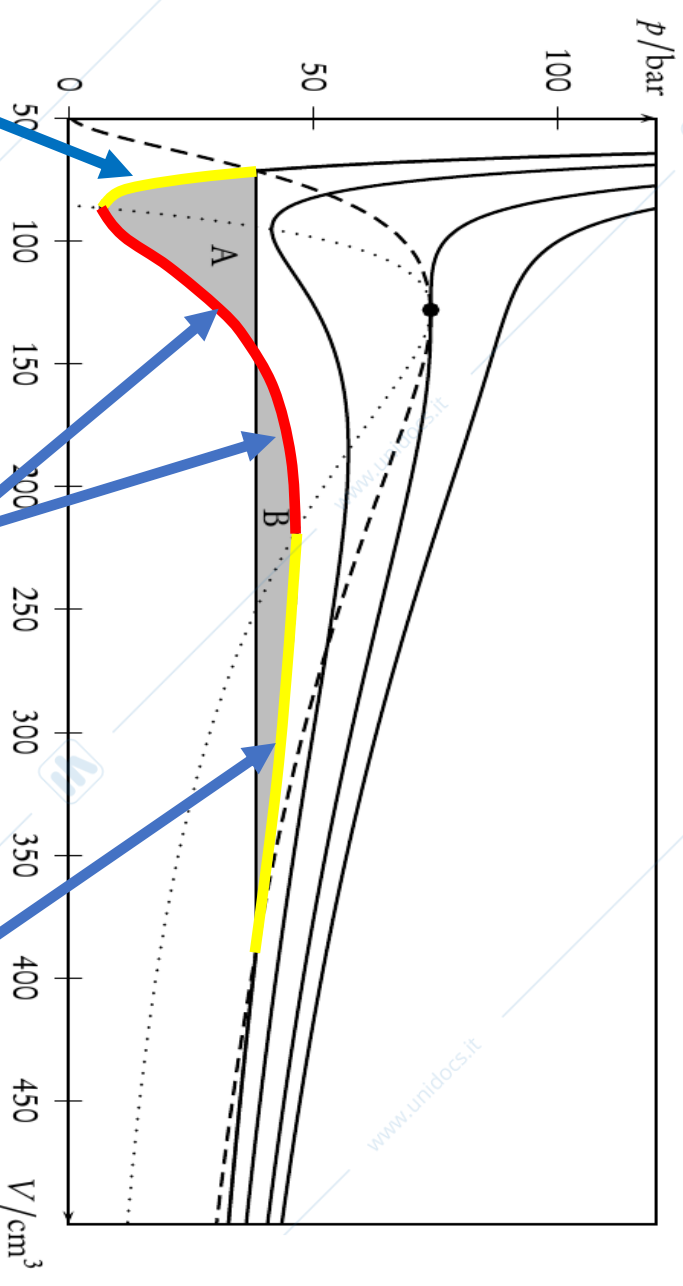
Nella regione dove l'isoterma è **crescente**, la fase è instabile (all'aumentare della pressione il volume aumenta invece di ridursi!).

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$$

Liquido metastabile

Fluido instabile

Vapore metastabile



Equazione di van der Waals

L'equazione di van der Waal descrive bene il comportamento qualitativo di un fluido, infatti prevede:

- l'esistenza sia di una fase aeriforme sia di una fase liquida;
- l'esistenza di un equilibrio liquido-vapore;
- l'esistenza di fasi liquide e vapore metastabili : **il sistema è monofasico, ma le condizioni bifasiche sono più stabili;**
- l'esistenza di un punto critico e di un'isoterma critica.

Condensazione

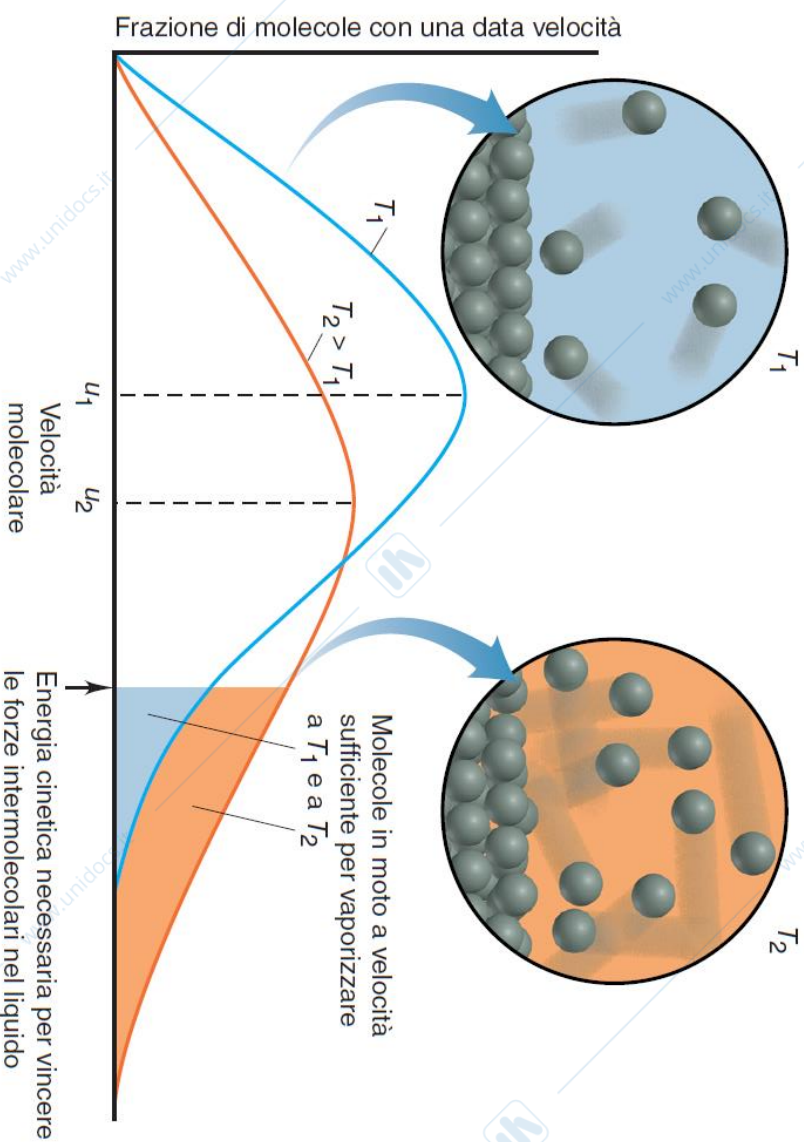
Se si riduce la temperatura di un gas reale, l'energia cinetica molecolare diminuisce, quando le molecole sono sufficientemente lente le forze di attrazione intermolecolari le possono aggregare formando una fase liquida.

L'aggregazione è favorita dalla presenza di minuscole particelle disperse nel fluido (nuclei di condensazione) o dalle pareti del recipiente che adsorbendo le molecole gassose ne aumentano localmente la concentrazione.

Evaporazione

Aumentando la temperatura di un liquido, aumentano le molecole che hanno sufficiente energia cinetica per liberarsi dall'attrazione delle altre molecole nella fase condensata.

Le molecole con sufficiente energia che sono all'interfaccia possono passare alla fase vapore.



Punto critico

Nel punto critico si ha la scomparsa della transizione di fase liquido-vapore, il volume del liquido saturo diventa uguale al volume del vapore saturo. La temperatura, la pressione e il volume nel punto critico sono dette critiche.

Temperatura critica

Se la temperatura di un gas è sufficientemente alta (maggiore della temperatura critica), l'energia cinetica contrasta così efficacemente le forze di attrazione che non è più possibile avere la sua condensazione.

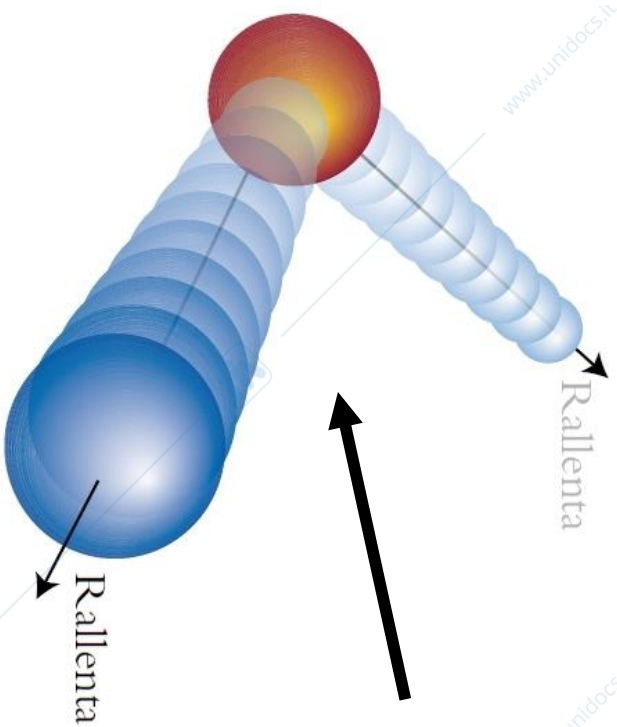
Un aumento di pressione avvicina le molecole, ma l'alta energia cinetica non le permette di aggregarsi.

Espansione

forza attrattive



$$\langle v^2 \rangle \downarrow \Rightarrow T \downarrow$$



Effetto Joule-Thomson

$$T = \frac{M \langle v^2 \rangle}{3R}$$

L'espansione di un gas può diminuire o aumentare la sua temperatura.

Se le **forze intermolecolari sono attrattive**, le **molecole allontanandosi rallentano**, la **temperatura diminuisce**.

Se le **forze intermolecolari sono repulsive**, le **molecole allontanandosi accelerano**, la **temperatura aumenta**.

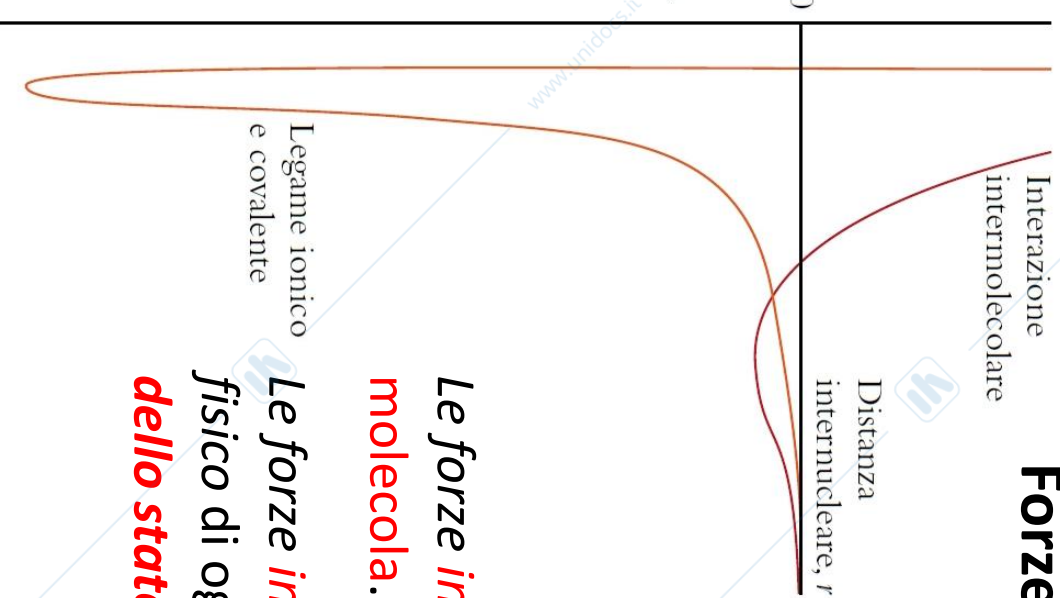
Stati di aggregazione, energia potenziale ed energia cinetica

Le proprietà di ogni fase sono determinate dal bilanciamento tra l'energia *potenziale* e l'energia *cinetica* delle particelle.

L'energia *potenziale* si manifesta come *forze attrattive* o *repulsive* tra le particelle.

L'energia *cinetica* è associata al movimento e tende a disperdere le particelle.

| Forze attrattive ed energia cinetica | | Proprietà |
|--------------------------------------|---|---|
| Gas | Le forze attrattive sono deboli rispetto all'energia cinetica. | Le particelle sono molto lontane. Un gas non ha né forma né volume propri. |
| Liquido | Le forze attrattive sono maggiori perché le particelle hanno minore energia cinetica. | Un liquido può scorrere e cambiare forma, ma ha un volume proprio. |
| Solido | Le forze attrattive sono dominanti. Le particelle occupano posizioni fisse. | Un solido ha forma e volume propri. |



Forze intermolecolari e forze di legame (intramolecolari)

Le forze intermolecolari sono dovute all'attrazione di natura elettrostatica tra molecole o tra ioni e molecole.

Le forze intermolecolari sono più deboli delle forze di legame perché si esercitano tra cariche minori e a distanze maggiori.

Le forze intramolecolari o di legame si esercitano all'interno di una molecola. Il comportamento chimico è lo stesso in qualsiasi fase.

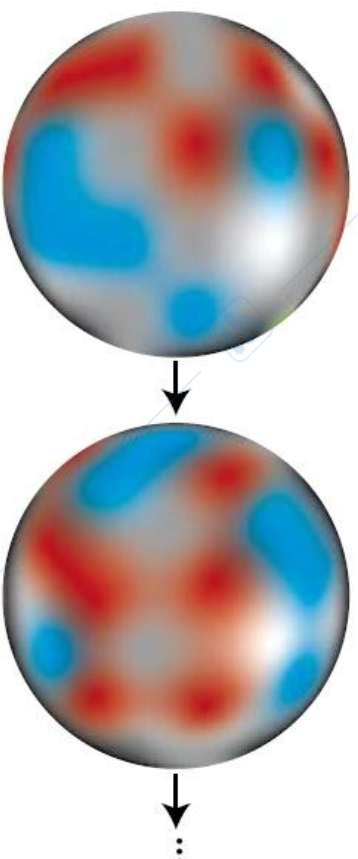
Le forze intermolecolari si esercitano tra le molecole. Il comportamento fisico di ogni fase è diverso perché l'entità di queste forze varia a seconda dello stato fisico.

Momenti di dipolo istantanei

Le fluttuazioni della distribuzione elettronica creano in una molecola delle momentanee differenze di carica elettrica.

Si hanno dei momenti di dipolo istantanei che cambiano rapidamente di direzione e intensità.

I momenti di dipolo istantanei di una molecola apolare se mediati nel tempo risultano nulli.

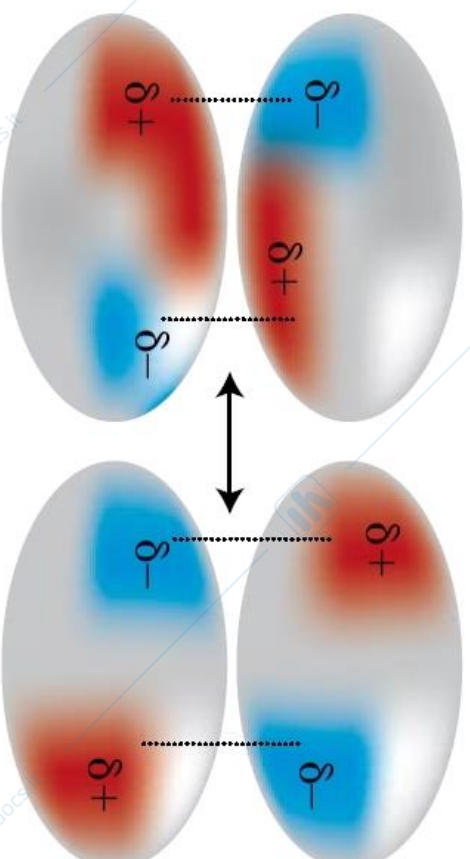


Forze di London (forze di dispersione)

Se le molecole sono lontane, non si influenzano reciprocamente.

I dipoli istantanei di molecole vicine si influenzano reciprocamente.

Le fluttuazioni elettroniche tendono sincronizzarsi in modo che i dipoli istantanei generino un'attrazione reciproca tra le molecole.

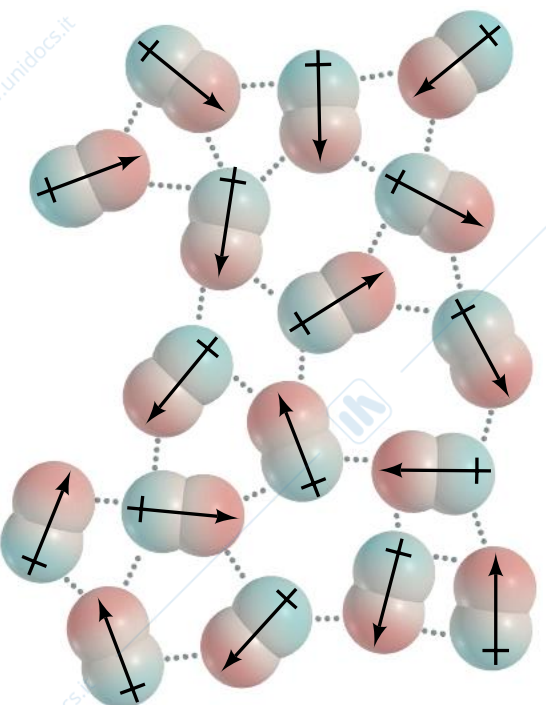


Forze di London (forze di dispersione)

Indipendentemente dalla posizione reciproca delle molecole, la distribuzione degli elettroni di molecole interagenti risulta sempre correlata in modo produrre delle forze attrattive tra le molecole.

Le interazioni non sono influenzate l'orientamento delle molecole.

Le forze di dispersione non dipendono dalla temperatura.



Polarizzabilità

Le forze di dispersione dipendono dalla quanto una molecola è polarizzabile per effetto di un campo elettrico esterno.

Questa proprietà è quantificata dalla polarizzabilità

$$\mu_{\text{indotto}} = \alpha E \quad [\alpha] = \text{Cm}^2\text{V}^{-1}$$

α : polarizzabilità di una molecola

μ : dipolo elettrico indotto

E : intensità di campo elettrico

Spesso in sostituzione della polarizzabilità è riportato il volume di polarizzabilità

$$\alpha' = \frac{10^6}{4\pi\epsilon_0} \alpha \quad [\alpha'] = \text{cm}^3$$

α' : volume di polarizzabilità

ϵ_0 : costante dielettrica nel vuoto

Polarizzabilità

La polarizzabilità tende a crescere all'aumentare della dimensione di una molecola. Maggiore è il numero di elettroni meno fortemente tende a trattenerli la molecola.

La polarizzabilità di un atomo **aumenta lungo un gruppo** perché aumenta il raggio atomico, le nuvole elettroniche più grandi si distorcono più facilmente.

La polarizzabilità **diminuisce lungo un periodo** a causa dell'aumentare di Z_{eff} .

I cationi sono più piccoli degli atomi da cui si formano, pertanto sono meno polarizzabili; al contrario gli anioni sono più polarizzabili.

Forze di London (forze di dispersione)

L'energia potenziale di dispersione tra una molecola 1 e una molecola 2 è espressa in forma semplificata dalla seguente equazione:

$$E_p \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

α_1 e α_2 : polarizzabilità delle molecole 1 e 2

r : distanza tra i centri di massa delle due molecole

Massa molare e temperature di ebollizione

L'intensità delle forze di dispersione è maggiore per le molecole con dimensioni maggiori, più polarizzabili.

Per molecole simili, la polarizzabilità, è correlata con la massa molare.

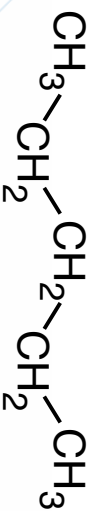
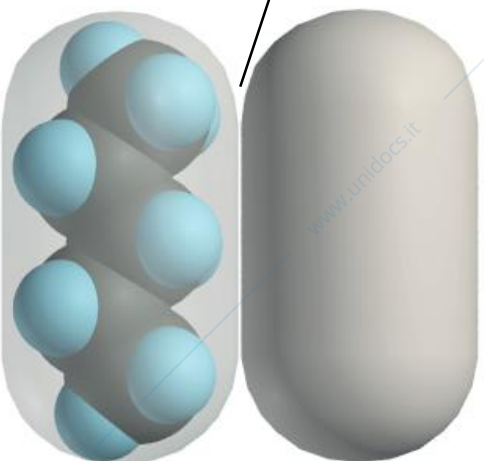
| Sostanza modello | | Temperatura di ebollizione (K) | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 7A (17) | 8A (18) | He 4,003 4,22 | Ne 20,18 27,1 |
| F ₂ 38,00 85,0 | Ar 39,95 87,3 | Br ₂ 159,8 333 | Kr 83,80 120 |
| Cl ₂ 70,91 239 | I ₂ 253,8 458 | Xe 131,3 165 | |

Intensità crescente delle forze di dispersione

Le forze di London dipendono dalla forma molecolare

Le forze di dispersione nel n-pentano sono maggiori di quelle nel 2,2 dimetilpropano (neopentano).

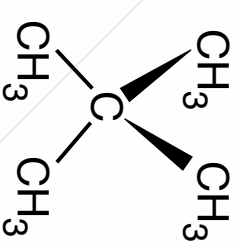
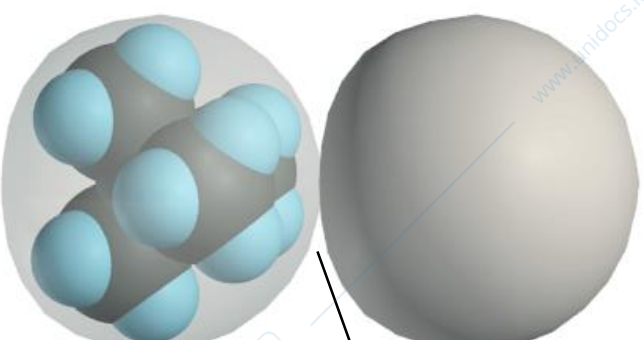
Più punti dove le forze di dispersione possono agire



n-Pentano

temperatura di ebollizione = 36,1 °C

Meno punti dove le forze di dispersione possono agire



Neopentano

temperatura di ebollizione = 9,5 °C

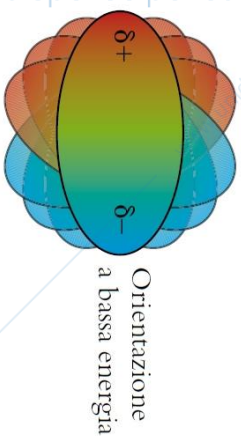
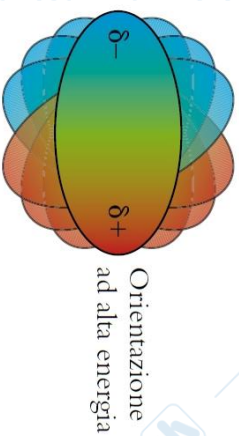
Forze dipolo-dipolo - Effetto di orientazione nei fluidi

Momento di dipolo elettrico

$$\oplus - \ominus \quad \mu = qd \quad [\mu] = C m$$

d : distanza tra le cariche

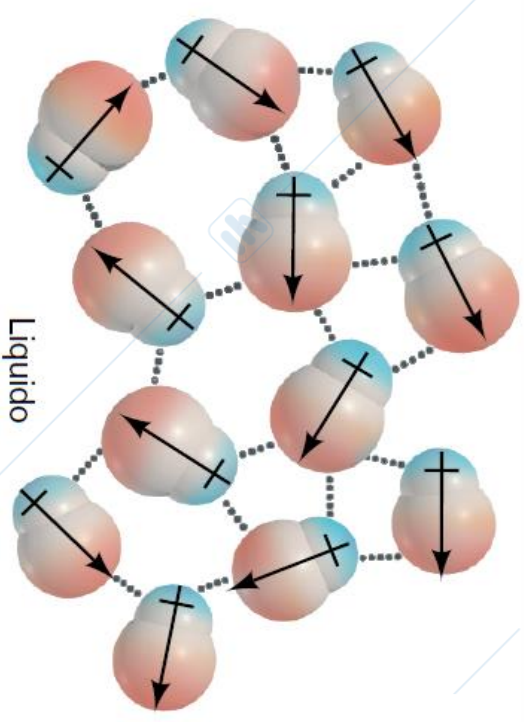
q : modulo della quantità di carica



Una molecola polare che ruota in prossimità di un'altra molecola trascorre più tempo nell'orientazione di energia minore.

Le molecole sono in continuo movimento.

Le **cariche parziali di una molecola** attraggono le cariche opposte vicine e **le molecole passano più tempo con i dipoli orientati in modo da attrarsi reciprocamente.**



Effetto di orientazione - Forze dipolo-dipolo nei fluidi (forze di Keesom)

Nel caso in cui le molecole abbiano un dipolo elettrico permanente (molecole polari) si hanno interazioni tra i dipoli permanenti.

- I dipoli permanenti di molecole vicine interagiscono orientando le molecole in modo favorevole alla loro reciproca attrazione.
- Nei fluidi, l'effetto di orientamento è contrastato dal moto molecole.
- ***Maggiore è l'energia cinetica molecolare, minore è l'effetto dell'orientamento causato dai dipoli permanenti.***
- ***All'aumentare della temperatura, aumenta l'energia cinetica e diminuisce l'effetto dell'orientamento dovuto ai dipoli permanenti.***
- Quando l'effetto dell'orientamento è trascurabile, la disposizione casuale delle molecole annulla l'effetto delle forze dipolo-dipolo.

Energia potenziale dipolo-dipolo nei fluidi

L'espressione semplificata dell'energia potenziale dovuta interazioni tra dipoli permanenti mobili è

$$E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^6 kT}$$

μ_1, μ_2 : momenti dipolari delle molecole 1 e 2

k : costante di Boltzman

T : temperatura assoluta

Energia potenziale dipolo-dipolo nei solidi

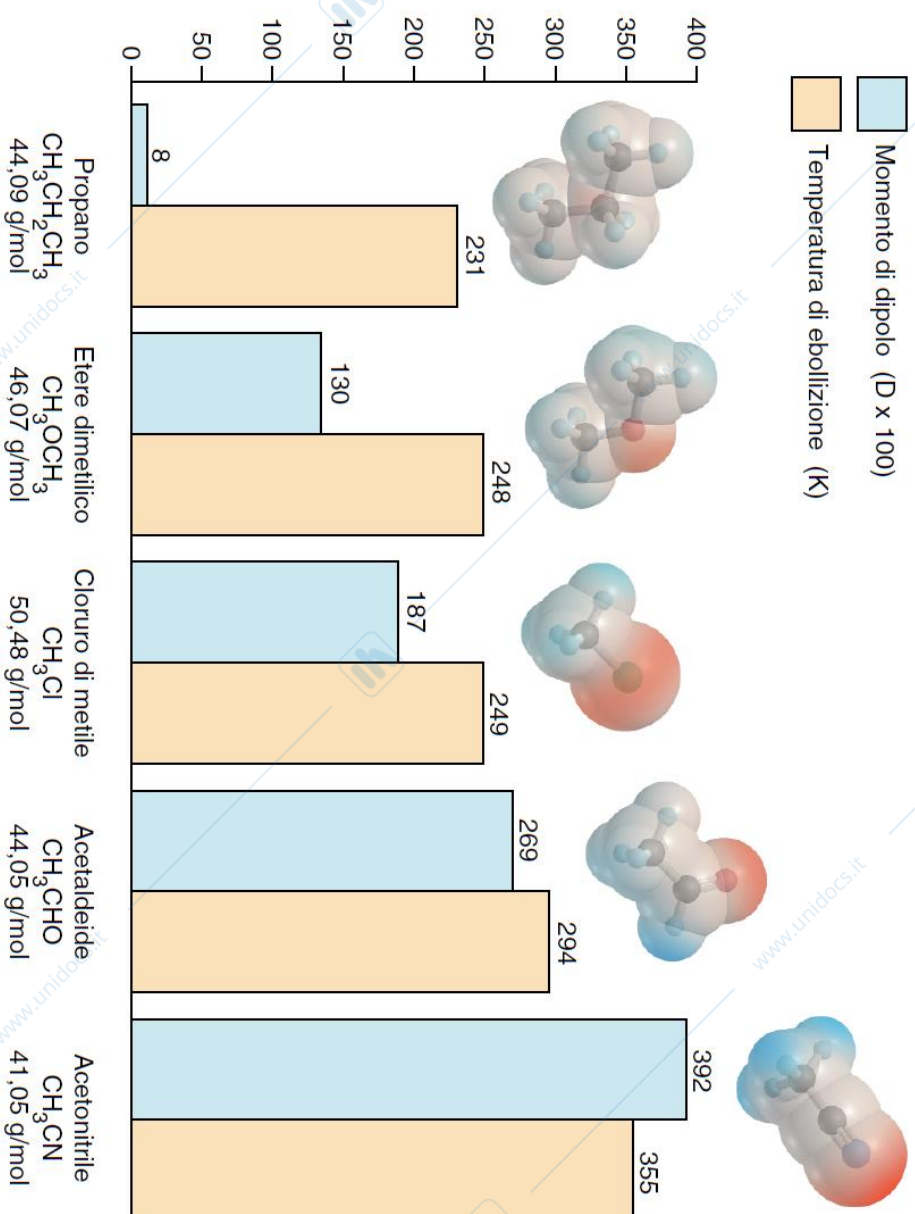
Le molecole polari in un solido non cambiano orientazione

molecole polari 1 e 2 $E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ dipoli permanenti fissi

μ_1, μ_2 : momenti dipolari delle molecole 1 e 2

Temperature di ebollizione di sostanze con masse molari simili

La temperatura di ebollizione aumenta con il momento di dipolo.



Forze quadrupolo-quadrupolo nei fluidi (effetto di orientazione)

Momento di quadrupolo lineare: $Q = qd^2$ $[Q] = Cm^2$

Q : *quadrupolo lineare* ($\ominus - 2 \oplus - \ominus$ oppure $\oplus - 2 \ominus - \oplus$)

d : *distanza tra le cariche*

La presenza nelle molecole di un quadripolo causa delle interazioni quadrupolo-quadrupolo.

- *Le interazioni quadrupolo-quadrupolo sono più deboli delle interazioni dipolo-dipolo e hanno un più breve raggio d'azione.*
- *Analogamente alle interazioni dipolo-dipolo, l'orientamento delle molecole è contrastato dall'energia cinetica molecolare, per cui anche queste interazioni dipendono dalla temperatura.*

In presenza di molecole polari si hanno anche interazione quadrupolo-dipolo.