

LEGGE DEI GAS

PRESSIONE → è definita come la forza divisa una superficie su cui agisce:

$$P = F/A \quad (\text{N/m}^2 = \text{Pa}).$$

$$1 \text{ bar} = 105\text{Pa} \quad (1.01325 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa} = 1.00 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg / torr} = 101.325\text{kPa})$$

Barometro → misurare la pressione atmosferica

Internet → 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.

LEGGE DI BOYLE → quando si riduce il volume di un gas la pressione aumenta ma aumenta seguendo una legge precisa (la legge di Boyle) che dice che: a temperatura costante il prodotto

$$P \cdot V \text{ è costante } (P \cdot V = k)$$

La legge ci dice anche qualcos'altro: immaginiamoci di essere in una situazione in cui si ha un grande volume, questo corrisponde ad una pressione piccola. Iniziamo a comprimere il gas (spostandoci verso sinistra sull'asse delle x nel grafico) diminuendo il volume di una certa quantità, la pressione di conseguenza è aumentata di una certa quantità. Comprimendo ulteriormente il gas (spostandosi ancora verso sinistra sull'asse delle x) si nota che la variazione di pressione associata a questa compressione è decisamente più grande. Quindi il volume e la pressione non variano uno rispetto all'altro in modo costante, è solo il loro prodotto ad essere costante.

$$(P \cdot V)_T = K_1$$

la T al pedice significa che operiamo quella trasformazione a temperatura costante

Internet → stabilisce che, ad una data temperatura e per una data quantità di gas, il prodotto PV è costante. $PV = C$ T e n costanti

È una legge limite, rigorosamente valida per un gas ideale. I gas reali obbediscono a tale legge a basse pressioni ed alte temperature.

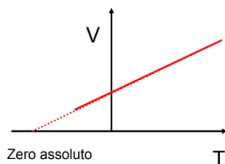
LEGGE DI CHARLES (o di GAY-LUSSAC) → se la pressione rimanesse costante ed aumentasse la temperatura cosa succederebbe al volume del gas? Il volume aumenta con una proporzionalità diretta rispetto alla temperatura (Legge di Charles o di Gay-Lussac).

$$(\Delta V / \Delta T)_P = K_2$$

Internet → stabilisce che, ad una data pressione e per una data quantità di gas, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura.

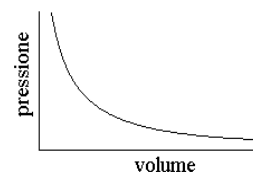
P e n costanti

È una legge limite, rigorosamente valida per un gas ideale. I gas reali T se ne discostano a basse temperature.



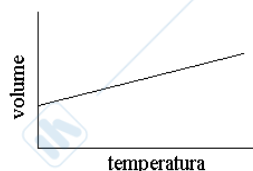
l'isoterma di Boyle

$$P V = \text{cost.}$$



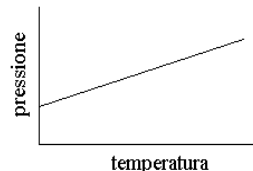
l'isobara di Charles

$$V/T = \text{cost}$$



l'isocora di Gay Lussac
(= a volume costante)

$$P/T = \text{cost}$$



LEGGE DI AMONTON (o la legge di GAY-LUSSAC) → cosa succede alla pressione di un gas se aumenta la temperatura ad un volume costante? La pressione aumenta (Legge di Amonton).

$$(\Delta P / \Delta T)_V = K_3$$

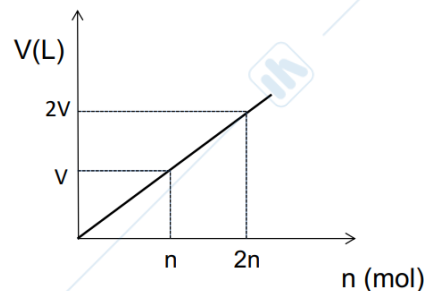
LEGGE DI AVOGADRO → altra legge dei gas che ci dice che il rapporto tra il volume e la quantità di materia a temperatura e pressione costanti è una costante

$$(V / n)_{T,P} = K_4$$

quindi a P e T fissate il volume di un gas è direttamente proporzionale alla sua quantità di sostanza ($V \propto n$)

Internet → stabilisce che, ad una data pressione e temperatura, volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole (e di moli).

$$V = C \cdot n \quad \text{a P e T costanti}$$



LA LEGGE DEI GAS IDEALI → queste 4 leggi viste fin ora vengono sintetizzate in un'unica relazione nota come Legge dei Gas Ideali:

La costante è nota come costante dei gas (R), la quale può assumere diversi valori in funzione delle unità di misura utilizzate

$$(P \times V)_T = K_1 \quad \left(\frac{V}{T}\right)_P = K_2 \quad \left(\frac{P}{T}\right)_V = K_3 \quad \left(\frac{V}{n}\right)_{T,P} = K_4$$

$$\frac{PV}{nT} = K = R$$

TABELLA 6.3 Cinque valori comuni di R

0.082057 atm L mol ⁻¹ K ⁻¹
0.083145 bar L K ⁻¹ mol ⁻¹
8.3145 kPa L K ⁻¹ mol ⁻¹
8.3145 Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
8.3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹

$$PV = nRT$$

LEGGE DEI GAS IDEALI

$$(P \times V)_T = K_1$$

Legge isoterma – Boyle

$$\left(\frac{V}{T}\right)_P = K_2$$

Legge isobara – Charles

$$\left(\frac{P}{T}\right)_V = K_3$$

Legge isocora – Gay-Lussac

$$\left(\frac{V}{n}\right)_{T,P} = K_4$$

Legge di Avogadro

$$\frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f} \quad n \text{ costante: } n_i = n_f$$

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

$$\frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f} \quad n, T \text{ costanti}$$

$$P_i V_i = P_f V_f \quad \text{BOYLE}$$

$$\frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f} \quad n, P \text{ costanti}$$

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \quad \text{CHARLES}$$

$$\frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f} \quad n, V \text{ costanti}$$

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad \text{ADAMTONS}$$

(due sistemi che hanno lo stesso volume, la stessa pressione e la stessa temperatura allora il numero di particelle è uguale indipendentemente dalla natura di queste)

VOLUME: GAS vs SOLIDO → una delle cose che distingue i gas dai solidi o dalle fasi condensate in generale (liquidi e solidi) è la densità → i gas hanno densità più bassa delle fasi condensate (in particolare hanno una bassa densità di particelle = nello stesso volume ci stanno poche particelle in un gas e molte particelle in un solido o in un liquido).

$$d_{\text{tra particelle, gas}} \approx 10 \cdot d_{\text{tra particelle, solido}}$$

(in un gas le particelle stanno circa 10 volte più distanti rispetto a quello che succede in un solido o in un liquido).

PRESSIONI PARZIALI: LEGGE DI DALTON → è la pressione che eserciterebbe il singolo componente gassoso se fosse da solo nel recipiente (T e V costanti). La pressione totale di una miscela di gas è data dalla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti $P_{\text{tot}} = \sum_i P_i$

TEORIA CINETICA DEI GAS → i gas esercitano una certa pressione sulle superfici del recipiente che li contiene che dipende dai vari fattori. Dal punto di vista microscopico questa pressione dipende dalle particelle del gas che collidono con la superficie e le imprimono un impulso (imprimono una forza sulla superficie con i loro urti).

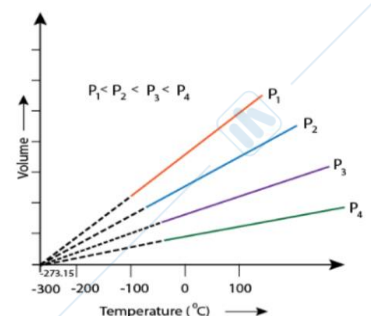
GAS IDEALE:

- è composto da particelle (atomi o molecole)
- le particelle sono distanti tra loro e la loro dimensione propria è piccola (trascurabile) rispetto al volume occupato dal gas
- le particelle collidono con le pareti del contenitore e tra loro ma non interagiscono in altro modo
- energia e movimento sono conservati nelle collisioni (urti elastici)
- ad eccezione delle collisioni non ci sono interazioni tra le particelle e tra particelle e contenitore (il moto delle particelle è correlato)
- nel modello del gas ideale le particelle del gas NON hanno volume proprio

DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ DI MAXWELL - BOLTZMANN → dato un campione di gas ad una certa temperatura e con una certa massa delle particelle la distribuzione della velocità segue un certo andamento, questa distribuzione ha una forma matematica ben precisa che si chiama distribuzione della velocità di Maxwell - Boltzmann ed è appunto l'equazione che descrive la distribuzione della velocità di un campione di gas.

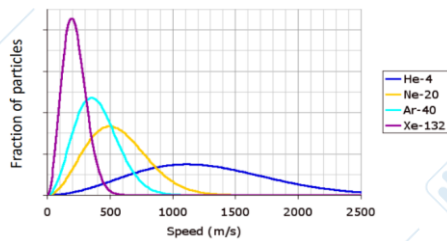
Dipende da due parametri:

- dalla temperatura
- dalla massa delle particelle



$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

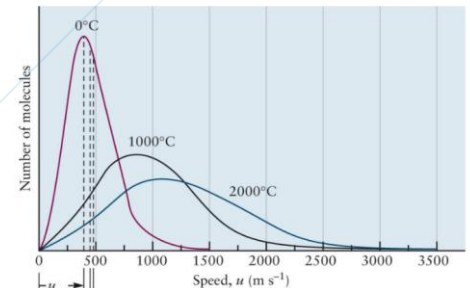
Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



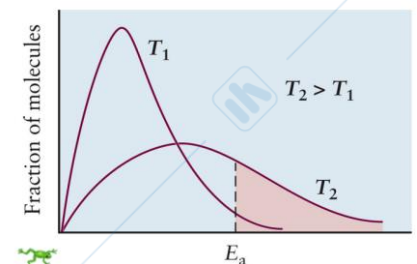
Dipendenza dalla massa → immaginiamo di avere un campione di He ed un campione di Ne alla stessa temperatura, come saranno fatte le distribuzioni di Maxwell-Boltzmann di questi due gas? Saranno diverse perché le particelle che compongono i due gas hanno masse diverse. Il gas più pesante avrà una velocità media più piccola rispetto a quella del gas più leggero perché le particelle del gas più pesante si muovono mediamente con una velocità minore delle particelle del gas più leggero quindi le due distribuzioni di Maxwell-Boltzmann saranno una più schiacciata verso valori bassi di velocità (del gas più pesante) e quella del gas più leggero avrà il massimo verso valori più elevati di velocità.

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

Dipendenza dalla temperatura → se aumenta la temperatura la velocità delle particelle tende ad aumentare. Prendendo un campione di gas a temperatura relativamente bassa (0°C) la sua distribuzione della velocità di Maxwell-Boltzmann sarà schiacciata verso valori bassi di velocità, se aumentiamo la temperatura aumenta anche la velocità media delle particelle del gas e la curva si stira verso velocità più elevate, aumentando ancora la temperatura la curva si stira ulteriormente verso destra.



Distribuzione di Maxwell-Boltzmann: energia di attivazione → possiamo riportare in grafico un'equazione simile a quella di Maxwell-Boltzmann mettendo sull'asse delle x l'energia cinetica delle particelle anziché la loro velocità. L'andamento dell'energia cinetica in funzione della temperatura è assolutamente analogo a quello della velocità: aumentando la temperatura aumenta l'energia cinetica media delle particelle e la distribuzione delle energie cinetiche delle particelle viene tirata verso valori più elevati. Quando si fa avvenire una reazione chimica l'energia delle particelle ha un ruolo: affinché una reazione avvenga le particelle che reagiscono devono incontrarsi tra loro ad un certo punto e devono anche collidere con una certa energia → un'energia superiore ad una certa soglia = le reazioni hanno molto spesso una barriera di attivazione e le particelle che reagiscono devono investire una quantità di energia per superare una certa soglia.



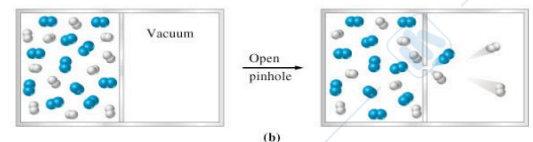
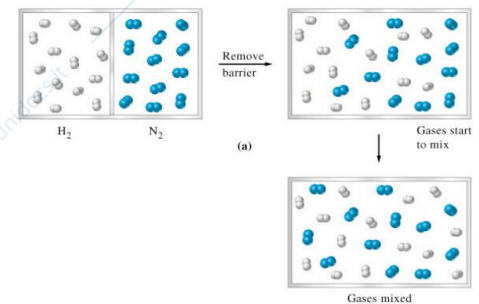
TEORIA CINETICA DEI GAS: DIFFUSIONE ED EFFUSIONE → il comportamento da un punto di vista microscopico di un gas dipende dalla temperatura e dalla massa delle particelle e questo avrà un impatto anche su due fenomeni che coinvolgono miscele di gas:

Diffusione → diffusione di un gas in un altro; la velocità netta di diffusione dipende dalla velocità delle particelle.

Es. immaginiamo di partire da un recipiente con due compartimenti separati in cui ci sono due gas alla stessa temperatura ed alla stessa pressione, da una parte vi è dell' N_2 e dall'altra dell' H_2 . Se eliminassimo la separazione tra i due compartimenti succedrebbe che i due gas continuerebbero a muoversi ma inizierebbero ad occupare il volume che era occupato dall'altro gas. C'è però una differenza di velocità con cui i gas diffondono = le particelle del gas più veloce occuperanno il volume dell'altro compartimento più velocemente perché hanno velocità superiore.

Effusione → problema correlato a quello della diffusione es:

immaginiamo di avere una miscela di gas in un recipiente ad una certa temperatura. Apriamo un forellino nel recipiente, il gas che si muove più rapidamente (gas composto da particelle più leggere) avrà una probabilità maggiore di imboccare la via d'uscita perché le particelle si muovono più rapidamente quindi collidono sulle pareti del recipiente con una frequenza maggiore.



TEORIA CINETICA DEI GAS: PROPAGAZIONE DEL SUONO → le particelle di gas si muovono con una velocità diversa in base alla loro massa, questo ha un effetto anche sulla propagazione del suono: se le particelle si muovono più velocemente allora anche il suono si propaga più velocemente perché il suono è un'onda meccanica che viene propagata dalle particelle di un mezzo e la velocità del suono dipende dalla temperatura e dalla massa delle particelle che compongono il gas.

GAS IDEALE	GAS REALE
nessuna interazione tra le particelle	interazioni tra particelle
dimensioni delle particelle trascurabili rispetto alla loro distanza	dimensioni finite delle particelle
	si comporta come gas ideale a bassa pressione e alta temperatura
$PV = nRT$	$PV \neq nRT$

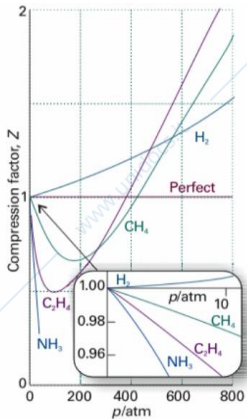
Il modello di gas ideale che in natura non esiste, esiste in condizioni molto particolari. Il comportamento dei gas tende al comportamento dei gas ideali a pressioni molto basse e ad una certa temperatura (= Temperatura di Boyle)

GAS REALI

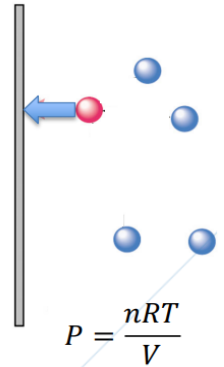
definiamo il fattore di comprimibilità Z

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT}; \quad V_m : \text{volume molare} \quad Z_{\text{gas ideale}} = 1$$

Andamento del fattore di comprimibilità Z in funzione della pressione a 0°C di alcuni gas reali:



Il comportamento dei gas reali si discosta significativamente dal comportamento del gas ideale (perché nel gas ideale $Z = 1$ in qualunque condizione). In particolare, ci possono essere condizioni in cui $Z < 1$ oppure è > 1 . In particolare, se $Z < 1$ significa che, rispetto a quello che succede nel gas ideale (a sinistra nell'immagine sulla destra), la pressione che si misura nel gas reale è minore secondo quella che si dovrebbe misurare secondo l'equazione dei gas ideali perché le particelle del gas interagiscono tra loro.

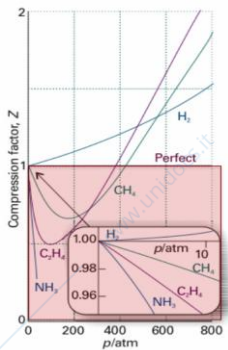


Interazioni intermolecolari dei gas reali

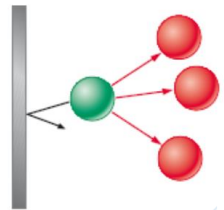
1) $Z < 1 \rightarrow P < (nRT/V)$

A parità di volume la pressione esercitata dal gas è minore di quanto precisato per il gas ideale \rightarrow dominano le **interazioni attrattive**

A parità di pressione, il volume occupato dal gas è minore di quanto previsto per il gas ideale \rightarrow dominano le **interazioni attrattive**



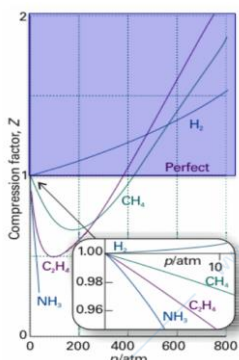
Immaginiamo una particella di gas che va verso la parete del recipiente con una certa velocità, le particelle che si trovano dall'altra parte attraggono la particella che sta per cozzare con la parete del recipiente significa che la rallentano; quindi, la particella collide con la parete con una velocità inferiore a quella che avrebbe nel gas ideale dove le particelle che stanno dietro non la attraggono e quindi non la rallentano.



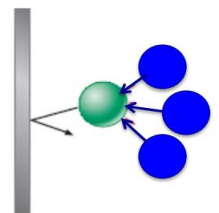
2) $Z > 1 \rightarrow P > (nRT/V)$

A parità di volume, la pressione esercitata dal gas è maggiore di quanto previsto per il gas ideale \rightarrow dominano le **interazioni repulsive**

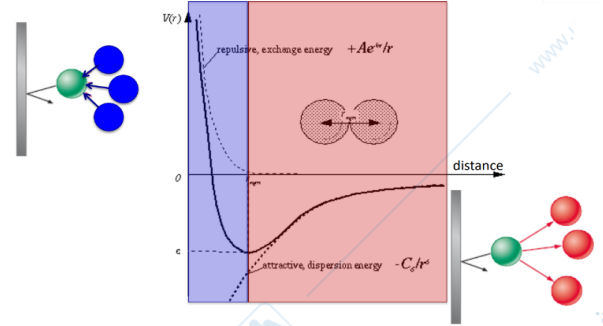
Ad una data pressione, il volume occupato dal gas è maggiore di quanto previsto per il gas ideale \rightarrow dominano le **interazioni repulsive**



Nel momento in cui il fattore di comprimibilità diventa > 1 significa che le particelle sono talmente vicine che cominciano a respingersi tra loro. Quindi, nel momento in cui la particella di gas sta per collidere contro la parete trova dall'altra parte dietro di sé tutte le particelle che la respingono dandole una spinta contro la parete, quindi la pressione misurata è superiore a quella che si avrebbe in un gas ideale.



La parte attrattiva è la parte di destra oltre la linea verticale, la parte repulsiva è quella di sinistra. Sull'asse delle x è rappresentata la distanza tra due particelle. La curva descrive l'andamento dell'energia di quella coppia di particelle in funzione della loro distanza, se le particelle sono a distanza molto grande reagiscono poco e non si vedono, quando le avviciniamo l'energia della coppia di particelle che interagisce è minore dell'energia delle due particelle separate (significa che le due particelle stanno meglio vicine). Spostandosi verso sinistra nel grafico l'energia diminuisce ancora, in tutti i sistemi l'energia potenziale tende ad un minimo e se lasciassimo il sistema libero di evolvere questo tenderebbe al minimo di energia → se preparassimo due particelle con la distanza raffigurata nell'immagine e le lasciassimo libere di fare quello che vogliono queste si avvicinerebbero tra loro e la distanza tra le due diminuirà fino ad incontrare il minimo della curva che descrive l'energia di interazione tra le due particelle. Una volta arrivati qua, provando a diminuire ancora la distanza tra le due particelle si vedrebbe che l'energia aumenterebbe (cosa che non piace ai sistemi) → rilasciando il sistema questo tornerà ad evolvere verso il minimo di energia, per fare ciò la distanza tra le due particelle aumenterebbe e l'interazione tra le due sarà repulsiva. Quando la distanza media delle particelle cade nella zona in cui le interazioni sono attrattive allora il coefficiente di comprimibilità sarà < 1 , se cadesse nella zona in cui le interazioni sono repulsive allora sarebbe > 1 .



EQUAZIONE DI VAN DER WAALS → propose quest'equazione che descrive il comportamento dei gas: il primo fattore tra parentesi dipende dalla pressione ed il secondo fattore dipende dal volume.

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

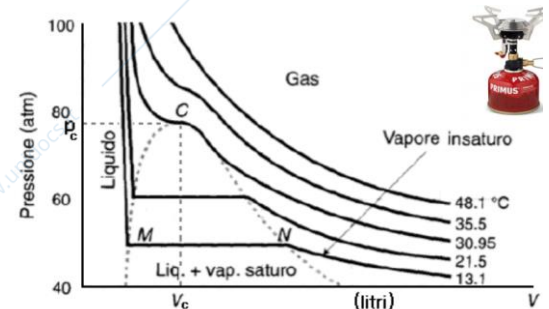
Tiene conto della riduzione di pressione dovuta alle **attrazioni intermolecolari**

Tiene conto degli effetti del **volume escluso** dovuti alle dimensioni finite delle molecole

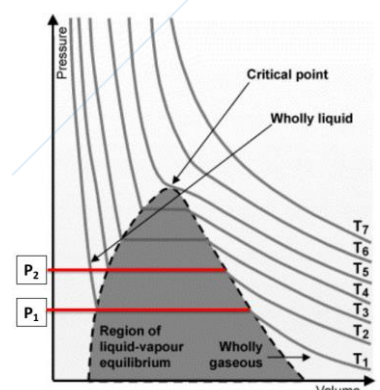
ISOTERMA DEL GAS IDEALE: LEGGE DI BOYLE → ponendosi ad una temperatura relativamente elevata e comprimiamo il gas (diminuiamo il V del recipiente che lo contiene) la pressione aumenta seguendo una curva che ricorda il comportamento del gas ideale (48.1°C). Abbassando la temperatura (21.5°C) si vede che diminuendo il volume che contiene il gas la pressione aumenta ma non lo fa seguendo la legge dei gas ideali: da un certo punto in poi continuiamo a diminuire un volume ma la pressione rimane costante. Questo succede a temperatura relativamente basse dei gas. In questo intervallo di compressione in cui la pressione rimane costante succede che il gas cambia fase = diventa liquido, (l'equazione dei gas ideali non descrive mai la transizione di stato dei gas, nel modello dei gas ideali un gas rimane sempre un gas indipendentemente dalle condizioni in cui lo si pone. Questo ovviamente per i gas reali non è vero). Provando a ridurre ulteriormente il volume la pressione aumenterebbe molto rapidamente perché nel liquido le particelle sono già molto vicine tra di loro; quindi, un'ulteriore riduzione della distanza tra le particelle comporta un aumento di energia molto grande, una repulsione tra le particelle molto grande e, quindi, un aumento repentino della pressione. I liquidi ed i solidi si dice infatti che sono poco comprimibili. Nella curva isoterma quindi si possono distinguere 3 zone:

- la prima sulla destra in cui vi è solo gas.
- la porzione rettilinea e parallela all'asse x in cui la pressione rimane costante in cui coesistono gas e liquido.
- la parte rettilinea, verticale e parallela all'asse y in cui la pressione aumenta molto rapidamente in seguito ad una compressione in cui si ha solo liquido.

Data l'isoterma a 21.5°C si può individuare un volume relativo al liquido ed un volume relativo al gas, il volume del gas è più grande di quello del liquido ma questo è vero nel range di temperature da 35.5°C in giù. Quando si arriva a circa 31°C questi due valori coincidono sulla cima delle campane (punto C = ha proprietà particolari e descrive quello che è un fluido in condizioni critiche che non è identificabile né come liquido né come gas perché le proprietà delle due fasi iniziano a sovrapporsi). Al di sopra del punto C si trovano le condizioni che vengono dette supercritiche: in cui non si riesce più a liquefare un gas per semplice compressione



ISOTERMA SPERIMENTALE → si parte da un certo volume grande di gas e lo si comprime mantenendo la temperatura costante la pressione del gas aumenta ma non in modo indefinito: si arriva ad un certo punto oltre il quale una successiva compressione non determina più un aumento della pressione del gas. La pressione presente all'interno dell'area grigia (in cui coesistono gas e liquido) prende il nome di tensione di vapore. Quindi, data una certa temperatura, esiste una pressione specifica alla quale il gas è in equilibrio con il liquido che si chiama appunto tensione di vapore. Si può interpretare questo comportamento anche usando la teoria cinetica: all'aumentare della temperatura aumenta la frazione di particelle (triangoli a righe) che è in grado di passare dalla fase liquida alla fase gas e, perciò, aumenta la tensione di vapore.



P_1 è la tensione di vapore del liquido alla temperatura T_1

P_2 è la tensione di vapore del liquido alla temperatura T_2

Immaginando che lo schema sulla destra rappresenti l'andamento di una mole di gas: P_1 rappresenta il volume di una mole di vapore alla pressione pari alla tensione di vapore (vapore saturo perché se aggiungessimo ulteriori particelle passerebbero allo stato liquido) sul punto a destra della campana. Sul punto a sinistra della campana invece rappresenta il volume di una mole del composto allo stato liquido. Aumentando la temperatura questi valori differiscono di meno (P_2).

PUNTO CRITICO → al di sopra della temperatura critica se si comprime il gas non si riesce più ad operare la trasformazione da gas a liquido ma si arriva in una regione particolare che riguarda i fluidi supercritici (si ottengono solitamente a temperature e pressioni elevate). In queste condizioni non si distingue più una fase gas da una fase liquida ma si ha una fase con proprietà intermedie tra il gas ed il liquido e la densità del fluido super critico può essere variata in modo continuo modificando in generale i parametri pressione e temperatura.

Per descrivere questo comportamento della materia quindi l'equazione dei gas ideali non va più bene, si può usare in particolare l'equazione di Van der Waals, nella quale ci sono dei coefficienti che cambiano in funzione della natura del gas considerato (es: a e b = coefficienti di Van der Waals). Questi due coefficienti hanno un significato fisico abbastanza preciso:

- $a(n^2/V^2)$ → tiene conto della riduzione di pressione dovuta alle attrazioni intermolecolari

- $n \cdot b$ → tiene conto degli effetti del volume escluso (= si ha un certo volume che è il volume proprio delle particelle che compongono il gas che è escluso dal moto delle particelle, ovvero le particelle non sono più libere di occupare tutto il volume ma sono libere di occupare il volume che non è occupato dalle altre particelle) dovuti alle dimensioni finite della molecola.

$$P = \frac{nRT}{V} - a \frac{n^2}{V^2} < P_{ideale}$$

pressione del gas ideale

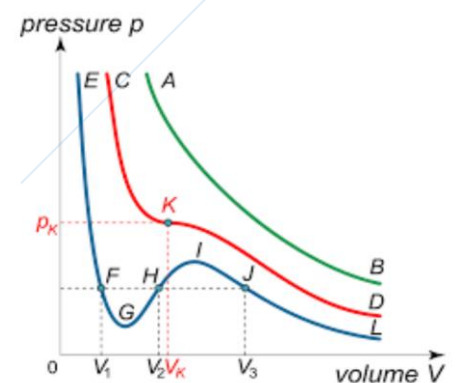
deviazione (negativa) della pressione dovuta alle interazioni

$$V = \frac{nRT}{P} + nb > V_{ideale}$$

volume del gas ideale

Volume proprio delle particelle di gas. Il volume disponibile al moto diminuisce.

GAS REALI: ISOTERME → le isoterme ottenute dall'equazione di Van der Waals predicono una diminuzione della temperatura in corrispondenza di un'espansione del volume in alcune regioni (al di sotto della temperatura critica). Questo comportamento descritto nel grafico dall'equazione di Van der Waals (immagine a sinistra) non è fisico però da questo diagramma si riesce a ricostruire l'isoterma del gas reale tramite la costruzione di Maxwell (immagine a destra) tracciando una linea orizzontale che descrive la tensione di vapore e tale che le aree sottostanti ai due rami della curva siano uguali.



RICHIAMI DI TERMODINAMICA

Si occupa di scambi di energia e calore (calorimetria) tra sistemi o lavoro compiuto e cerca di formalizzare tutto questo in un corpus unico.

Il termine **sistema** indica l'oggetto o il gruppo di oggetti che sono il focus del nostro interesse. Tutto quello che c'è intorno al sistema è l'**ambiente** che può interagire in diversi modi col sistema.

Un sistema **isolato** non scambia né energia né materia con l'ambiente. Un sistema che cambia calore o, in generale, energia con l'ambiente ma non scambia materia è un sistema **chiuso**. Un sistema **aperto** è un sistema che scambia sia energia che materia con l'ambiente.

- **Calore (q)** → è una forma di energia trasferita tra due corpi in conseguenza di una differenza di temperatura (un corpo / sistema di suo non possiede del calore, è solo una forma di energia che vive nel momento in cui avviene il trasferimento). Il calore passa dal corpo con T maggiore → al corpo con T minore (= principio zero della termodinamica). La conseguenza di un flusso di calore da un corpo all'altro è che T del corpo più caldo diminuisce e la T del corpo più freddo aumenta. Ad un certo punto si arriverà ad un equilibrio che si chiama equilibrio termico.
- **Lavoro (w)** → si ha lavoro quando una forza agisce lungo una distanza. L'unità di misura è il J ($N \cdot m$).
- **Energia (U)** → è la capacità di un sistema di compiere lavoro.

- **Energia termica** → è l'energia cinetica associata al moto microscopico casuale delle molecole, è proporzionale alla temperatura.

Tutte queste si esprimono con la stessa unità di misura (Joule nel S.I.) e sono tutte grandezze estensive perché dipendono dall'estensione del campione.

IL CALORE (q) → è l'energia trasferita tra due corpi, comunemente tra il sistema e l'ambiente, come conseguenza di una differenza di temperatura. Un corpo non "possiede calore" (può possedere energia termica) il calore fluisce dal corpo più caldo (a T maggiore) a quello più freddo (a T minore). Può causare:

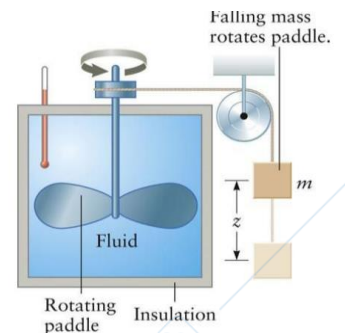
- variazione di temperatura (se T aumenta aumenta anche la sua energia termica)
- aumento di Energia
- passaggio di fase/stato (processo isoterma = avviene a temperatura costante)

CONVENZIONE DEI SEGNI → se fornisco calore ad un sistema dal punto di vista del sistema q ha segno +, se si compie del lavoro sul sistema come ad esempio una compressione il segno è +

Unità di misura del calore:

- **Caloria (cal)** → quantità di calore necessaria per cambiare la temperatura di 1g di acqua da 14.5°C a 15.5°C
- **Joule (J \equiv N · m)** → unità del S.I. 1 cal = 4.184 J

ESPERIMENTO DI JOULE → mostra l'equivalenza tra energia meccanica e calore. Si ha un rotore con delle palette che mettono in agitazione un liquido, in particolare dell'acqua. Uno degli effetti che si riscontra è che la temperatura del liquido aumenta. Questo esperimento ha permesso di mettere in correlazione la variazione della temperatura con l'energia fornita al sistema. Per sapere esattamente quanta fosse l'energia fornita al sistema Joule collegò il rotore ad una massa e lasciò cadere questa massa. L'energia fornita al sistema è pari all'energia potenziale della massa che cade.



LAVORO PRESSIONE – VOLUME → una reazione chimica può compiere lavoro di compressione o di espansione.

$$w = \text{Forza per distanza} \rightarrow w = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

Espansione: $\Delta V > 0 \rightarrow w < 0$ [il sistema compie lavoro]

Compressione: $\Delta V < 0 \rightarrow w > 0$ [il sistema "subisce" lavoro]

TRASFERIMENTO DI CALORE → mettendo a contatto due campioni con temperature diverse e che hanno la stessa massa 100g il calore fluisce dal corpo più caldo a quell'olio più freddo fino a che non si raggiunge l'equilibrio termico. La variazione di temperatura che subisce una sostanza se forniamo o sottraiamo del calore dipende dalla natura della sostanza. Quindi lo scambio di calore è lo stesso ma la variazione di temperatura è differente.

CAPACITÀ TERMICA / CALORE SPECIFICO → la quantità di calore è la quantità di calore necessaria per variare di 1 K la temperatura di un sistema.

Capacità termica specifica o calore specifico (c) → calore q necessario per 1g di sostanza (quantità intensiva)

$$q_p = C \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Capacità termica molare (Cm) → calore q necessario per 1 mole di sostanza

$$q_p = C \cdot \Delta T = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$

$$C_m = c \cdot MM$$

Unità di misura: cal / (mol · K)

ENERGIA INTERNA (U) → è l'energia totale (cinetica e potenziale) in un sistema; quindi, è l'energia propria di un sistema. È data da diversi componenti:

- | | |
|----------------------------------|--------------------------|
| - energia cinetica traslazionale | - rotazioni molecolari |
| - vibrazioni molecolari | - interazioni molecolari |
| - legami chimici | - elettroni |
| - altre particelle subatomiche | - ... |

Appunti ITIS:

L'energia interna delle molecole è dovuta a diversi contributi, come quello di tipo cinetico, potenziale e dipendono dalle particelle che le costituiscono e dalle loro interazioni reciproche:

$$E_{\text{molecola}} = E_{\text{nucleo}} + E_{\text{elettronica}} + E_{\text{traslazionale}} + E_{\text{rotazionale}} + E_{\text{vibrazionale}}$$

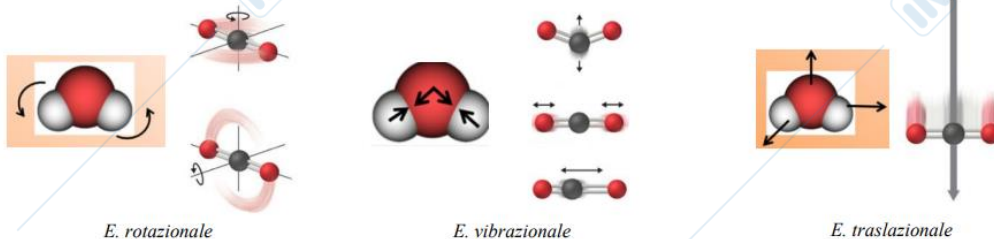
$E_{\text{rotazionale}}$ è associato alla rotazione della molecola su se stessa,

$E_{\text{vibrazionale}}$ è associato al movimento reciproco degli atomi nella molecola,

$E_{\text{traslazionale}}$ è associato allo spostamento dell'intera molecola attraverso lo spazio in linea retta,

$E_{\text{elettronica}}$ è dovuta al moto degli elettroni nel potenziale dei nuclei.

L'energia cinetica della molecola dipende dal $E_{\text{traslazionale}}$, $E_{\text{rotazionale}}$ ed $E_{\text{vibrazionale}}$, e il suo valore è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta.



PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA → è una legge di conservazione dell'energia perché ci dice che l'energia interna di un sistema isolato è costante.

Energia interna: significato fisico

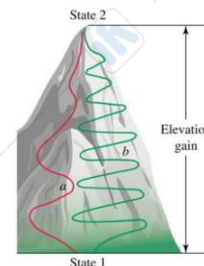
$$\Delta U = q + w$$

se V è costante il sistema non compie né subisce lavoro. Quindi in assenza di variazioni di volume e altre forme di lavoro (es: elettrico) il calore scambiato nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale corrisponde alla variazione di energia interna del sistema.

FUNZIONI DI STATO → l'energia interna è una funzione di stato, cioè il suo valore dipende soltanto dallo stato effettivo del sistema e non dal modo in cui questo è realizzato.

La quota raggiunta è una grandezza di stato

La distanza coperta dipende dal percorso e non è una grandezza di stato



ENTALPIA → spesso le reazioni vengono condotte a pressione costante, anziché a volume costante.

$$H = U + PV$$

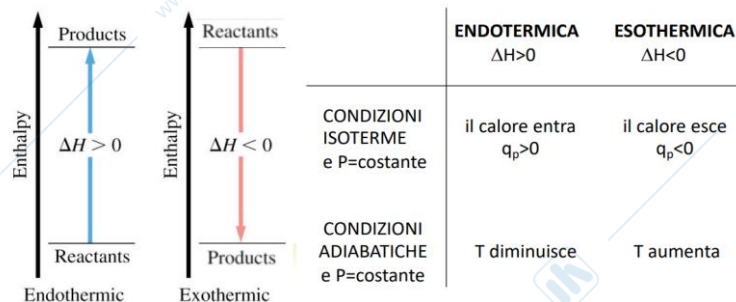
Entalpia: significato fisico

a P costante e quando c'è solo lavoro pressione - volume:

$$\Delta H = (q)_p$$

In assenza di variazioni di pressione ed in presenza di solo lavoro PV il calore scambiato nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale corrisponde alla variazione di entalpia del sistema.

ENTALPIA DI REAZIONE → in una reazione endotermica il sistema assorbe calore dall'ambiente circostante [$\Delta H > 0$] quindi l'entalpia dei prodotti della reazione è maggiore dell'entalpia dei reagenti della reazione (= serve energia per passare dai reagenti ai prodotti). In un processo esotermico il sistema cede calore all'ambiente circostante. Il calore assorbito va ad aumentare l'entalpia del sistema [$\Delta H < 0$], l'entalpia dei prodotti sarà minore dell'entalpia dei reagenti.



$$\Delta H_r = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE → (quantità molare = riferita ad una mol)

$$\Delta H_f^\circ$$

la variazione di entalpia che accompagna la formazione di una mole di sostanza nel suo stato standard a partire dagli elementi costituenti nel loro stato standard. Il ° in alto indica che è una quantità riferita agli stati standard delle sostanze l'entalpia di formazione di un elemento puro nel suo stato standard è 0.

STATI STANDARD:

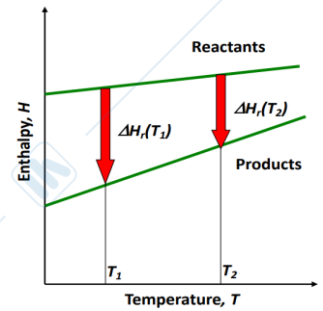
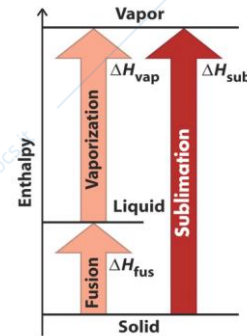
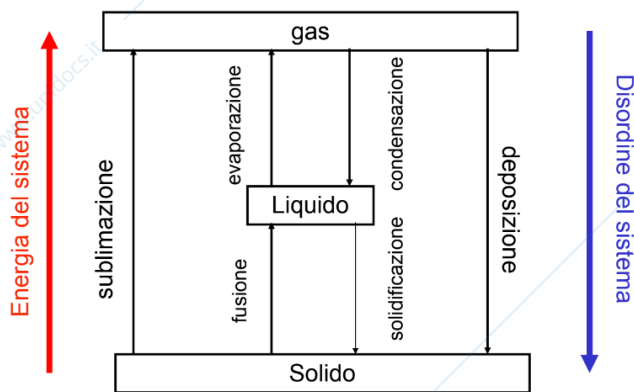
- Stato standard → l'elemento o composto allo stato stabile puro a 1 bar e alla temperatura specificata
- Entalpia standard di reazione, ΔH_r° → la differenza di entalpia tra prodotti e reagenti presi nei loro stati standard alla temperatura specificata

LEGGE DI HESS → l'entalpia di uno stato dipende solo dal punto di arrivo e non da come si è formato lo stato.

L'ENTALPIA DI REAZIONE DIPENDE DALLA TEMPERATURA → varia al variare della temperatura perché variano le entalpie di reagenti e prodotti (se forniamo calore ad una sostanza la sua temperatura cambia in proporzione alla sua capacità termica), siccome reagenti e prodotti non hanno la stessa capacità termica la loro entalpia varia in modo diverso al variare della temperatura e, quindi, anche l'entalpia di reazione varia in funzione della temperatura.

PASSAGGI DI STATO → le entalpie proprie dei passaggi di stato sono l'entalpia di fusione e quella di vaporizzazione, ma ci sarebbe anche un'entalpia di sublimazione che è la somma delle altre due.

Entalpia di vaporizzazione → $\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{vap}} - H_{\text{liq}} = -\Delta H_{\text{condensazione}}$



CURVA DI RISCALDAMENTO → la curva di riscaldamento è un grafico che mostra l'aumento della temperatura della sostanza durante il riscaldamento, in relazione al tempo trascorso. Nell'asse delle ascisse si misura il tempo (t) mentre nell'asse delle ordinate la temperatura (T).

La curva è caratterizzata da alcuni cambiamenti di pendenza dovuti allo stato di aggregazione (aeriforme, liquido, solido) delle particelle della materia.

Per ottenere la curva di riscaldamento di una sostanza, si prende la sostanza allo stato solido, la si riscalda e, quando si verifica il passaggio da uno stato a un altro, si registrano sia la temperatura sia il tempo trascorso. La curva di riscaldamento consente di individuare il punto di fusione e il punto di ebollizione di una sostanza, cioè la temperatura a cui essa diventa rispettivamente liquida e aeriforme.

Soste termiche → quando la sostanza raggiunge il punto di fusione o il punto di ebollizione, la sua temperatura smette momentaneamente di aumentare, anche se continuiamo a riscaldarla. Infatti, la temperatura di una sostanza aumenta solo quando la sostanza è **monofasica**, cioè quando è completamente solida, liquida o aeriforme.

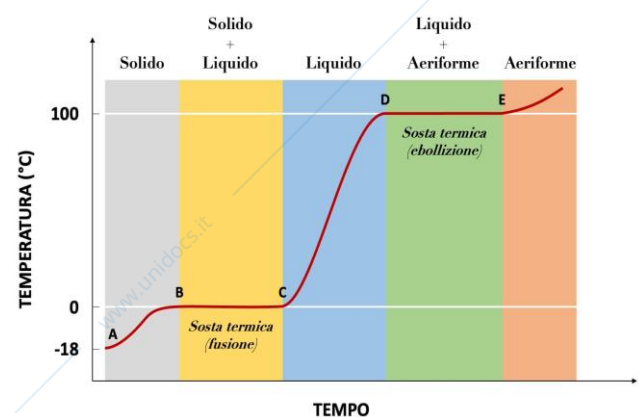
Dato che qualsiasi sostanza passa da uno stato all'altro in maniera graduale e non all'improvviso, c'è inevitabilmente un momento in cui la sostanza è a metà tra uno stato e un altro (ad esempio, un po' solida e un po' liquida) e in quel momento la sua temperatura non aumenta. Non appena la sostanza ha cambiato completamente stato, la sua temperatura torna ad aumentare.

Questi intervalli temporali in cui la temperatura di una sostanza rimane costante (nonostante la sostanza venga riscaldata) prendono il nome di **soste termiche**. Il calore fornito durante le soste termiche viene definito **calore latente**.

Nella curva di riscaldamento di qualsiasi sostanza le soste termiche sono in tutto due, una in corrispondenza

del **punto di fusione** (cioè quando la sostanza passa da solida a liquida) e una in corrispondenza del **punto di ebollizione** (cioè quando la sostanza passa da liquida ad aeriforme). È importante ricordarsi che la sosta termica di ebollizione è sempre maggiore della sosta termica di fusione, perché per rendere aeriforme una sostanza serve più energia di quanta ne serva per renderla liquida.

Curva riscaldamento dell'acqua → iniziando a riscaldare del ghiaccio alla temperatura iniziale di -18°C e rilevando la sua temperatura per mezzo di un termometro posto a contatto con la sostanza, la curva di riscaldamento mostra alcuni tratti caratteristici:



Tratto A-B → la temperatura del ghiaccio aumenta sino ad arrivare alla temperatura di 0°C che è la temperatura di fusione del ghiaccio. Il calore aumenta l'energia cinetica media delle particelle del solido, aumentano le vibrazioni delle particelle che mantengono la stessa posizione nel solido, comportando un aumento della temperatura.

Tratto B-C → **sosta termica** → **fusione** (da solido a liquido) → pur continuando a somministrare calore, la temperatura della sostanza non aumenta e il calore fornito viene utilizzato per fondere il ghiaccio. Il calore fornito in questo tratto di curva viene definito calore latente di fusione. Il calore aumenta l'energia potenziale delle particelle.

Tratto C-D → continuando il riscaldamento, dal punto C in poi la curva riprende a salire fino a raggiungere la temperatura di 100°C. Durante questo tratto di curva l'acqua evapora ma alla temperatura di 100°C, che è appunto la temperatura di ebollizione dell'acqua (alla $P = 1 \text{ atm}$), essa inizia a bollire. Aumentando il calore, cresce la temperatura della sostanza ed aumenta anche l'energia cinetica media delle particelle del liquido.

Tratto D-E → **sosta termica** → **ebollizione** → pur continuando a somministrare calore, la temperatura dell'acqua non aumenta e il calore fornito viene utilizzato per mantenere l'ebollizione.

La sosta termica si conclude (punto E) quando tutto l'acqua si è trasformata in vapore → Le particelle hanno sufficiente energia cinetica per vincere ogni legame intermolecolare, staccarsi dal liquido e muoversi liberamente nello spazio.

È importante notare che la temperatura e la temperatura di ebollizione della curva di riscaldamento corrispondono esattamente alla temperatura di solidificazione e alla temperatura di condensazione della curva di raffreddamento.

CURVA DI RAFFREDDAMENTO → se diminuiamo la temperatura di una sostanza, tale sostanza a un certo punto passa da uno stato di aggregazione a un altro. Per rappresentare con più precisione questo processo, si usa la cosiddetta curva di raffreddamento, cioè un grafico che mostra la diminuzione della temperatura della sostanza durante il raffreddamento in relazione al tempo trascorso. Per ottenere la curva di raffreddamento di una sostanza, si prende la sostanza allo stato aeriforme, la si raffredda e, quando si verifica il passaggio da uno stato a un altro, si registrano sia la temperatura sia il tempo trascorso. La curva di raffreddamento consente di individuare il punto di condensazione e il punto di solidificazione di una sostanza, cioè la temperatura a cui essa diventa rispettivamente liquida e solida. È importante ricordarsi che la sosta termica di condensazione è sempre maggiore della sosta termica di solidificazione, perché per rendere liquida una sostanza serve sottrarre più calore di quanto se ne debba sottrarre per renderla solida. Nell'asse delle ascisse si misura il tempo (t) mentre nell'asse delle ordinate la temperatura (T). L'asse delle ascisse misura indirettamente anche la quantità di calore sottratta al sistema a causa del raffreddamento.

Curva raffreddamento dell'acqua → inizialmente la sostanza si trova allo stato aeriforme a temperature molto alte.

Tratto A-B → la perdita di calore della sostanza riduce l'energia cinetica delle molecole, il cui moto subisce un rallentamento, causando la riduzione della temperatura. La temperatura del vapore diminuisce sino ad arrivare alla temperatura di 100°C che è la temperatura di condensazione del vapore acqueo.

Tratto B-C → **sosta termica** → **condensazione** → pur continuando a sottrarre calore, la temperatura della sostanza non diminuisce. La velocità delle particelle è sufficientemente bassa per consentire la formazione di legami intermolecolari tra le particelle. La perdita di calore non riduce l'energia cinetica bensì l'energia potenziale delle particelle, per questa ragione la temperatura si mantiene costante nel tempo.

Tratto C-D → la sostanza si trova prevalentemente allo stato liquido. La perdita di calore riduce la velocità (energia cinetica) delle molecole del liquido, causando la diminuzione della temperatura della sostanza. Quando la sostanza raggiunge la temperatura di solidificazione, le molecole formano dei legami stabili con le molecole vicine.

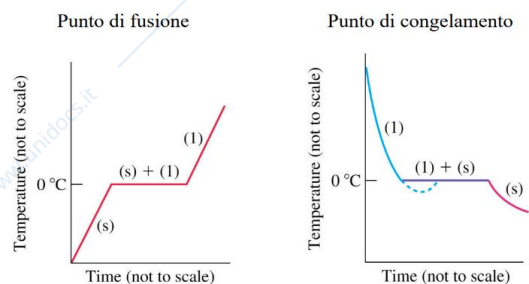
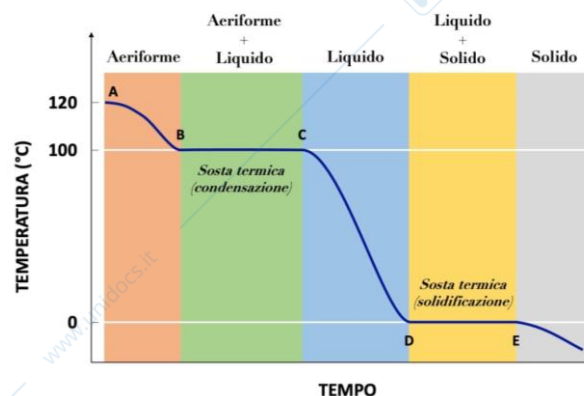
Continuando a sottrarre calore, dal punto C in poi la curva riprende a scendere fino a raggiungere la temperatura di 0°C che corrisponde alla temperatura di solidificazione dell'acqua.

Tratto D-E → **sosta termica** → **solidificazione** → pur continuando a sottrarre calore, la temperatura dell'acqua non diminuisce. In questo tratto della curva di raffreddamento la perdita di calore non riduce l'energia cinetica delle molecole bensì l'energia potenziale delle molecole. In un solido le molecole smettono di muoversi e mantengono una posizione fissa.

Tratto E-F → la materia si trova allo stato solido; quindi, le molecole non si muovono e l'energia cinetica è nulla. In questo tratto la perdita di calore riduce soltanto le vibrazioni delle molecole su sé stesse, che causa una diminuzione della temperatura. Con la perdita del calore la temperatura della sostanza continua a scendere fino allo zero assoluto su scala Kelvin, circa -273°C, dove le vibrazioni delle molecole cessano del tutto.

Non essendoci vibrazioni al di sotto, lo zero assoluto è la temperatura più bassa possibile in natura.

Il sottoraffreddamento → quando la sostanza raggiunge la temperatura di solidificazione, la temperatura non diventa subito costante ma continua a scendere ancora per un breve tratto. Questo fenomeno è detto sottoraffreddamento ed è dovuto alla formazione dei primi cristalli.



La nascita dei primi cristalli agevola la solidificazione delle altre molecole. Il calore ceduto per formare i primi cristalli del reticolo viene riassorbito e la temperatura della sostanza torna alla temperatura di solidificazione.

TENSIONE DI VAPORE → pressione alla quale un liquido è in equilibrio con la sua fase gassosa. In un sistema chiuso in cui c'è solo una sostanza ed abbiamo la sostanza sia in fase liquida sia in fase gas allora nel sistema c'è una pressione uguale alla tensione di vapore. La tensione di vapore dipende dalla temperatura, non dalla quantità di liquido e nemmeno dal volume.

PUNTO DI EBOLLIZIONE → un liquido bolle quando la sua tensione di vapore eguaglia la pressione esterna (la tensione di vapore dell'acqua a 100°C è 1 atm). Se la pressione si abbassa la temperatura di ebollizione diminuisce.

DIAGRAMMA DELLE FASI → ci dice in quali condizioni di pressione e temperatura si ha la sostanza sotto forma di gas, di liquido o di solido. La curva verticale tra lo stato solido e quello liquido prende il nome di **curva di fusione**. La curva obliqua tra lo stato solido e quello gassoso prende il nome di **curva di sublimazione**. La curva più o meno orizzontale tra lo stato liquido e quello gassoso prende il nome di **curva della tensione di vapore**. Il **punto triplo** descrive la coesistenza tra tutte e tre le fasi.

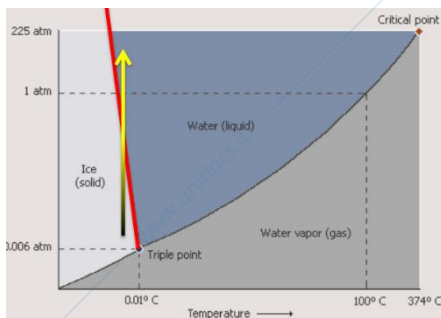
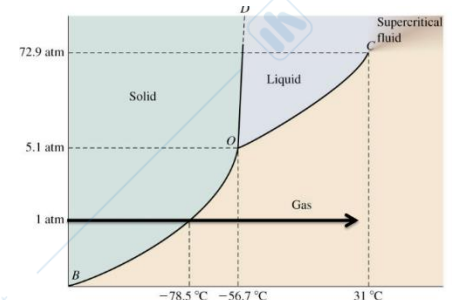
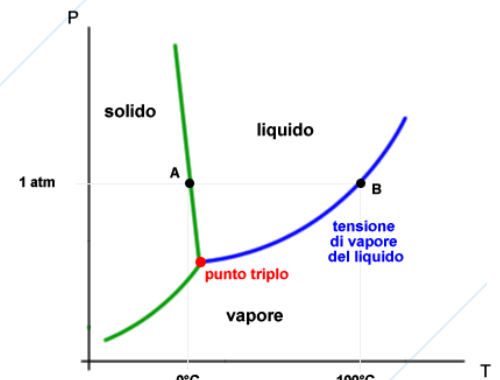
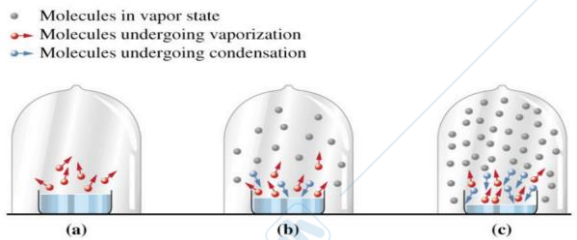
Il diagramma può essere letto in due modi:

- dato un valore di pressione si procede in orizzontale
- dato un valore di temperatura si procede in verticale

Oltre una certa temperatura (temperatura critica) si entra nel dominio dei **fluidi supercritici**, al di sopra di questa temperatura non si può più liquefare il gas per sola compressione ma bisognerà anche raffreddarlo. Conoscendo il diagramma delle fasi di una sostanza si può sapere se questa passerà dalla fase solida a quella liquida attraverso un processo di fusione o se passa direttamente a gas attraverso un processo di sublimazione.

Es. scaldando l'anidride carbonica solida alla pressione di 1 atm quello che avviene è la sublimazione e la fa passare direttamente alla fase gassosa. Quindi a pressione ambiente non c'è nessun valore di temperatura al quale sia stabile la formazione della CO₂ liquida

Es. H₂O l'acqua presenta una particolarità nel diagramma delle fasi: la sua curva di fusione ha una pendenza negativa. Questo è associato ad un comportamento particolare dell'acqua, cioè dal fatto che in un certo range di temperature si può liquefare l'acqua per compressione, difatti si può liquefare il ghiaccio per sola compressione e la temperatura di fusione dell'acqua diminuisce all'aumentare della pressione.

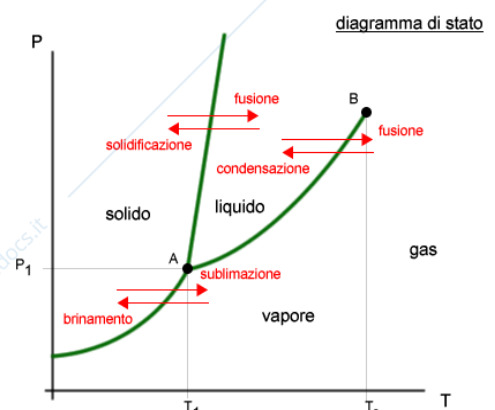


INTERNET

Diagramma di stato → è una rappresentazione sintetica delle fasi di una sostanza e delle pressioni/temperature di equilibrio dinamico. Dove per **fase** si intende una parte di una sostanza (porzione di un sistema omogeneo) che è uguale per stato fisico e composizione chimica ed è separata in modo netto dalle altre parti della sostanza.

Per equilibrio dinamico si intende, invece, una particolare circostanza in cui la transizione da una fase a un'altra è uguale alla transizione opposta.

In un sistema possono coesistere diverse fasi, separate tra loro da superfici di separazione. La regola delle fasi di Gibbs descrive il numero di fasi che possono essere presenti in un sistema in equilibrio al variare delle condizioni. La regola delle fasi indica che per un singolo componente di un sistema possono coesistere in equilibrio al massimo tre fasi (solitamente liquida, solida e gassosa). Le tre fasi possono coesistere esclusivamente ad un solo valore di temperatura e pressione, caratteristico del materiale, detto **punto triplo** (Punto A = La regola delle fasi indica anche che due fasi possono coesistere in equilibrio



per specifiche combinazioni di temperatura e pressione; dato un sistema liquido/gas ad una data temperatura, all'equilibrio la pressione avrà un valore definito, se il sistema si trovasse a valori di pressione inferiore una parte della fase liquida evaporerà fino a raggiungere il valore di pressione appropriato o fino a consumarsi completamente. Allo stesso modo, se la pressione della fase gassosa fosse troppo elevata, avremmo la condensazione del gas fino al raggiungimento del valore di equilibrio.

Il punto B è la temperatura critica oltre la quale la materia cessa di esistere allo stato vapore e comincia a comportarsi come un gas.

Ogni sostanza chimica ha un proprio diagramma di stato caratteristico.

Diagramma di stato dell'acqua → innanzitutto si consideri una quantità di acqua pari ad una mole (18 g) inserita in un cilindro e sottoposta alla pressione costante di una atmosfera mediante un opportuno pistone che chiude ermeticamente il sistema; e che il tutto viene posizionato in un ambiente controllato dal punto di vista termico.

La curva 1 evidenzia le condizioni di pressione e temperatura in corrispondenza delle quali il solido si trova in punto equilibrio con il liquido.

La curva 2 mostra le condizioni di pressione e temperatura in corrispondenza delle quali il liquido si trova in equilibrio con il proprio vapore.

La curva 3 mostra le condizioni di pressione e di temperatura in corrispondenza delle quali il solido si trova in equilibrio con il proprio vapore.

Al di sotto di 0°C l'acqua è stabile allo stato solido, tra 0°C e 100°C l'acqua è stabile allo stato liquido, oltre i 100°C l'acqua è stabile allo stato aeriforme (vapore).

Va evidenziato che nelle maggior parte delle sostanze esibiscono una pendenza positiva della curva. Nel caso dell'acqua la pendenza della curva di equilibrio tra gli stati solido-liquido dell'acqua ha pendenza negativa perché l'acqua liquida ha un volume inferiore all'acqua solida (ghiaccio). Ciò implica che all'aumentare della pressione la temperatura di fusione dell'acqua si abbassa. Infatti, l'acqua, al contrario della gran parte delle altre sostanze liquide, quando congela aumenta di volume.

La pendenza della curva di equilibrio tra gli stati solido-liquido dell'acqua ha pendenza negativa

perché l'acqua liquida ha un volume inferiore all'acqua solida (ghiaccio).

Il punto A prende il nome di punto triplo in quanto coesistono la fase solida, la fase liquida e la fase gassosa in equilibrio dinamico. Il punto triplo è caratterizzato da un unico valore di temperatura e pressione che per l'acqua sono rispettivamente 0.01 °C e 4.58 mm Hg. In tale punto la tensione di vapore del solido è uguale alla tensione di vapore del liquido. Poiché il punto triplo è il punto più basso della regione in cui una sostanza esiste allo stato liquido, esso segna la pressione al di sotto della quale una sostanza non può esistere allo stato liquido, qualunque sia la sua temperatura.

D è il punto critico dell'acqua (374 °C e 218 atm) oltre il quale non può esistere l'equilibrio liquido-vapore (l'acqua cessa di esistere allo stato liquido), in quanto oltre la pressione critica l'acqua esiste solo allo stato gassoso.

Oltre la temperatura critica l'acqua diventa un fluido supercritico se la pressione è oltre 218 atm, oppure si comporta come un gas se la pressione è inferiore.

Lo stato fluido è uno stato fisico in cui la materia con comportamento simile sia ai gas che ai liquidi.

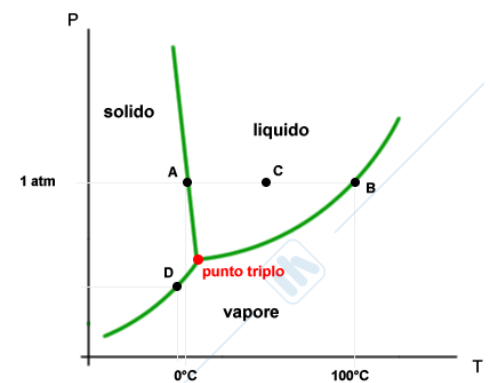
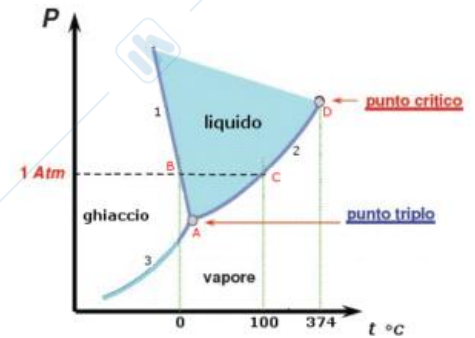
Se la pressione è più alta la temperatura di fusione si riduce mentre quella di ebollizione aumenta.

Viceversa, se la pressione è più bassa la temperatura di fusione aumenta mentre quella di ebollizione si riduce.

Se la pressione è al di sotto del punto triplo scompare la temperatura di fusione, perché l'acqua passa di stato direttamente dallo stato solido ad aeriforme (e viceversa).

Ad esempio, nel punto D il sistema è bivalente tra la fase solida e aeriforme. Non c'è la fase liquida.

Diagramma di stato della CO₂ → l'anidride carbonica in condizioni ambiente (15 °C, 1 atm) è un gas incolore, più denso dell'aria, e dall'odore leggermente irritante. È un costituente naturale (sebbene minore) dell'atmosfera, e diventa pericolosa solo ad elevate concentrazioni. Essendo il punto triplo superiore alla pressione atmosferica, la CO₂ si presenta normalmente allo stato aeriforme. Infatti, in condizioni ambientali normali (20°C e 1 atm) la CO₂ non esiste allo stato liquido. Il diagramma di stato del biossido di carbonio è caratterizzato da una curva con pendenza positiva al confine tra la fase solida e liquida. Quindi, la relazione tra pressione e temperatura nell'equilibrio solido-liquido è crescente. Nel processo di fusione l'anidride carbonica aumenta il proprio volume. Pertanto, il volume della CO₂ allo stato liquido è superiore al volume allo stato solido ($\Delta V > 0$).



NB. A parte l'acqua e altre poche sostanze, gran parte delle sostanze espandono il proprio volume durante il processo di fusione.

Il fenomeno è spiegabile con la teoria dell'equilibrio mobile di Le Chatelier. Se in un recipiente chiuso contenente CO_2 allo stato liquido si riduce il volume (sollecitazione esterna) aumenta la pressione (effetto).

In reazione all'aumento di pressione la CO_2 passa allo stato fisico con minore volume, ossia allo stato solido.

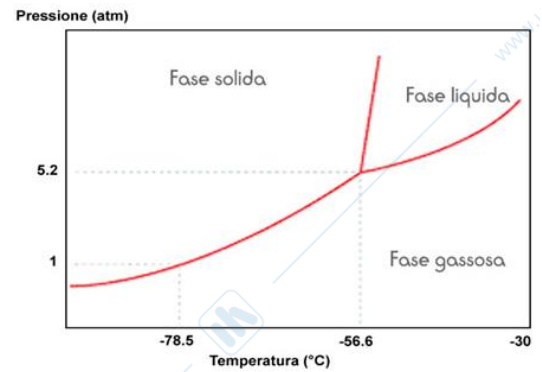
Da tale diagramma risulta che l'anidride carbonica solida sublima a pressione ambiente perché la pressione corrispondente al suo punto triplo (5,2 atm) è maggiore di quella atmosferica.

Il diagramma di stato mostra anche che a temperatura ambiente la CO_2 può esistere allo stato liquido soltanto a pressioni piuttosto elevate.

In generale la CO_2 liquida si ottiene solo ad una pressione superiore alle 5,2 atm, pressione corrispondente al punto triplo (punto triplo dell'anidride carbonica).

Un'ultima considerazione: mentre la pendenza della curva di transizione solido-liquido dell'acqua è negativa, quella dell'anidride carbonica è positiva. Ciò è dovuto al fatto che mentre il volume del solido nell'acqua (ghiaccio) è maggiore del liquido, nel caso dell'anidride carbonica il volume del solido è minore di quello del liquido. Se a partire da temperature molto basse riscaldiamo l'anidride carbonica solida sotto la pressione esterna costante di 1 atm, la sostanza sublima alla temperatura di -78.5°C senza passare attraverso lo stato liquido.

Il fatto che l'anidride carbonica solida sotto la pressione normale di 1 atm, si trovi in equilibrio con i propri vapori alla temperatura di -78.5°C , trova una pratica applicazione con l'impiego di questa sostanza come refrigerante per la conservazione degli alimenti.



PROCESSI SPONTANEI:

- tutti i processi che avvengono in natura sono spontanei, se un processo non è spontaneo non avviene
- se un processo è spontaneo il suo inverso non lo è (un processo spontaneo è irreversibile)
- spontaneo \neq veloce (es: esperimento della goccia di pece)

Esotermico \neq Spontaneo \rightarrow i sistemi evolvono naturalmente verso un minimo di energia, quindi se l'energia del sistema diminuisce c'è una certa probabilità che il processo sia spontaneo. Però è anche vero che non tutti i processi esotermici sono spontanei. Molti processi esotermici sono spontanei, ma non tutti. Inoltre sono spontanei anche alcuni processi endotermici:

- fusione / evaporazione
- solubilizzazione del nitrato d'ammonio

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA \rightarrow dice in che direzione procedono i processi (= qual è il verso delle trasformazioni spontanee) e ci dice anche che, se una trasformazione è spontanea il suo inverso non lo è. Questo avviene perché esiste l'**ENTROPIA** che misura la probabilità con cui avviene un processo.

Immaginiamo di avere un dado qual è la probabilità, al lancio del dado, esca il numero 1? $P_1 = 1/6$

Ora prendiamo un altro dado, la probabilità che esca il nr. 1 è sempre uguale ad $1/6$ così come anche per il nr. 2. Se lanciassimo contemporaneamente i due dadi quale sarebbe la probabilità che escano due facce specifiche? $P_{11} = (1/6) \cdot (1/6) = 1/36$

Anche la probabilità che esca 2 sul primo dato e 1 sull'altro sarà sempre $1/36$.

Quindi, avendo due dadi la probabilità che esca un 3 è uguale alla somma della probabilità 1, 2

3, 1 | 1, 3 | 2, 2 \rightarrow danno 4 Avendo due dadi la probabilità di ottenere un 4 è maggiore della probabilità di ottenere un 2 perché il numero di realizzazioni del 4 è maggiore del numero di realizzazioni del 2. Chiamiamo queste realizzazioni **microstati** e chiamiamo il nostro risultato finale (4) il **macrostato**. Ci sono stati macroscopici che possono essere ottenuti con un numero superiore di stati microscopici, perciò sono più probabili. Es: abbiamo questo dispositivo con due camere, un rubinetto in mezzo ed un gas all'interno. Da una parte è raccolto il gas e dall'altra c'è il vuoto. Apriamo il rubinetto, sappiamo per esperienza che il gas espanderà su tutto il sistema perché (b) è la situazione più probabile.

ENTROPIA (S) \rightarrow l'entropia misura la **casualità** del sistema, misura il numero di realizzazioni associate ad un certo macrostato. Questa quantità è una grandezza di stato come l'entalpia e l'energia interna, da un punto di vista numerico si definisce con questa equazione:

$$S = k \ln W$$

S: entropia di un macrostato

W: numero di microstati che danno origine ad un certo macrostato

k: costante di Boltzmann

Applicando la formula al caso del gas poiché aumenta il numero di realizzazioni del nostro stato quando abbiamo due particelle da una parte e due dall'altra aumenta anche la sua entropia. Quindi i sistemi evolvono naturalmente nel verso che aumenta l'entropia

Processi che comportano un aumento di entropia del sistema:

- passando da un solido ad un liquido l'entropia aumenta perché in un solido le particelle hanno posizioni ben vincolate; quindi, il numero di realizzazione del solido è minore perché vi sono molti vincoli. Nel liquido vi sono meno vincoli, quindi il numero di realizzazione del liquido è più grande

$$S_{\text{liquido}} > S_{\text{solido}}$$

- il numero di realizzazione di un gas è ancora più grande di quello del liquido perché le particelle sono libere di muoversi

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{liquido}}$$

- miscelando due sostanze diverse l'entropia aumenta perché aumenta il numero di modi in cui si può mescolare queste due sostanze

$$S_{\text{soluzione}} > (S_{\text{solvente}} + S_{\text{soluti}})$$

Il secondo principio della termodinamica ci dice appunto che, in un sistema isolato, un processo è spontaneo quando comporta un aumento di entropia

$$\Delta S_{\text{sistema isolato}} > 0$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS → è definita come la variazione di entalpia.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

quest'equazione definisce in che direzione vanno i processi, quindi è importante, in effetti ci dice quale sia il verso in cui i processi sono spontanei:

- $\Delta G > 0$ → processo non spontaneo (è spontaneo il processo inverso)

- $\Delta G < 0$ → processo spontaneo

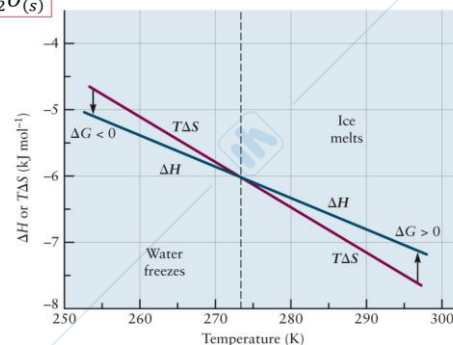
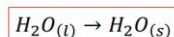
anche l'energia libera di Gibbs è un processo spontaneo, dipende solo dalle condizioni in cui si è

Es. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

La solidificazione dell'acqua è spontanea solo in un certo range di temperature, mentre in altri range non lo è. Inoltre, ci sarà anche una temperatura alla quale questo processo sarà in equilibrio (l'equilibrio tra ghiaccio e acqua si realizza a 0°C → a 0°C il ΔG di questo processo è uguale a 0). A temperature superiori il ΔG di questo processo è positivo e questo significa che questo processo non è spontaneo ma significa anche che è spontaneo il processo inverso, cioè la fusione del ghiaccio solido ad acqua liquida (per temperature superiori a 0°C). Per temperature inferiori a 0°C il ΔG è negativo quindi questo processo è spontaneo. Questa dipendenza dalla temperatura nella spontaneità di questo processo esiste perché la variazione di energia libera del sistema è $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; il processo a cui siamo interessati è quello che ci porta dall'acqua liquida all'acqua solida che

è un processo esotermico (l'acqua cede calore nel corso della solidificazione) quindi $\Delta H < 0$ Il ΔS nel processo è < 0 .

Il prodotto $(-T \cdot \Delta S)$ è positivo ed il ΔH è negativo ma $\Delta H - T \Delta S$ sarà negativo quando ΔH in valore assoluto sarà maggiore di $T \Delta S$ in valore assoluto. La parte $T \Delta S$ sarà piccola quando la Temperatura diminuisce → il processo sarà spontaneo a bassa temperatura. Immaginando un processo in cui $\Delta S > 0$ e $\Delta H < 0$ → $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ la prima parte della sottrazione è negativa ed anche la seconda lo è → il ΔG sarà sempre negativo.



ΔH	ΔS	ΔG	risultato	esempio
-	+	-	non spontaneo a tutte le T	$2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
-	-	-	spontaneo a bassa T non spontaneo ad alta T	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	+	non spontaneo a bassa T spontaneo ad alta T	$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
+	-	+	non spontaneo a tutte le T	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$