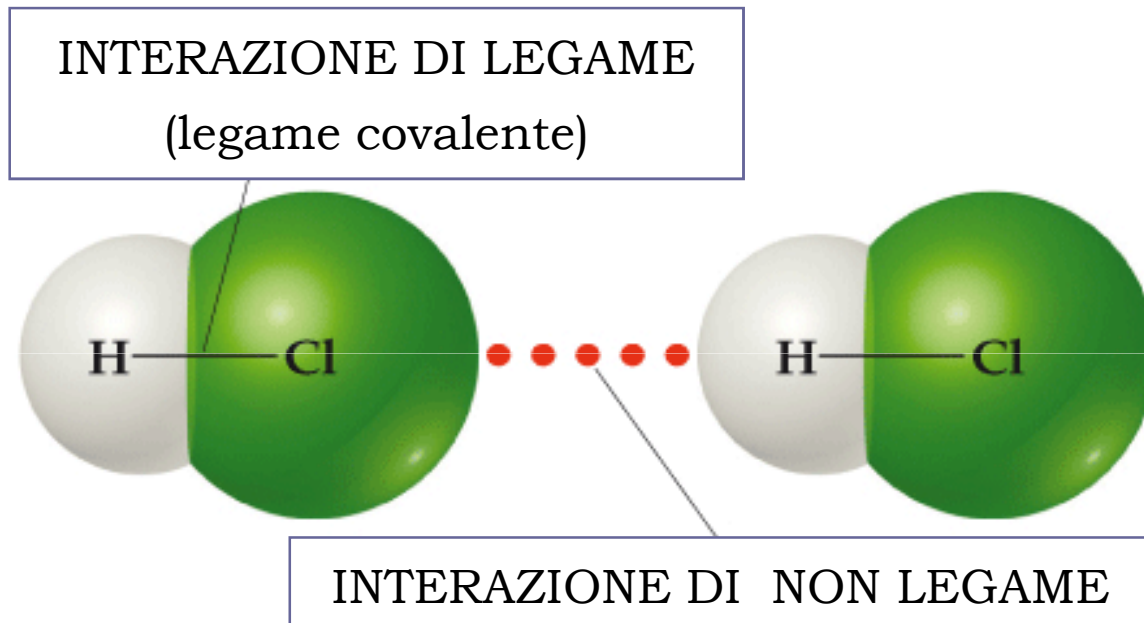


Interazioni di Non Legame



Interazione ^a	Dipendenza da d	Energia per d = 5 Å ^b (kJ)	'Enti' Interagenti
Ione-Ione	1/d	250	Ioni Permanenti
Ione-Dipolo	1/d ²	15	Ioni Permanenti e Dipoli Permanenti
Dipolo-Dipolo	1/d ³	2	Molecole Polari Stazionarie
	1/d ⁶	0,3	Molecole Polari in Rotazione
Dipolo temporaneo-Dipolo temporaneo	1/d ⁶	0,3	Tutte le Molecole
Legame a Idrogeno	Contatto	20	N, O, F e H ^{δ+}

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{a}(1/d) + \mathbf{b}(1/d^2) + \mathbf{c}(1/d^3) + \dots$$

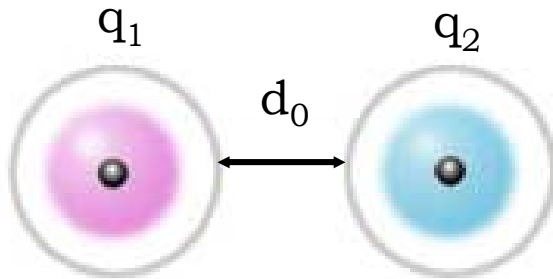
Sviluppo in serie di E vs. 1/d

a Esistono interazioni di altra tipologia, e.g. ione-dipolo indotto, dipolo-dipolo indotto...

b Distanza di non legame

Interazioni Ione – Ione: Il Legame Ionico

Attrazione elettrostatica (coulombiana) tra cariche q_i di segno opposto poste alla distanza di equilibrio d_0



Attrazione Coulombiana

$$F_{\text{Coul}} \propto q_1 q_2 / d^2 \text{ e } E_{\text{Coul}} \propto q_1 q_2 / d$$

Qual è l'andamento in un gruppo?

Composto	p.f.* (°C)
LiCl	614
NaCl	801
KCl	776
RbCl	715
CsCl	645

→ Parziale
carattere covalente

↓ Aumento distanza M-Cl

* p.f. = punto (o temperatura) di fusione normale (= alla pressione di 1 atm).

Qual è l'influenza di carica e dimensione degli ioni?

$$E = -k \times q_1 \times q_2 / d$$

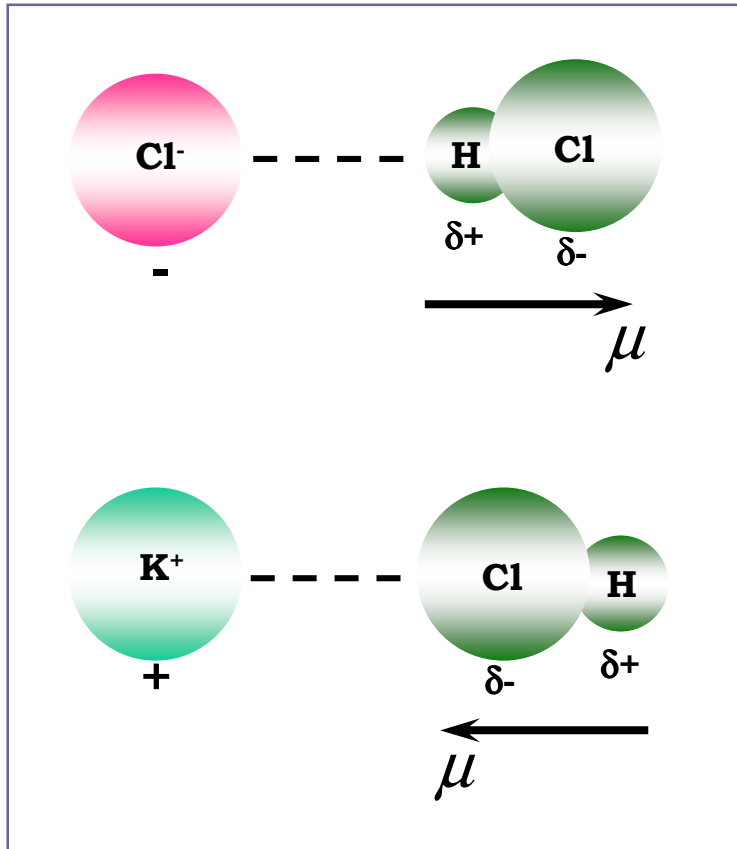
Composto	p.f. (°C) *	p.e. (°C) *	Note
LiF LiCl	842 614	1676 1382	$d(\text{Li}^+ - \text{F}^-) < d(\text{Li}^+ - \text{Cl}^-)$
MgO	2800	3600	Mg^{2+} , O^{2-} : Ioni piccoli
Al_2O_3	2015	2980	Al^{3+} : Carica elevata

* p.f. = punto (temperatura) di fusione normale (= alla pressione di 1 atm).
p.e. = punto (temperatura) di ebollizione normale (= alla pressione di 1 atm).

In generale, energia reticolare e temperatura di fusione sono particolarmente elevate in presenza di ioni

- ❑ di piccole dimensioni **e**
- ❑ di carica elevata

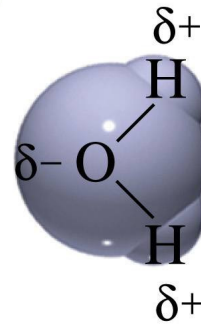
Interazioni Ione - Dipolo Permanente



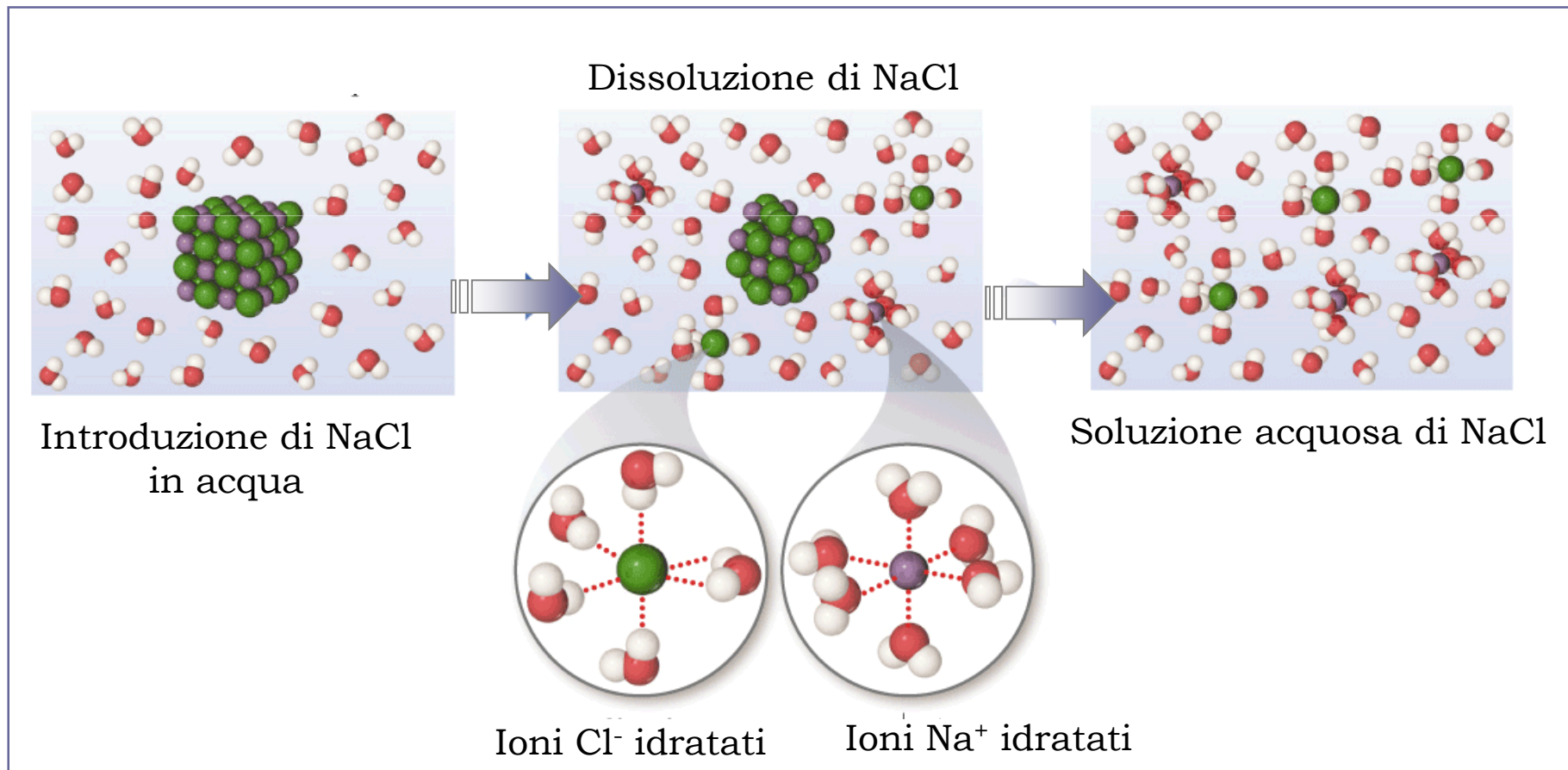
$$\mathbf{E} = -\mathbf{k}' \mathbf{q} \mu / d^2$$

k' costante di proporzionalità

Interazioni Ione - Dipolo Permanente: L'Idratazione



H₂O, molecola polare



- ❑ In acqua, i cationi di piccole dimensioni (*e.g.* Li^+ , Na^+ , Be^{2+}) si idratano, *i.e.* si circondano fino a 15-20 molecole d'acqua, in diversi 'gusci' di idratazione. Il fenomeno spiega l'esistenza, allo stato solido, di sali idrati dei cationi di piccole dimensioni (*e.g.* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). In presenza di solvente diverso dall'acqua si parla, genericamente, di solvatazione.

- ❑ I cationi di grandi dimensioni (*e.g.* K^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+) non sono praticamente solvatati e formano sali idrati solo raramente.

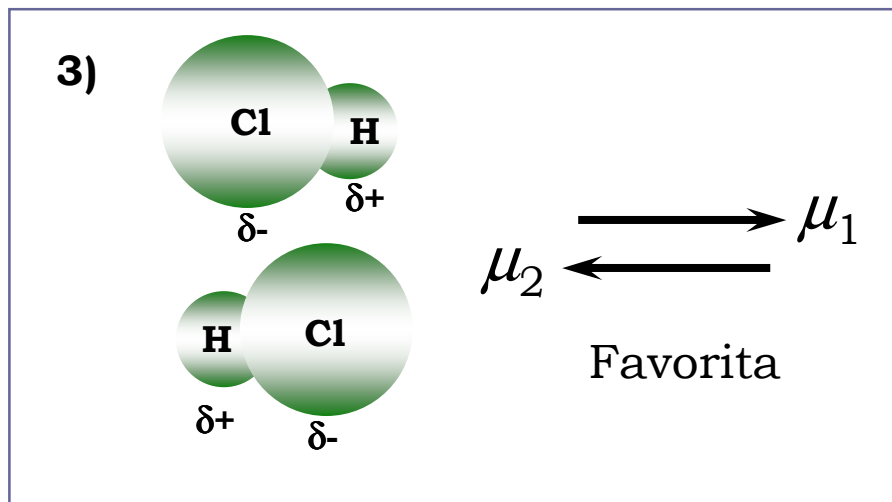
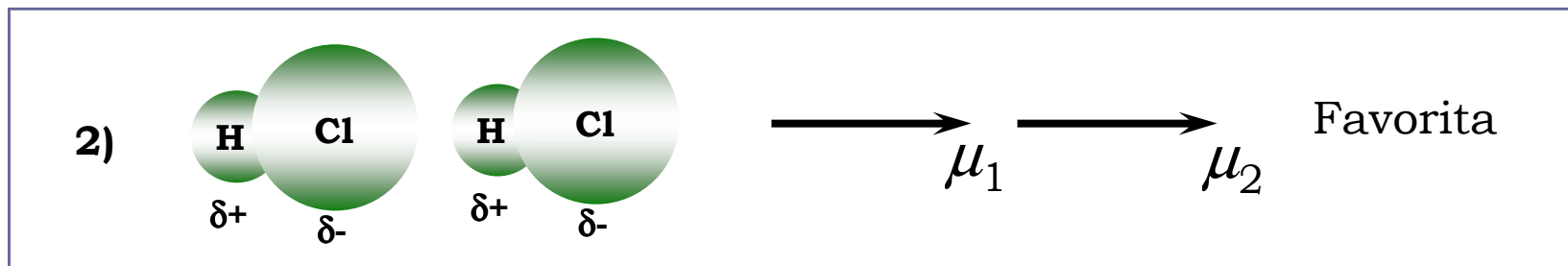
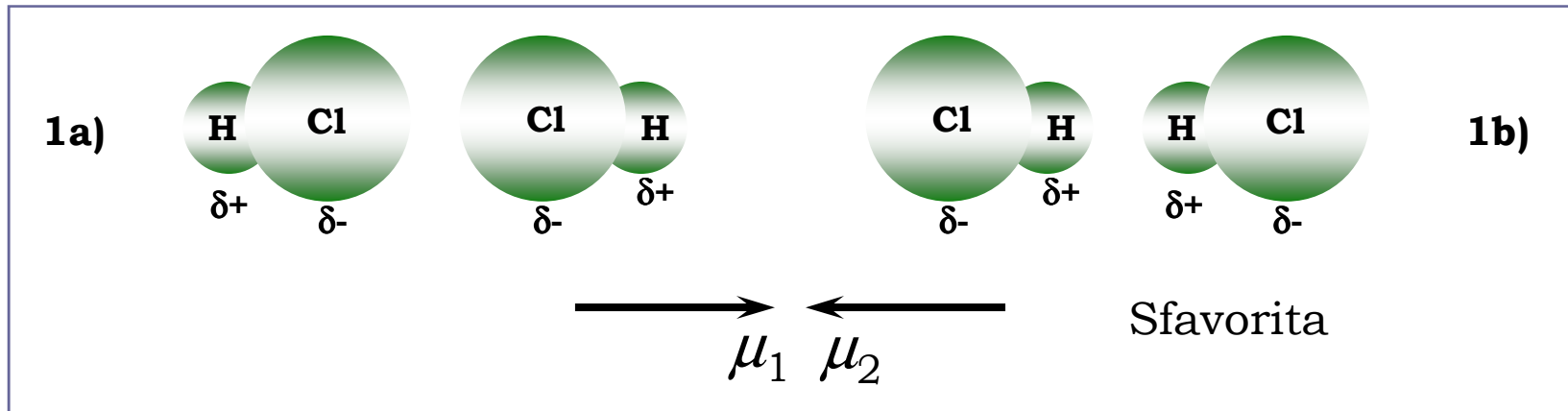
- ❑ Esiste comunque un equilibrio tra dimensioni e carica: Ba^{2+} ha dimensioni molto simili a K^+ (raggi di 135 *vs* 133 pm), ma la sua carica è tale da consentire idratazione. La^{3+} ha dimensioni inferiori a Ba^{2+} (115 pm): i suoi sali sono molto spesso idratati [*e.g.* $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$].

Catione	r_{ion} (pm)	$\Delta H_{\text{idrataz}}$ (kJ/mol)
H ⁺	n.a.	-1090
Li ⁺	90	-515
Na ⁺	116	-405
K ⁺	152	-321
Rb ⁺	166	-296
Cs ⁺	181	-263

❑ Quanto maggiori sono le dimensioni dello ione, tanto minore è l'entità dell'interazione con i dipoli delle molecole d'acqua, *i.e.* tanto meno favorito il processo di idratazione.

❑ Lo ione H⁺, piccolissimo, è molto idratato in acqua, fenomeno che viene indicato con la formula H₃O⁺ (ione idronio), anche se la reale condizione di idratazione è più complessa.

Interazioni Dipolo Permanente - Dipolo Permanente



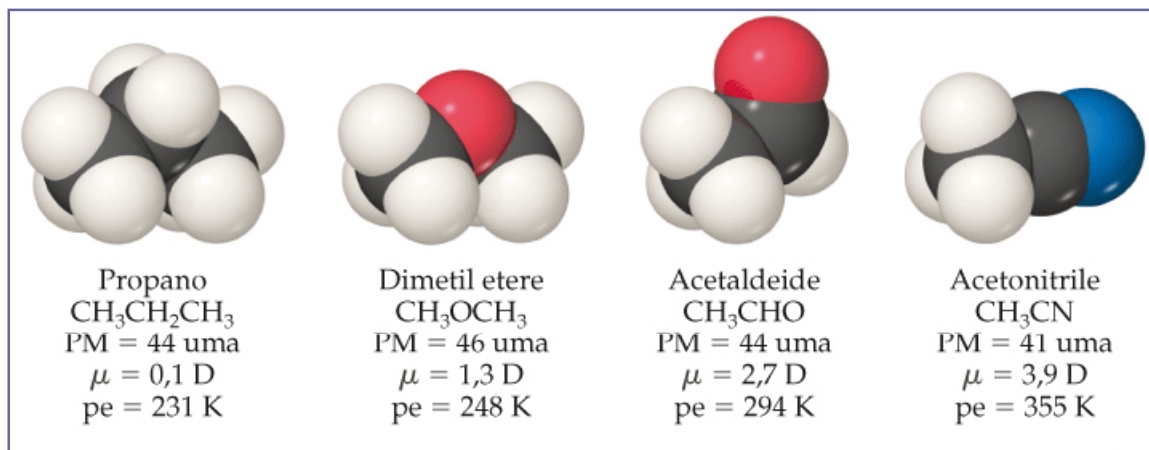
Nei casi 2) e 3)

- $\mathbf{E} = -k'' \mu_1 \times \mu_2 / \mathbf{d}^3$ (in solido)
- $\mathbf{E} \propto -1/\mathbf{d}^6$ per molecole in rotazione
(in gas e liquidi)

k'' costante di proporzionalità

I punti di ebollizione dei liquidi riflettono la presenza (o l'assenza) di dipoli permanenti. In generale, *per masse molari confrontabili*, composti con dipolo permanente presentano punti di ebollizione superiori rispetto a quelli privi di dipolo permanente:

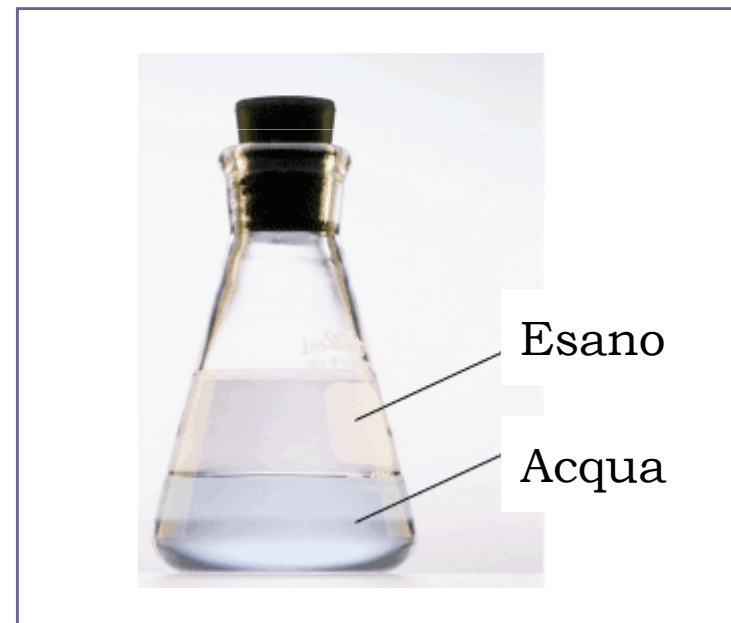
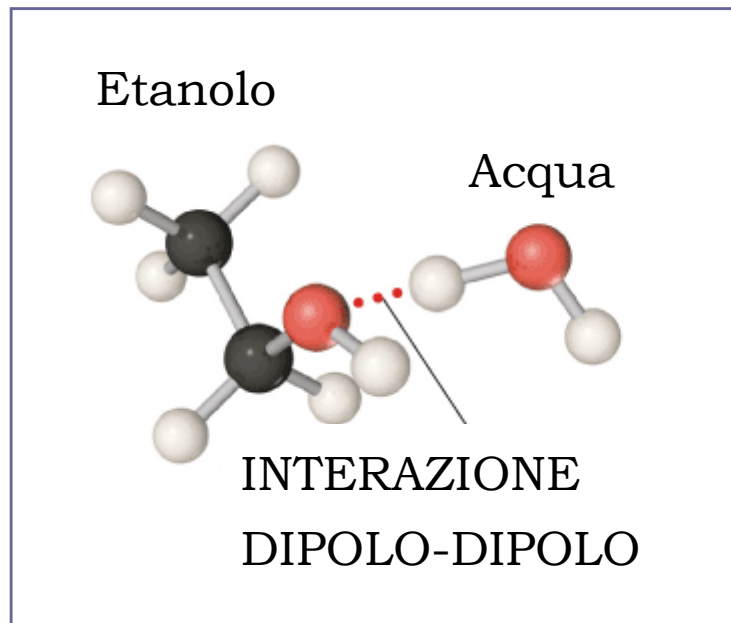
E.g. 1:

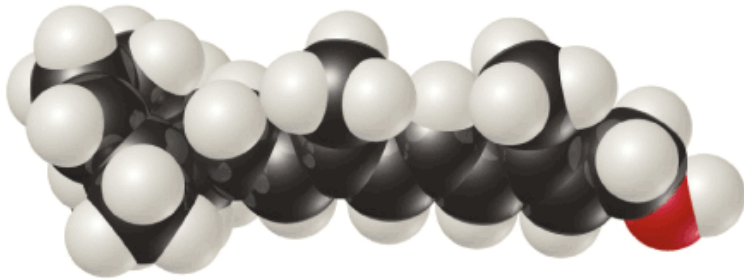


E.g. 2:

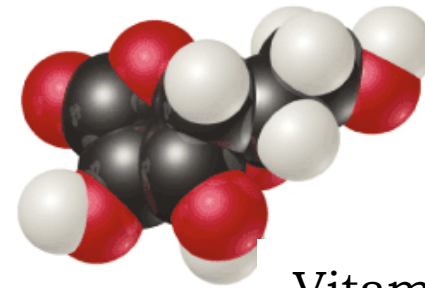
Non Polari			Polari		
Composto	PM (u.m.a.)	p.e. (°C)	Composto	PM (u.m.a.)	p.e. (°C)
N_2	28	-196	CO	28	-192
SiH_4	32	-112	PH_3	34	-88
GeH_4	77	-90	AsH_3	78	-62
Br_2	160	59	ICl	162	97

La presenza di un dipolo permanente influenza anche le solubilità reciproche: “il simile scioglie il simile”, ovvero molecole polari si sciolgono in solventi polari, molecole non polari in solventi apolari. Acqua ed etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sono miscibili, acqua ed esano (C_6H_{14}) no:





Vitamina A



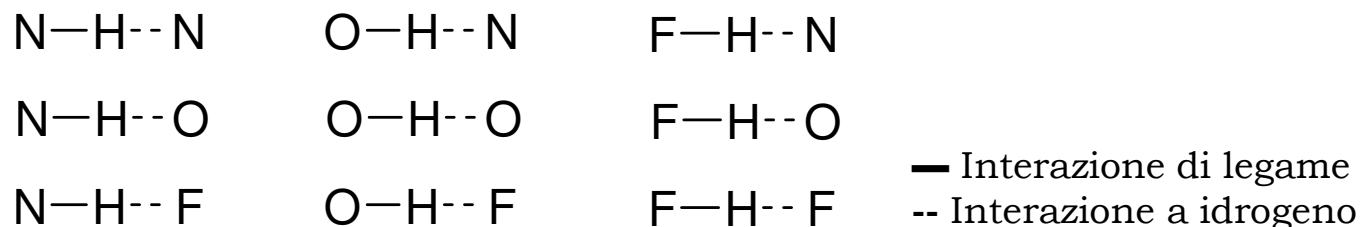
Vitamina C

La solubilità delle vitamine in parti diverse del corpo umano dipende dalla loro struttura molecolare. Le vitamine B e C sono molecole sufficientemente polari da essere idrosolubili. In ragione di ciò, non vengono immagazzinate nel nostro organismo in quantità rilevante, e devono esservi (re)introdotte quotidianamente per prevenire patologie derivanti dalla loro carenza. Al contrario, le vitamine A, D, E e K sono solubili in solventi apolari, *i.e.* nei tessuti adiposi, ove si accumulano in quantità tali da non richiedere una (re)introduzione quotidiana.

Legame (o Interazione) a Idrogeno

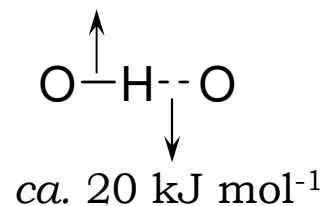
Interazione (di non legame) tra un atomo di idrogeno con elevata polarità positiva, *i.e.* appartenente ad un legame molto polare, e un atomo a elevata polarità negativa.

H, N, O, F hanno elettronegatività rispettivamente pari a 2,1, 3,0, 3,5, 4,0 (scala di Pauling). I legami tipicamente coinvolti nell'interazione a idrogeno sono pertanto:



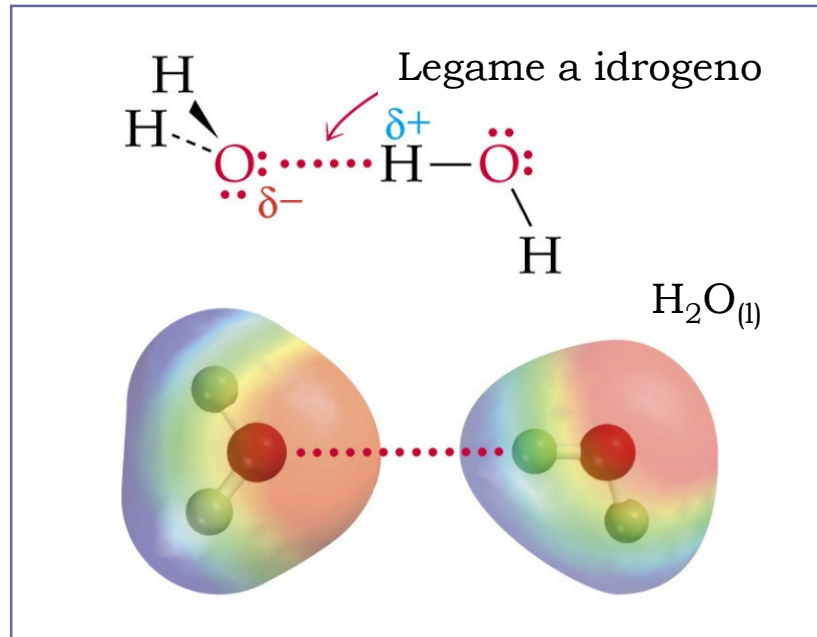
Idrogeno 'condiviso' da due atomi molto elettronegativi

463 kJ mol⁻¹ (valore medio)

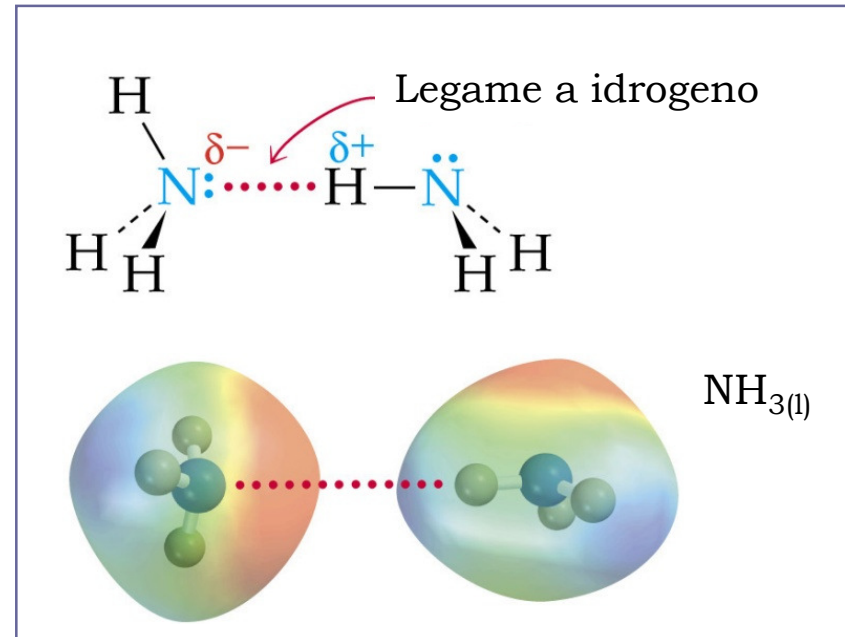


E.g. 1a:

Acqua

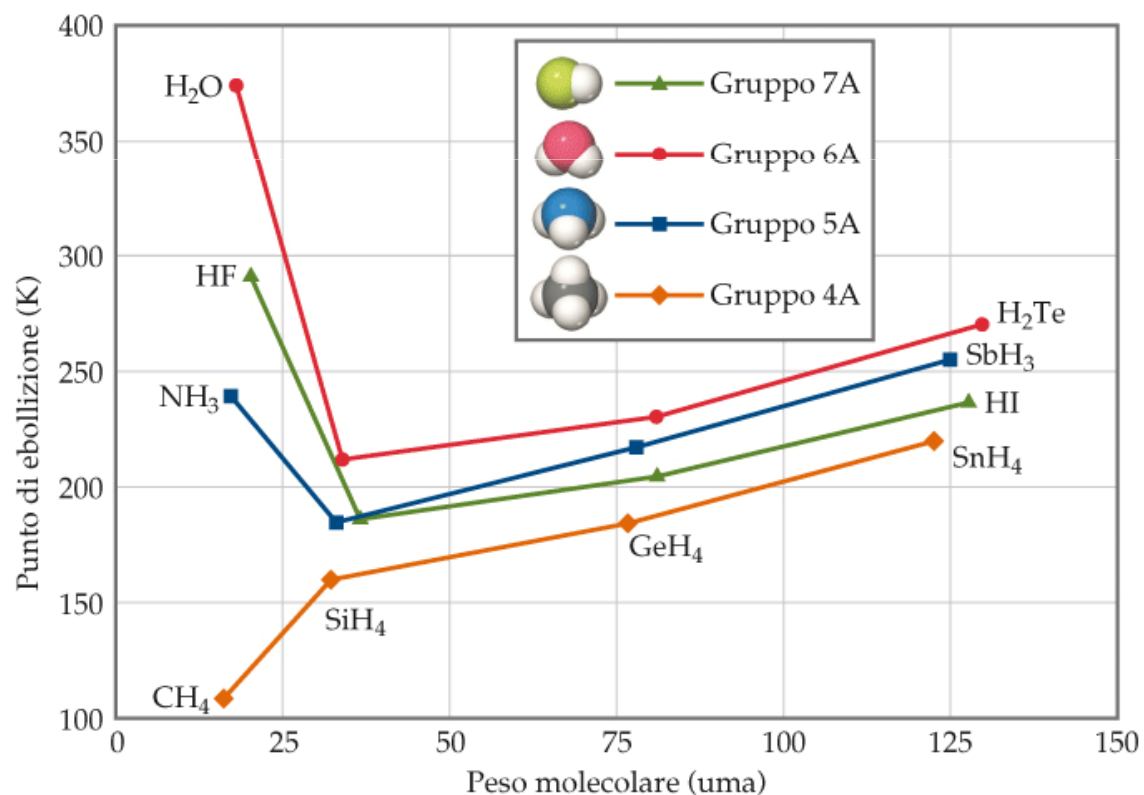


Ammoniaca

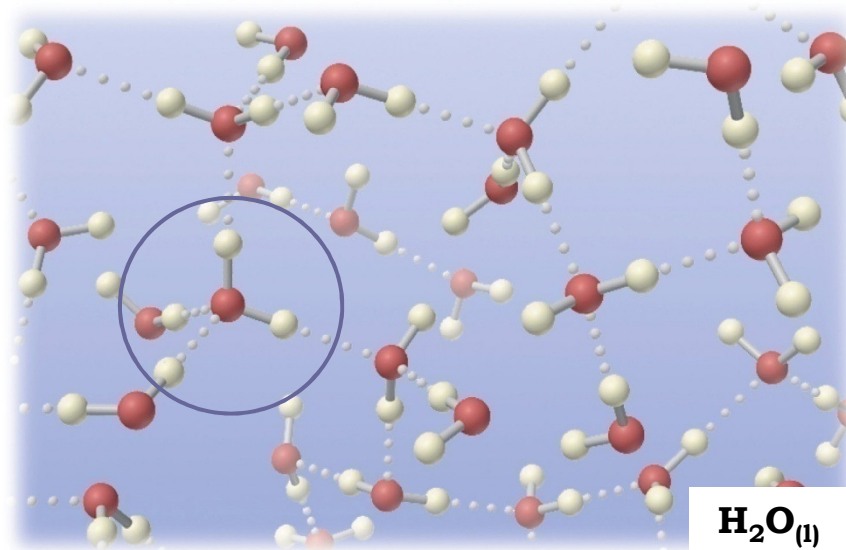


E.g. 1b:

Le molecole AH_4 , con A elemento del gruppo 4A, hanno geometria tetraedrica regolare e sono apolari: i loro p.e. aumentano in modo regolare all'aumentare della massa molare. Se fosse così anche nel caso dell'acqua, questa dovrebbe avere un p.e. di circa $-90\text{ }^\circ\text{C}$. I p.e. di ammoniaca, acqua e fluoruro di idrogeno sono influenzati dalla presenza di interazioni a idrogeno:



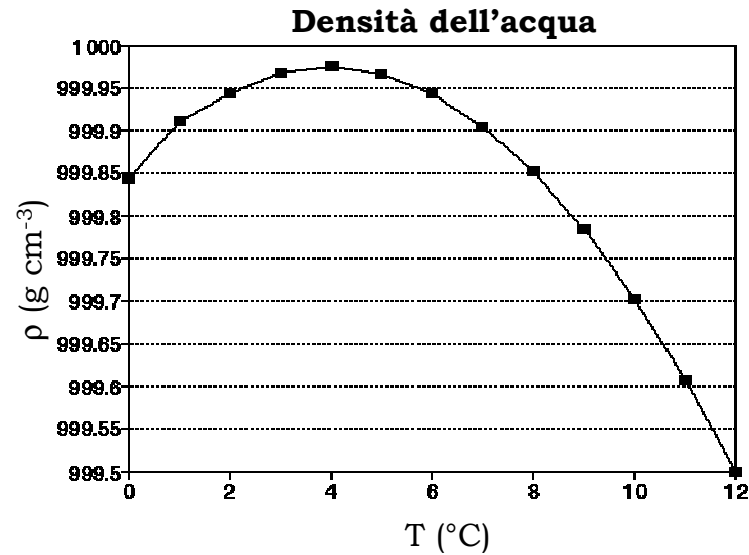
E.g. 1c: Il legame a idrogeno nell'acqua, I



Nell'acqua liquida le molecole interagiscono mediante legami a idrogeno: ogni molecola d'acqua può generare sino a 4 interazioni a idrogeno, 2 dovute ai 2 atomi di idrogeno, 2 ai 2 doppietti inerti sull'atomo di ossigeno.

Anche la struttura estremamente regolare dell'acqua solida (ghiaccio) è dovuta all'instaurarsi di legami a idrogeno.

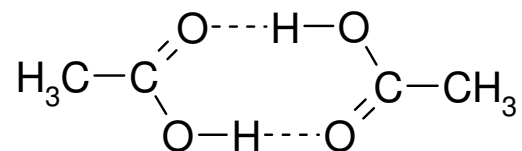
E.g. 1c: Il legame a idrogeno nell'acqua, II



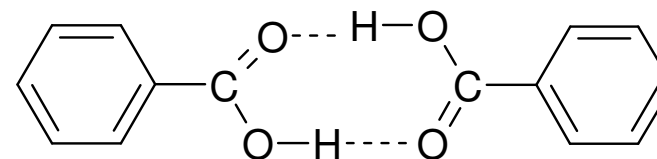
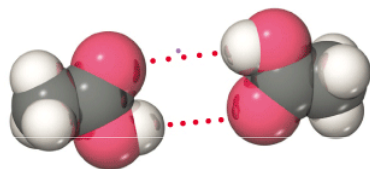
Il diverso numero e arrangiamento dei legami a idrogeno nel liquido e nel solido sono responsabili del fatto che, per fusione, a 0 °C, la densità dell'acqua aumenta (al contrario di quanto accade comunemente) fino a raggiungere un massimo a 4 °C. Per ulteriori aumenti termici la densità dell'acqua liquida diminuisce, a causa dell'aumento dell'energia cinetica delle molecole.

E.g. 2: Ione $[\text{HF}_2]^-$ $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}^- \longleftrightarrow \text{F}^-\cdots\text{H}-\text{F}$ Mesomeria

E.g. 3: LEGAME INTERMOLECOLARE

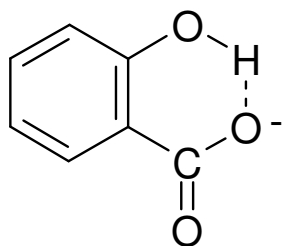


• Acido acetico

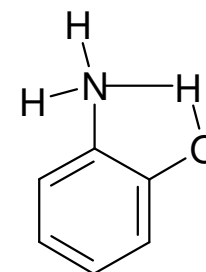


• Acido benzoico

E.g. 4: LEGAME INTRAMOLECOLARE

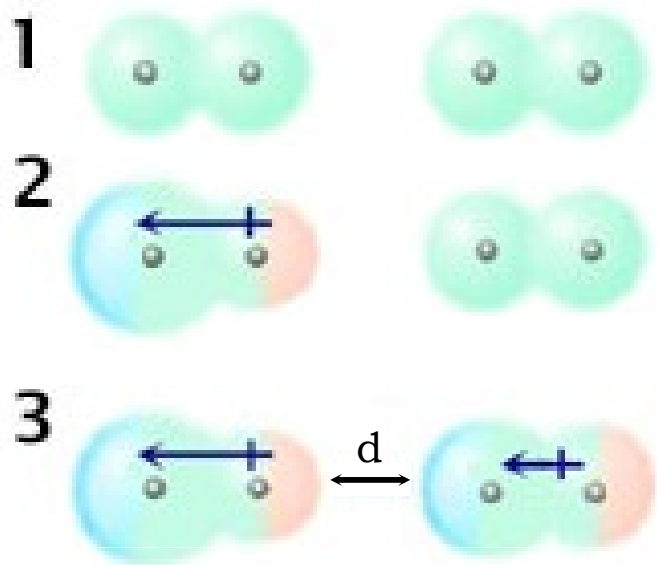


• 2-idrossibenzoato (salicilato)



• 2-amminofenolo

Interazioni Dipolo Temporaneo - Dipolo Temporaneo



Le forze di dispersione sono presenti in tutti i composti molecolari, apolari e polari.

(1) Le forze di dispersione (o di London) sono dovute a variazioni temporanee nella distribuzione della densità elettronica di atomi o molecole, rispetto alla distribuzione *media*.

(2) In ogni istante, la distribuzione elettronica produce un momento di dipolo temporaneo, che si annulla in un determinato intervallo di tempo.

(3) Prima di annullarsi, tale momento di dipolo ne può indurre uno in una molecola adiacente, provocando l'attrazione delle due molecole.

La forza dell'interazione è funzione della polarizzabilità α_i delle molecole coinvolte, *i.e.* della deformabilità della loro densità elettronica:

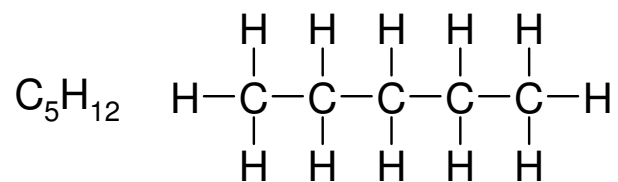
$$\mathbf{E} \propto -\alpha_1 \times \alpha_2 / d^6$$

α_i = polarizzabilità

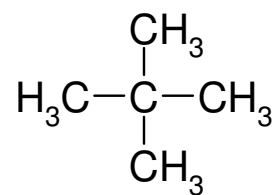
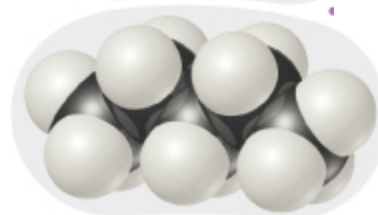
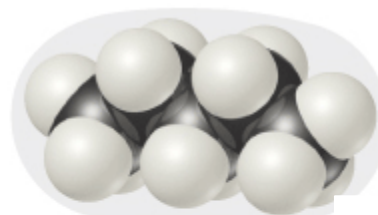
(valevole in solido, liquido o gas)

In generale, l'entità delle forze di dispersione dipende da:

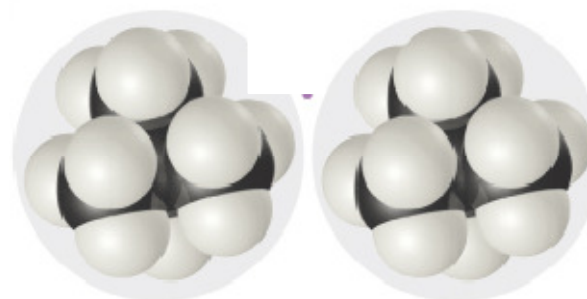
1) FORMA MOLECOLARE



normal-pentano
p.e. = 36 °C

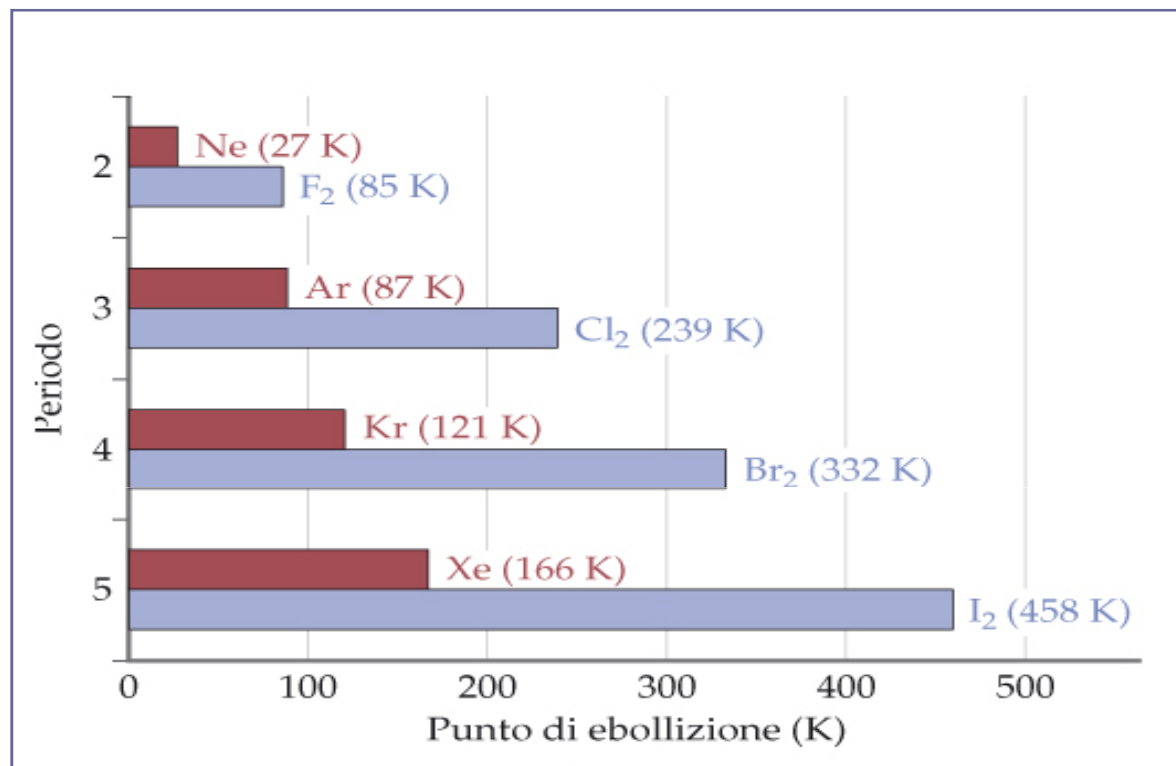


neo-pentano
p.e. = 10 °C



In generale, l'entità delle forze di dispersione dipende da:

2) MASSA MOLARE, sia per gli elementi (grafico), sia per i composti (tabella):



Composto	Stato a 25 °C	Composto	Stato a 25 °C
CH ₄	Gassoso	Idrocarburo C ₄	Gassoso
CCl ₄	Liquido	Idrocarburo C ₅₋₁₇	Liquido
CBr ₄	Solido	Idrocarburo C ₁₈	Solido

In generale, l'entità delle forze di dispersione dipende da:

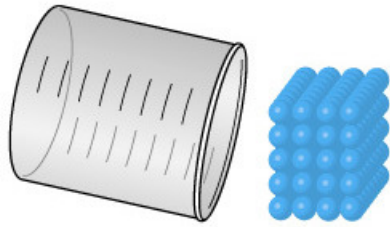
3) POLARIZZABILITÀ MOLECOLARE

Le molecole contenenti atomi di grandi dimensioni (*e.g.* bromo o iodio) hanno normalmente polarizzabilità elevate, che danno luogo a forze di dispersione di entità notevole. Ciò rende ragione della crescita dei p.f. e dei p.e. scendendo nel gruppo degli alogeni:

Alogeno	Stato a 25 °C	p.f. (°C)	p.e. (°C)
F ₂	Gassoso	-219,65	-188,15
Cl ₂	Gassoso	-100,95	-34,55
Br ₂	Liquido	-7,25	58,75
I ₂	Solido	113,55	184,35

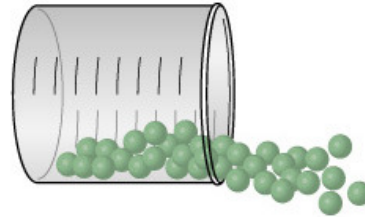
Principali Stati di Aggregazione (o Stati Fisici o Fasi) della Materia

- Solido



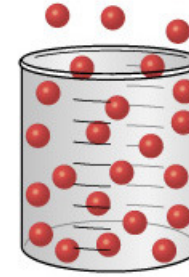
SOLIDO

- Liquido



LIQUIDO

- Gas



GAS

COMPRESSIBILITÀ (c_p):

Variazione di volume al variare della pressione.

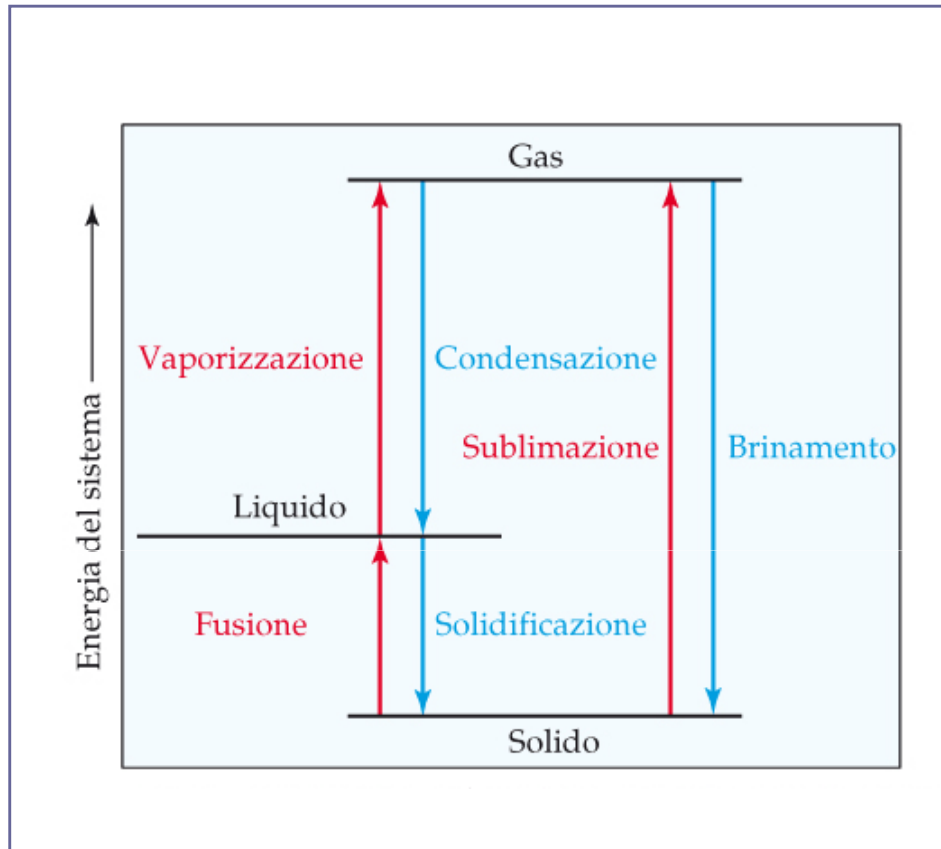
- $c_p(\text{gas}) \gg c_p(\text{liquido}) \geq c_p(\text{solido})$

VOLUME MOLARE (V_{mol}):

Volume occupato da una mole di sostanza a date T e P.

- $V_{\text{mol}}(\text{gas}) \propto T$
- $V_{\text{mol}}(\text{gas}) \gg V_{\text{mol}}(\text{liquido}) \geq V_{\text{mol}}(\text{solido})$

Transizioni di Fase



Transizione	Nome
Solido → Liquido	Fusione
Solido → Vapore	Sublimazione
Liquido → Vapore	Evaporazione
Liquido → Solido	Solidificazione
Vapore → Liquido	Condensazione
Vapore → Solido	Deposizione

NOTA:

In realtà esistono altre trasformazioni:

- solido → solido;
- solido → vetro (*glass transition*), etc.

STATO STANDARD:

Si definisce stato standard quello di una sostanza pura alla pressione di 1 atm e ad una data temperatura (se la temperatura è omessa, si intende *comunemente* 298 K).

ENTALPIA di una TRASFORMAZIONE di FASE:

Si definisce entalpia (o calore latente*) di una trasformazione il *trasferimento* di calore tra sistema e ambiente che tale trasformazione comporta.

ENTALPIA MOLARE STANDARD di una TRASFORMAZIONE di FASE:

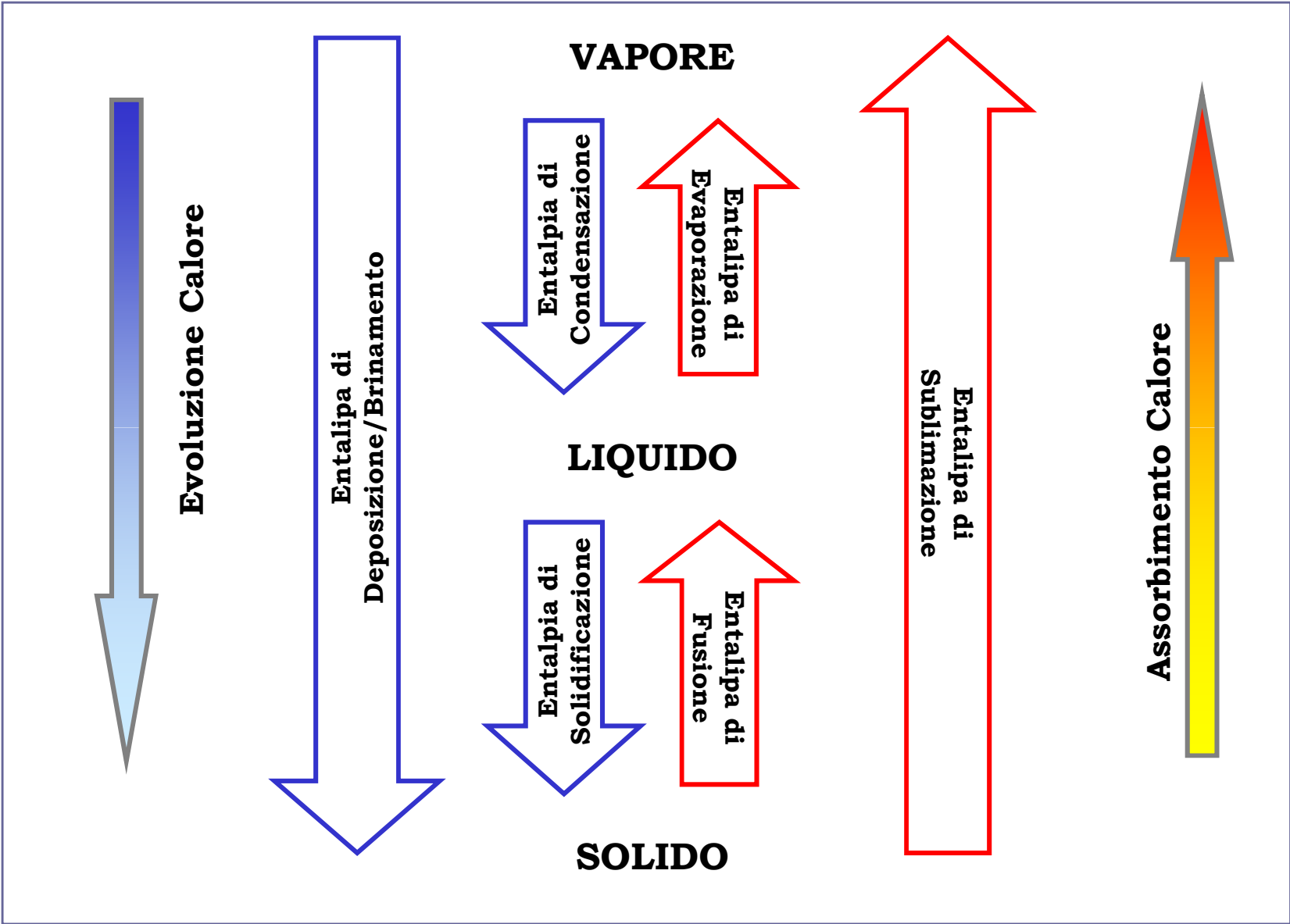
Si definisce entalpia molare standard di una trasformazione di fase ($\Delta H^0_{\text{trasf}}$) la variazione di entalpia che caratterizza la trasformazione di fase di una mole di sostanza in condizioni standard (sostanza pura a pressione di 1 atm ad una data temperatura)

Ogni sostanza pura possiede entalpie di trasformazione di fase specifiche.

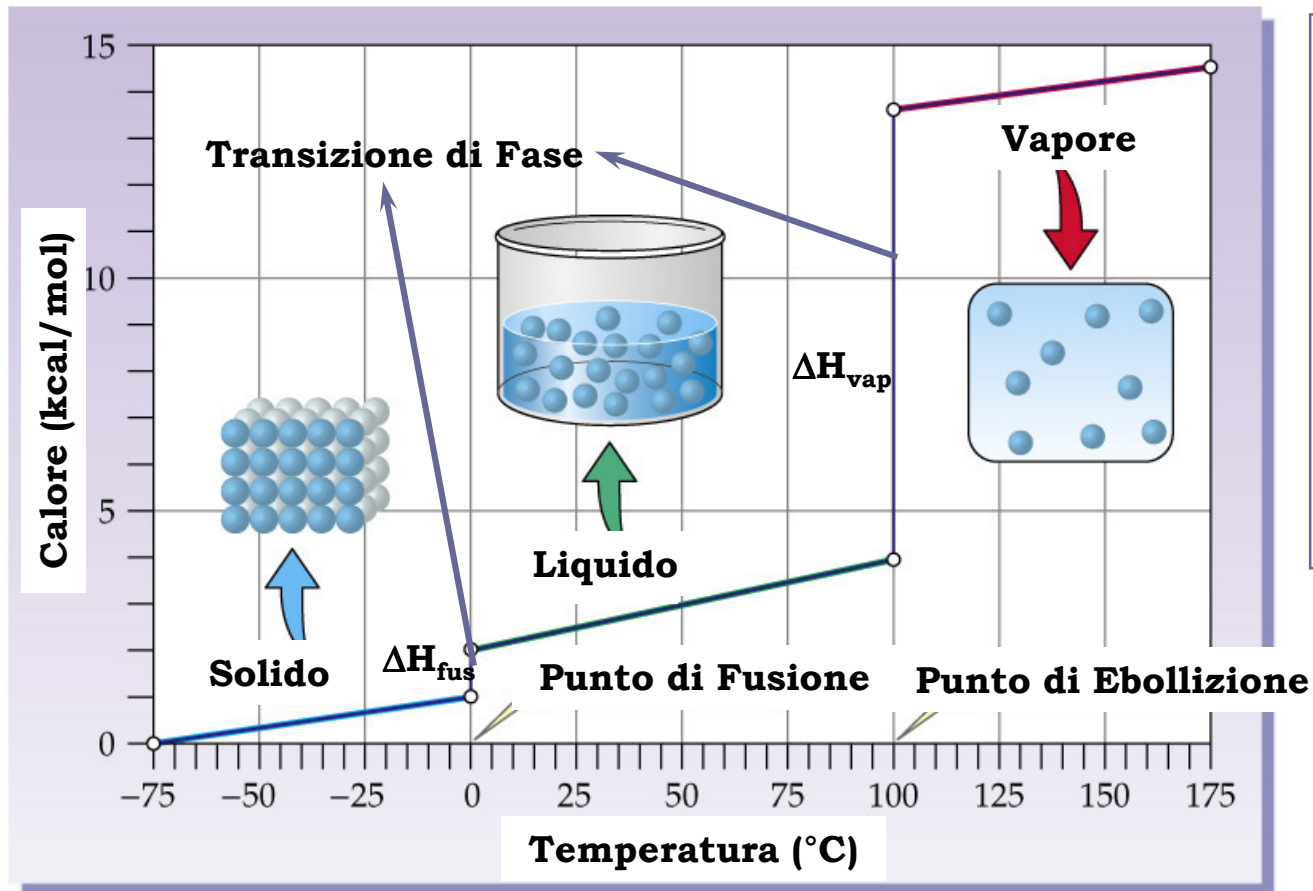
* “Latente” in quanto non comporta variazione di temperatura.

“Sensibile” è quel trasferimento di calore che comporta variazioni di temperatura.

In che verso viene scambiato calore tra sistema e ambiente?



Curva di Riscaldamento di una Sostanza e Transizioni di Fase



Durante una transizione di fase a pressione costante, una sostanza pura scambia calore con l'ambiente ma NON aumenta la propria temperatura.

Per le transizioni solido→liquido e liquido→vapore si parla di temperatura (o punto) di fusione ed ebollizione, rispettivamente. Alla pressione di 1 atm (760 mmHg) si parla di temperatura (o punto) normale di fusione ed ebollizione.

Lo Stato Liquido: Alcune Caratteristiche

- INCOMPRESSIBILITÀ: $dV/dP \approx 0$

Le molecole hanno pochissimo spazio libero tra loro: ogni tentativo di comprimere un liquido trova resistenza. La distanza tra le molecole di un liquido è tale che se queste vengono ulteriormente avvicinate (riducendo così il volume del liquido nel suo complesso) si ingenerano forze repulsive dovute all'avvicinamento delle 'nuvole' elettroniche.

- VOLUME PROPRIO: A T costante, $V = \text{costante}$, ovvero $\rho = \text{costante}$.

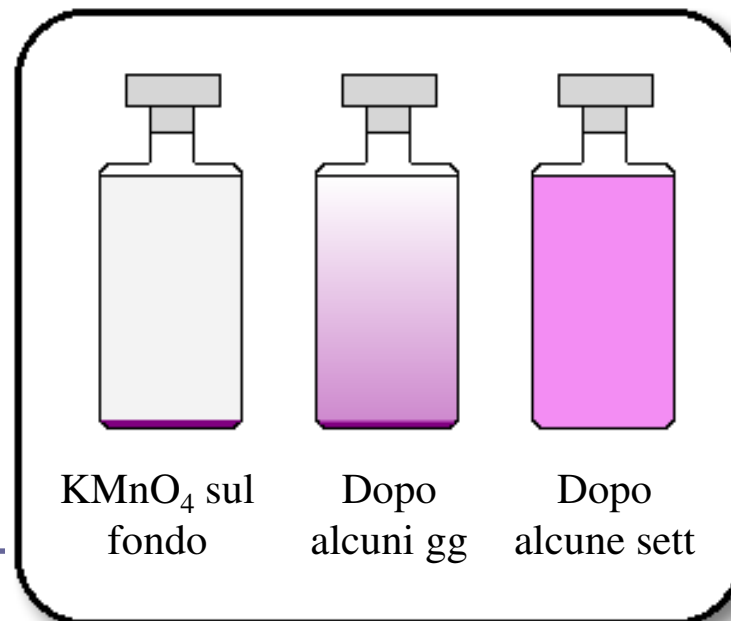
- ASSENZA DI FORMA CARATTERISTICA:

Il liquido è soggetto al campo gravitazionale terrestre; le sue molecole sono libere di assumere la posizione di minima energia potenziale, in quanto non hanno posizioni reciproche fissate (si muovono continuamente le une rispetto alle altre, senza occupare una posizione fissa nello spazio). Il liquido occupa pertanto il volume inferiore del contenitore assumendone la forma.

- VELOCITÀ DI DIFFUSIONE LENTA:

Si definisce DIFFUSIONE la dispersione delle 'particelle' di una sostanza nel volume di spazio a disposizione o attraverso un'altra sostanza.

Il cammino libero medio nei liquidi è molto piccolo. Affinché le particelle possano diffondersi, è necessario che 'affrontino' numerose collisioni e la velocità di diffusione è decisamente inferiore a quella dei gas.



Lo Stato Liquido e La Tavola Periodica

5 elementi, a temperatura e pressione ambiente, si trovano in fase liquida:

Cs, Fr, Hg, Ga, Br

The periodic table shows elements in liquid (red boxes) and gas (green circles) states at room temperature and pressure. The liquid elements are Cs, Fr, Hg, Ga, and Br. The gas elements are H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn. The noble gases He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn are also highlighted with a green oval.

1 H																			2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	A																	
	L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
	A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

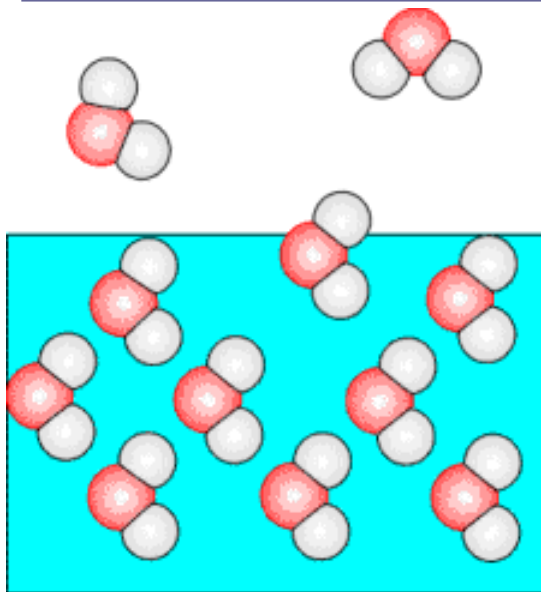
11 elementi (O), a temperatura e pressione ambiente, si trovano in fase gas:

H, N, O, F, Cl, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

(H, N, O, F, Cl come molecole biatomiche X₂)

Transizione Liquido-Vapore, o Evaporazione

Ad una data temperatura, le molecole di un liquido non posseggono tutte la stessa energia cinetica. Per temperature sufficientemente elevate, esiste un numero di molecole dotate di energia cinetica sufficiente a superare le forze attrattive intermolecolari presenti nel liquido.* Tali molecole 'sfuggono' dalla superficie del liquido, passando alla fase di vapore, processo noto come **evaporazione** o **vaporizzazione**. Il processo implica perdita di energia da parte del liquido, *i.e.* diminuzione della sua temperatura. Acciocché l'evaporazione proceda è dunque necessario fornire energia al liquido.

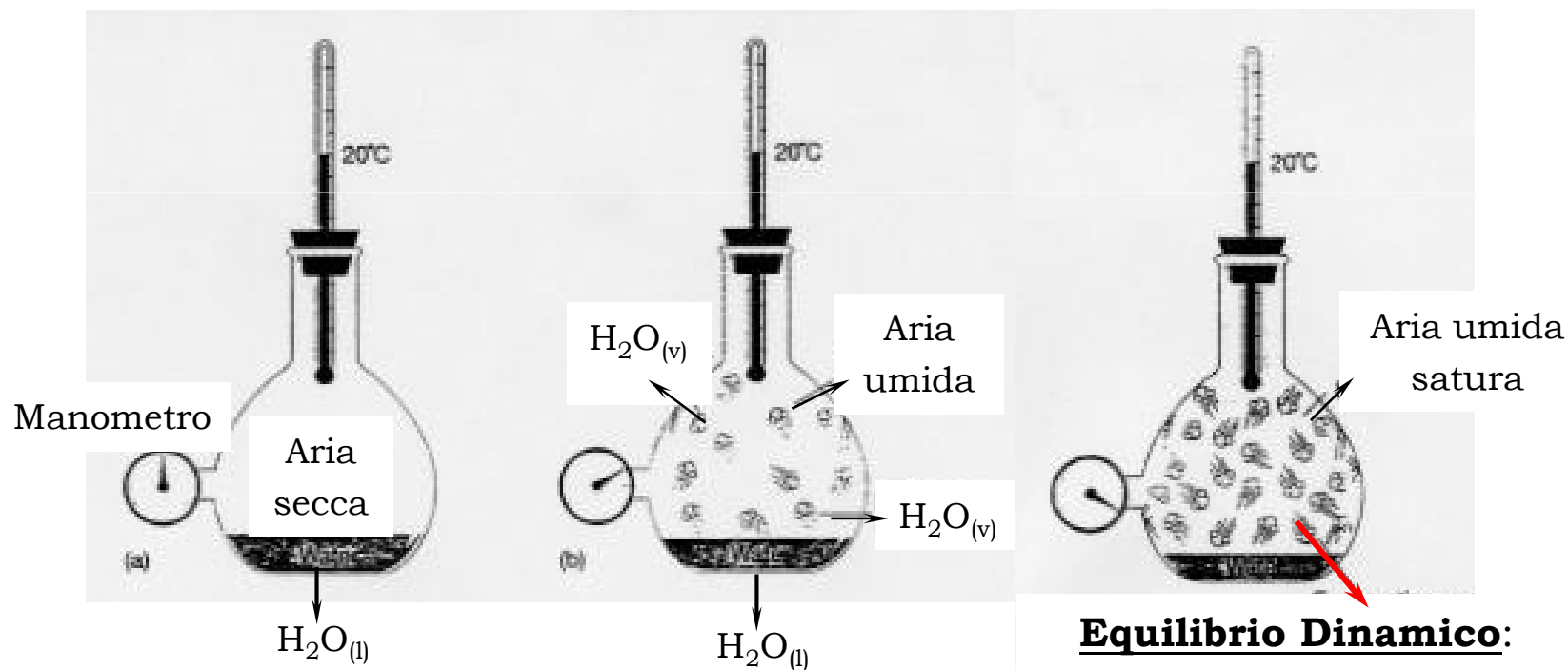


evaporazione

* Anche nel caso dei solidi, per temperature sufficientemente elevate, esiste un numero di molecole dotate di energia cinetica sufficiente a superare le forze attrattive ivi presenti. Tali molecole 'sfuggono' dalla superficie del solido passando alla fase di vapore, processo noto come **sublimazione**. Il processo implica perdita di energia da parte del solido, *i.e.* diminuzione della sua temperatura.

Sistema Aperto	Sistema Chiuso
L'evaporazione continua sino a completezza	Si instaura un equilibrio dinamico tra fasi liquida e vapore
Dell'acqua in un bicchiere all'aria evapora completamente	Dell'azoto liquido in un Dewar a $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ si conserva per ore

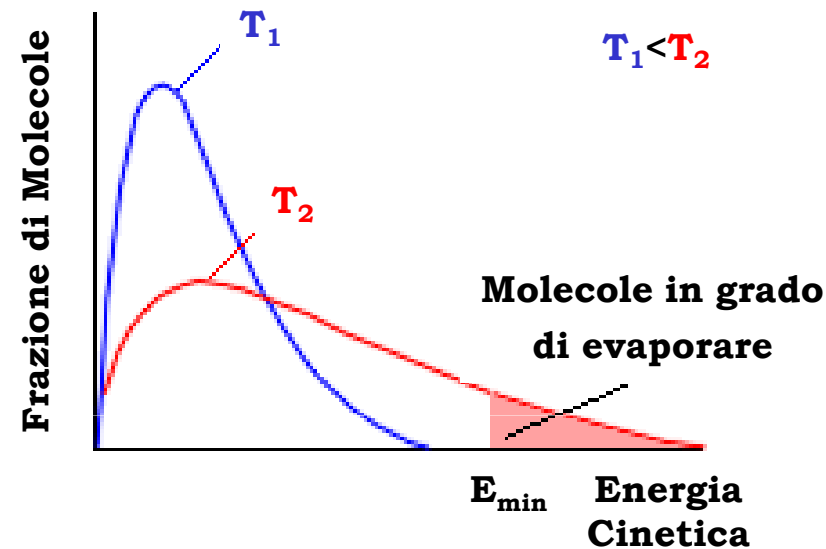
SISTEMA CHIUSO



Equilibrio Dinamico:

$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(v)}$
 evaporazione e condensazione
 alla stessa velocità

Ad ogni temperatura, l'energia delle molecole di un liquido può essere descritta mediante distribuzioni Maxwelliane



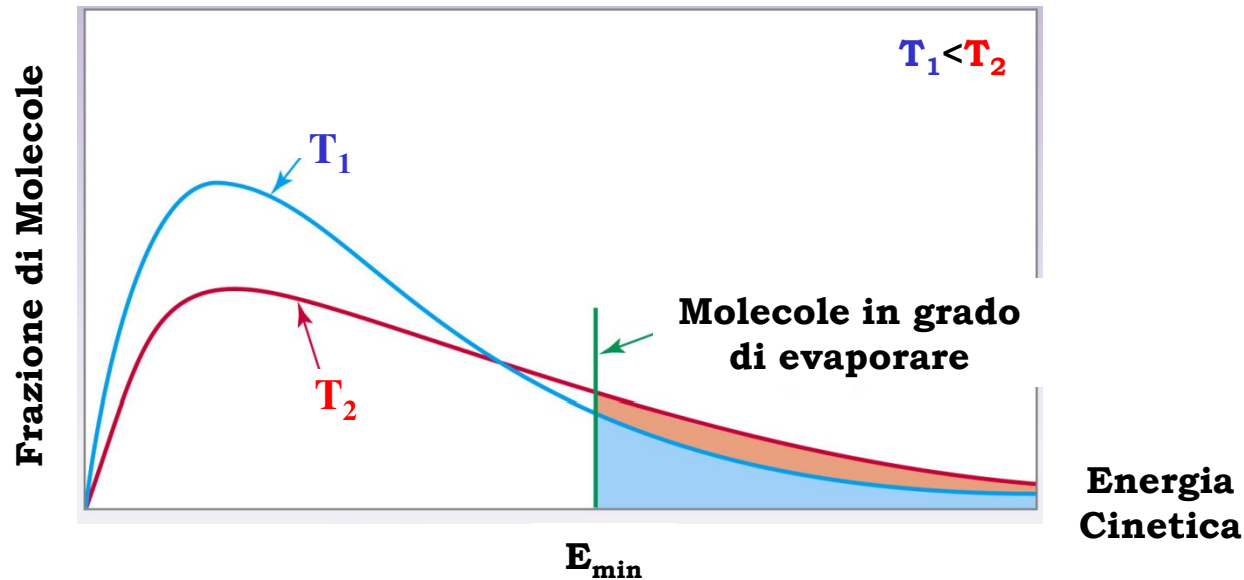
Per temperature adeguate, esiste una frazione di molecole

1) in prossimità della superficie

2) che si muova dal liquido *vs* l'esterno

dotata di energia cinetica sufficiente (E_{min}) a superare le forze attrattive intermolecolari presenti nel liquido e passare in fase vapore.

Ad ogni temperatura, l'energia delle molecole di un liquido può essere descritta mediante distribuzioni Maxwelliane

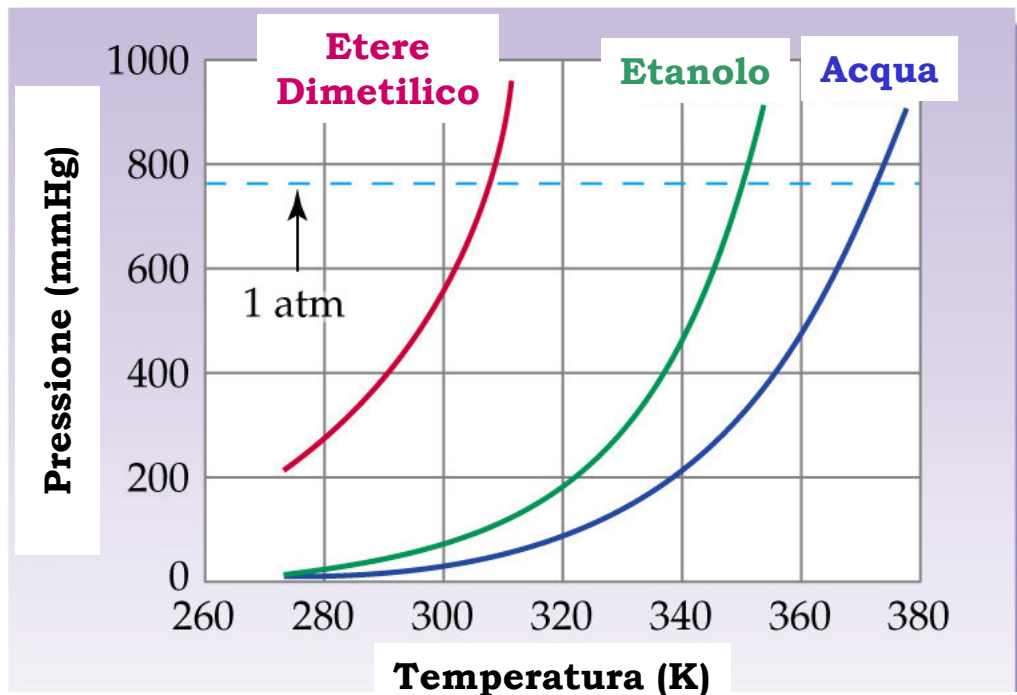


Maggiore è la temperatura, maggiore è la frazione di molecole di liquido dotata di energia almeno pari a E_{\min} .

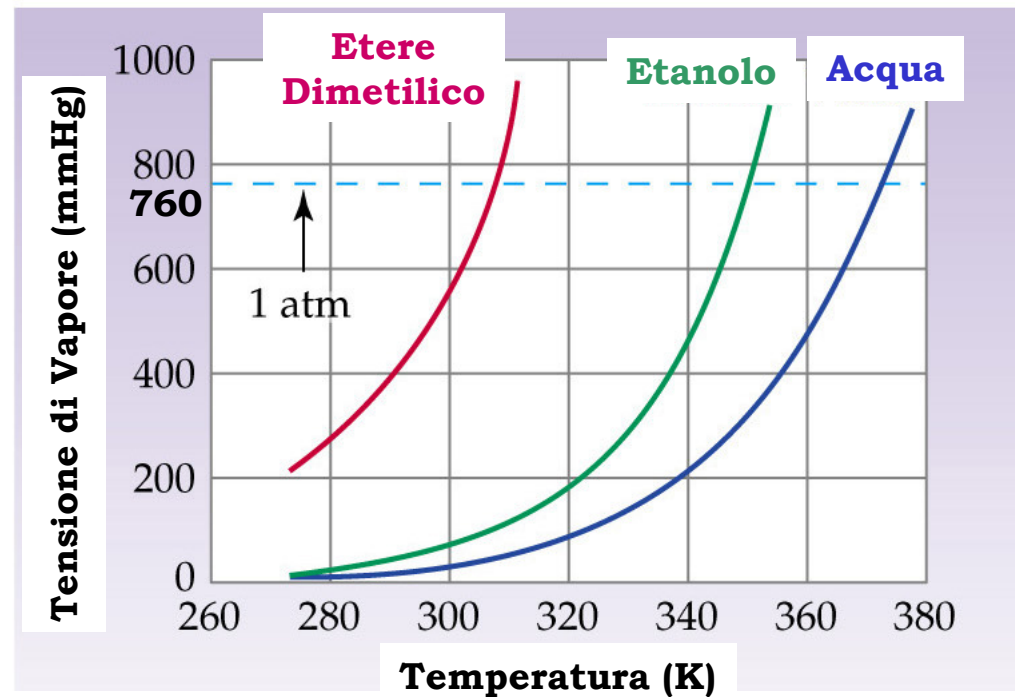
Tensione o Pressione di Vapore di Equilibrio

Si definisce tensione (o pressione) di vapore di equilibrio (p^0_{liquido}) la pressione che il vapore di un liquido esercita, in equilibrio dinamico, sul liquido stesso, anche in assenza di altri aeriformi.

Si definisce volatilità la tendenza di un liquido a passare in fase vapore. Un liquido è tanto più volatile quanto maggiore è la sua tensione di vapore.

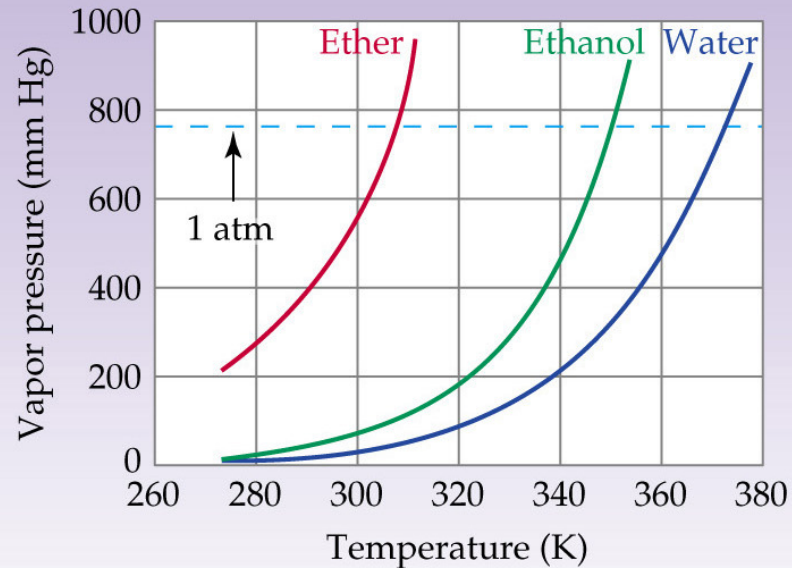


Ogni curva rappresenta le T e P di equilibrio tra le fasi liquida e vapore di una sostanza. La sostanza è stabile in fase liquida per (T,P) a sinistra della curva. Lungo la curva le fasi liquida e vapore coesistono.



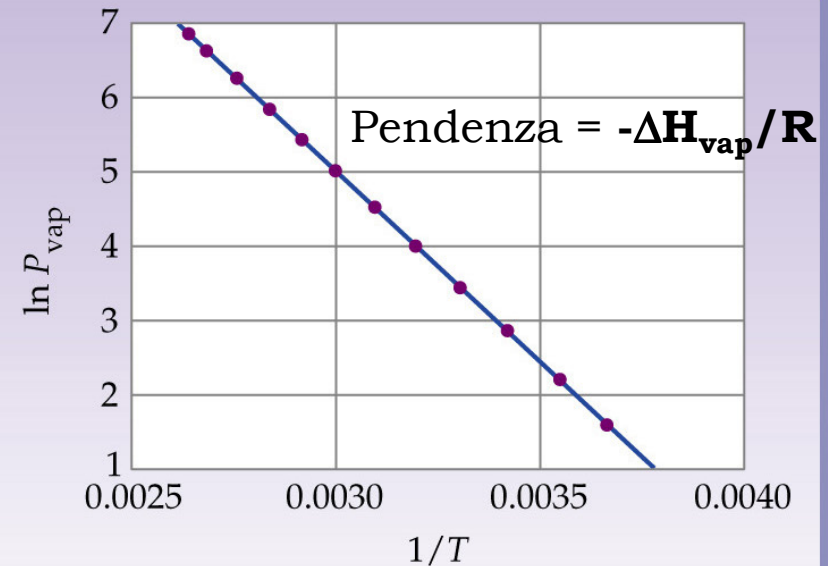
Quando la tensione di vapore di equilibrio eguaglia la pressione esterna il fenomeno di evaporazione avviene in modo massivo: si parla di ebollizione. La temperatura a cui ciò accade viene definita temperatura normale di ebollizione (p.e.⁰).

OSSERVAZIONE SPERIMENTALE



sperimentalmente:
 $dp^0/dT > 0$

RAZIONALIZZAZIONE

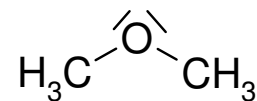
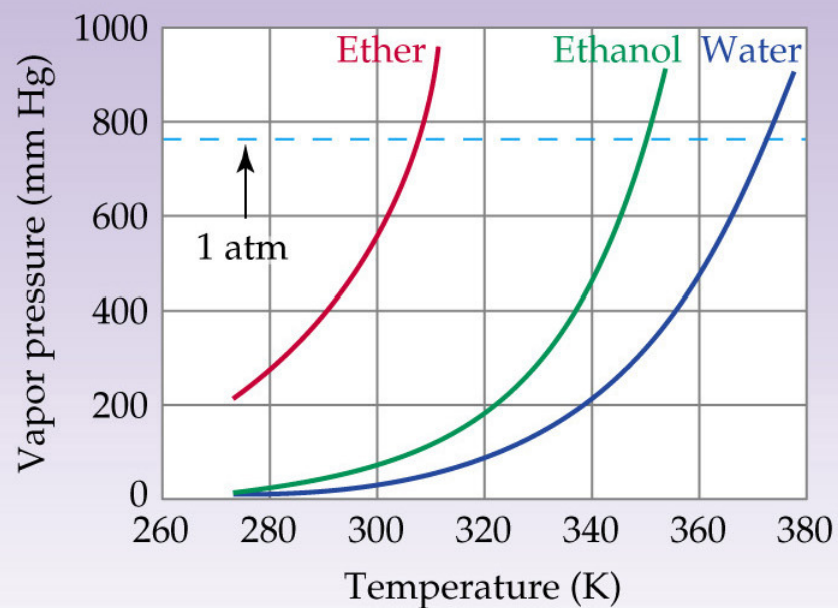


Equazione di Clausius-Clapeyron:

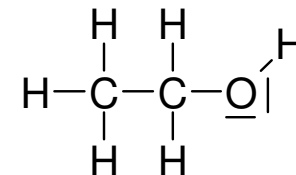
$$dp^0/dT = -\Delta H_{\text{vap}}/RT^2$$

T in Kelvin

$$R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J K mol}^{-1}$$



Etere dimetilico



Alcol etilico (etanolo)

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:

- Stessa formula molecolare (isomeri)
ma
- Diversa tensione di vapore

L'alcol etilico, in soluzione, forma interazioni a idrogeno.

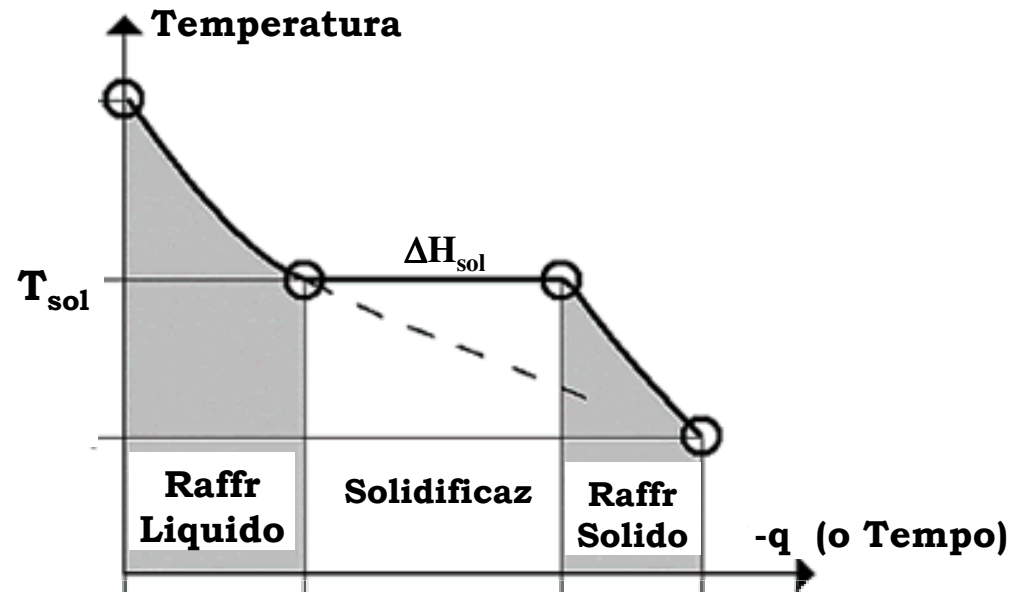
Correlazione Proprietà Termodinamiche e p.e.

Sostanza	Nome	ΔH_v (kJ/mole)	T_{eb}^0 (°C)	Stato a RT
H ₂	idrogeno	0.9	-253	gas
CH ₄	metano	10.4	-164	gas
C ₅ H ₁₂	pentano	27.0	36.1	liquido
CCl ₄	tetracloruro di carbonio	30.0	76.7	liquido
C ₆ H ₆	benzene	30.8	80.2	liquido
C ₂ H ₅ OH	alcol etilico	38.6	78.5	liquido
H ₂ O	acqua	40.7	100.0	liquido
Hg	mercurio	59.3	357	liquido
NaCl	cloruro di sodio	207	1465	solido
C	grafite	612	4830	solido

In assenza di legami a idrogeno, vale la relazione empirica nota come regola di Trouton:

$$\Delta H_{vap}^0 / T_{eb}^0 \sim 85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Transizione Liquido-Solido: Solidificazione/Fusione



Raffreddando un liquido si raggiunge la temperatura o punto di solidificazione (T_{sol}), a cui inizia (e si conclude) la solidificazione, con evoluzione di calore (entalpia di solidificazione ΔH_{sol}). Durante la solidificazione fasi liquida e solida coesistono. Dopo la solidificazione, il raffreddamento implica nuovamente calo di T della sostanza.

Temperatura o punto di solidificazione normale di un liquido (T_{sol}^0):

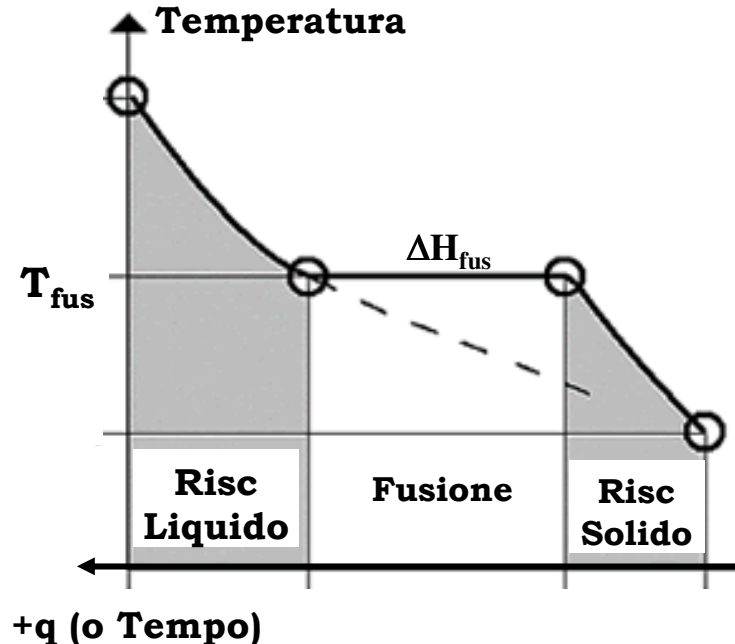
Temperatura di solidificazione del liquido alla pressione esterna di 1 atm (760 mmHg). **La temperatura normale di solidificazione di un liquido puro è unica.**

Riscaldando un solido si raggiunge la temperatura o punto di fusione (T_{fus}), a cui inizia (e si conclude) il processo di fusione, con consumo di calore (entalpia di fusione ΔH_{fus}). Durante la fusione fasi liquida e solida coesistono. Quando il processo è concluso, il riscaldamento implica nuovamente aumento di T della sostanza.

Temperatura o punto di fusione normale di un solido (T_{fus}^0):

Temperatura di fusione del solido alla pressione esterna di 1 atm (760 mmHg).

La temperatura normale di fusione di un solido puro è unica.



Ovviamente, per una data sostanza pura:

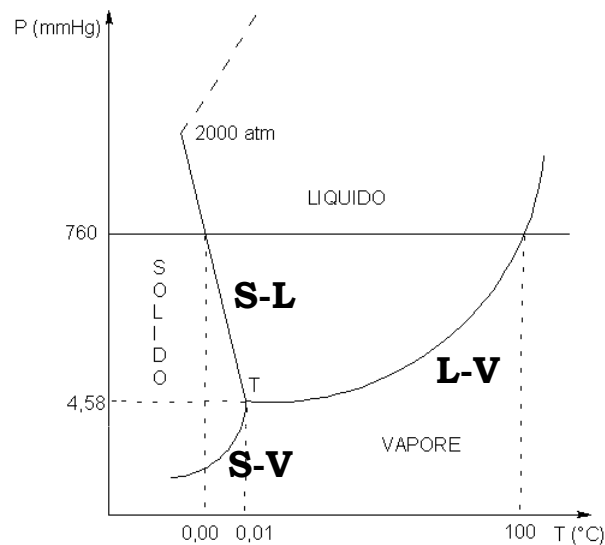
$$T_{fus} \equiv T_{sol} \text{ (fasi solida e liquida)}$$

$$T_{eb} \equiv T_{cond} \text{ (fasi liquida e gas)}$$

$$T_{subl} \equiv T_{dep} \text{ (fasi solida e gas)}$$

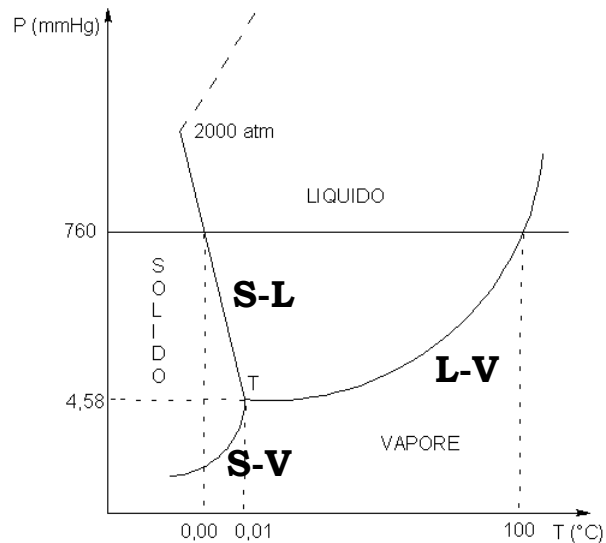
Diagrammi di Fase

Per un singolo componente con una singola fase solida:



□ S-V: curva descrittiva tensione di vapore del solido in funzione della temperatura. Solido e vapore sono in equilibrio e costituiscono un sistema univariante (*i.e.* dotato di un solo grado di libertà). Tipicamente, all'aumentare di T aumenta la pressione di vapore e la curva ha l'andamento concavo crescente mostrato in figura.

□ L-V: curva descrittiva della tensione di vapore del liquido in funzione della temperatura. Liquido e vapore sono in equilibrio e costituiscono un sistema univariante. Tipicamente, all'aumentare della temperatura aumenta la pressione di vapore e la curva ha l'andamento concavo crescente mostrato in figura.

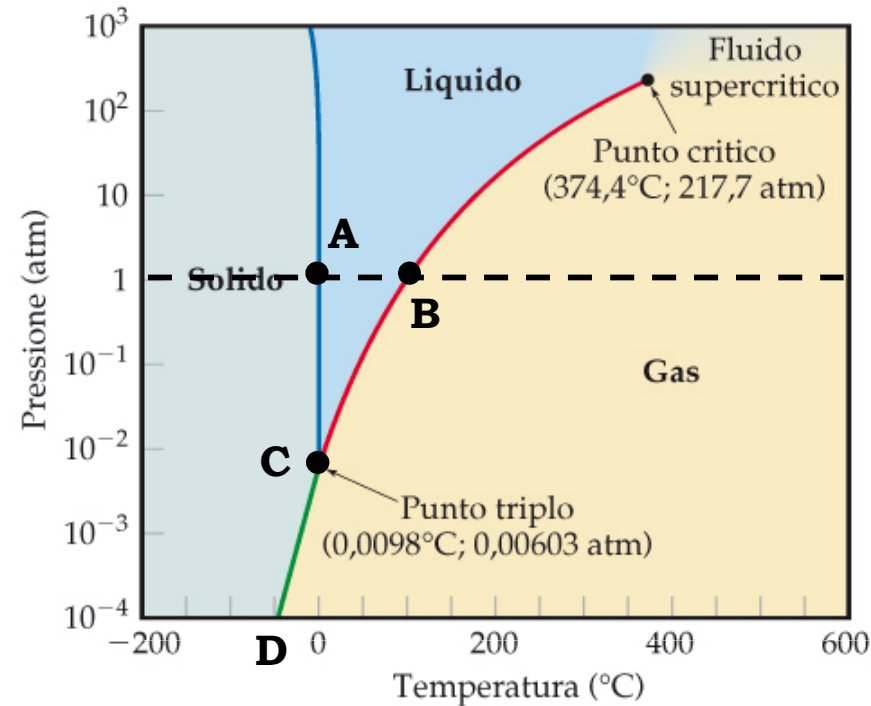


□ S-L: curva descrittiva del punto di fusione del solido in funzione della pressione. Solido e liquido sono in equilibrio e formano un sistema univariante. Liquido e solido hanno densità poco diverse e l'effetto della pressione sul punto di fusione è poco marcato. Tipicamente, il volume specifico del liquido è minore di quello del solido e la retta ha la pendenza opposta rispetto a quella in figura.

□ T: le tre fasi coesistono in equilibrio. Si parla di punto triplo. Il sistema non ha gradi di libertà, ovvero esiste solo uno specifico valore di pressione e temperatura a cui le tre fasi coesistono.

□ Quantitativamente, le tre curve sono descritte dall'equazione di Clausius-Clapeyron: $dP/dT = \Delta H/T\Delta V$

Diagramma di fase dell'acqua



- A = punto di fusione normale*: coesistenza di 2 stati (760 mmHg; 0 °C)
B = punto di ebollizione normale: coesistenza di 2 stati (760 mmHg; 100 °C)
C = punto triplo: coesistenza di 3 stati (4,6 mmHg; 0,01 °C)

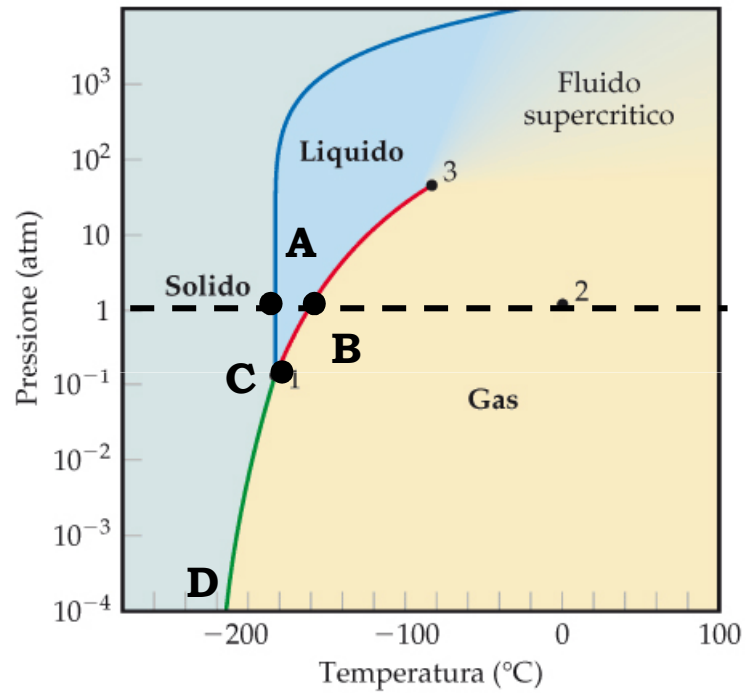
Curva C-B: curva di equilibrio liquido-vapore (tensione di vapore di H₂O liquida)

Curva D-C: curva di equilibrio solido-vapore (tensione di vapore di H₂O solida)

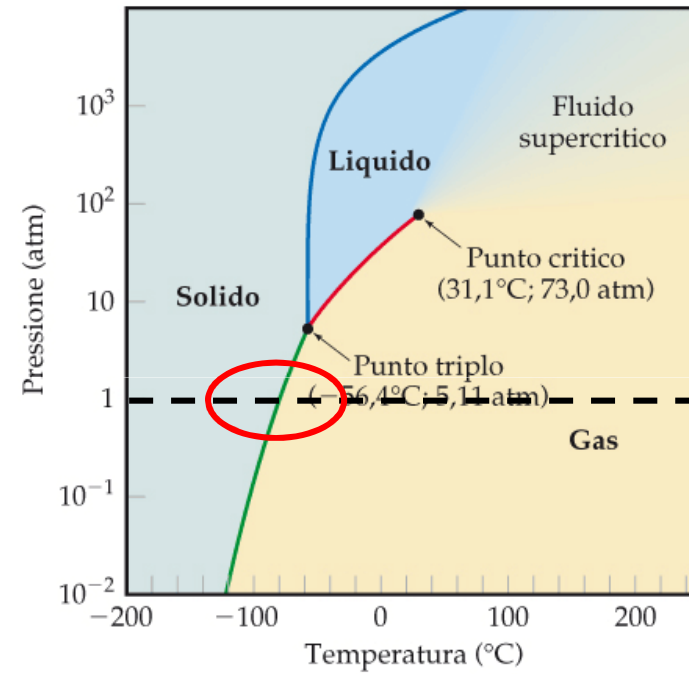
Curva C-A: curva di equilibrio solido-liquido

* A 760 mmHg = 1 atm

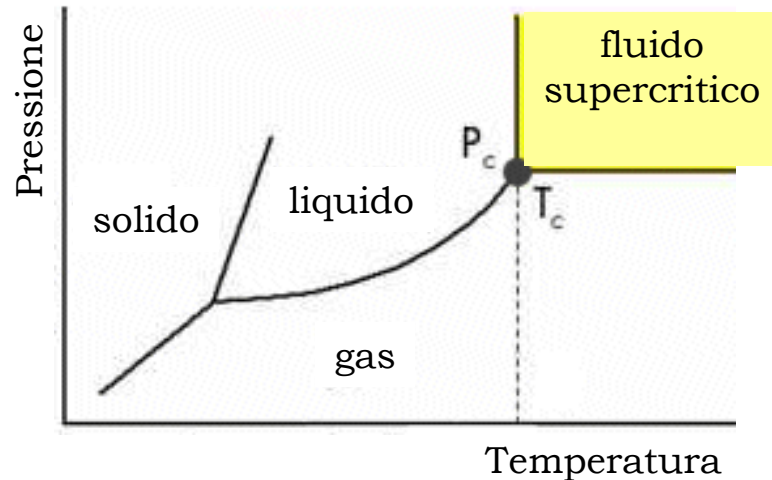
Metano, CH₄



Diossido di carbonio, CO₂



Fluidi Supercritici



All'aumentare di T e P, la curva di equilibrio liquido-vapore non prosegue indefinitamente con lo stesso andamento.

Si raggiunge un punto (punto critico, individuato da una temperatura critica e una pressione critica) oltre il quale il sistema è un fluido supercritico, *i.e.* un fluido privo di tensione superficiale e che possiede alcune proprietà assimilabili a quelle del liquido (*e.g.* densità), altre assimilabili a quelle di un gas (*e.g.* viscosità).

Una delle più importanti proprietà di un fluido supercritico è l'elevata capacità di solubilizzazione.

- ❑ A temperatura costante, la solubilità tende ad incrementare con la densità del fluido supercritico. Poiché la densità aumenta con la pressione, la solubilità tende ad aumentare con la pressione.
- ❑ Il legame con la temperatura è più complesso. A densità costante la solubilità aumenta con la temperatura.

La possibilità di modulare la densità dei fluidi supercritici con modeste variazioni di T e P, specialmente nell'intorno del punto critico, rappresenta una qualità importante.

Se il loro punto critico ha valori di T e P ragionevoli, è possibile pensare ad applicazioni industriali che li vedano impiegati come solvente.

Allo stato attuale, l'impiego dei fluidi supercritici ha delle interessanti prospettive industriali nei casi in cui:

- i volumi dei composti da trattare siano modesti (*e.g.* nel campo alimentare)
- il valore aggiunto dei composti da trattare sia elevato
- i composti da trattare siano termolabili

La CO₂, pur avendo una pressione critica leggermente elevata ($P_C = 72.1$ bar), possiede altre proprietà che ne fanno il fluido supercritico più impiegato:

- non infiammabilità;
- atossicità;
- basso costo anche ad elevate purezze.

L'impiego dei fluidi supercritici come solventi nelle tecniche di separazione risale agli ultimi due decenni ed ha trovato ampia applicazione nelle operazioni di estrazione. La CO₂, *e.g.*, viene impiegata nell'estrazione della caffeina per la produzione del caffè decaffeinato.