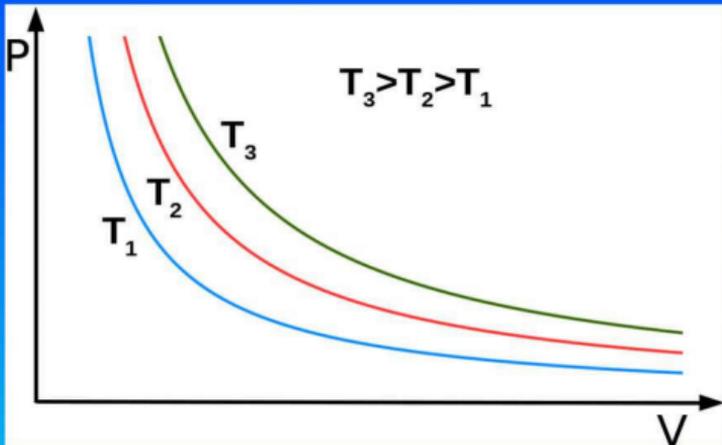


Cosimo Ancora

# Termodinamica e chimica cinetica



# INDICE

## 1. TERMODINAMICA

### 1.1 Sistema termodinamico e variabili di stato

#### 1.1.1 Sistema termodinamico

#### 1.1.2 Variabili di stato

### 1.2 Gas

#### 1.2.1 La teoria cinetica dei gas

#### 1.2.2 Leggi di Boyle, Gay-Lussac, Charles

##### 1.2.2.1 Legge di Boyle

##### 1.2.2.2 Legge di Gay-Lussac

##### 1.2.2.3 Legge di Charles

#### 1.2.3 Costante universale dei gas, equazione di stato dei gas ideali

1.2.3.1 Calcolo della massa di un gas o della sua massa molare

1.2.3.2 Calcolo della densità di un gas

1.2.2.3 Calcolo della densità relativa di un gas rispetto ad un altro gas nelle stesse condizioni di pressione e temperatura

1.2.4 Miscele di gas ideali

1.2.4.1 Legge di Dalton e frazione molare

1.2.4.2 Calcolo della massa molare media di una miscela di gas

1.2.4.3 Calcolo della densità media di una miscela di gas

1.2.5 Gas reali

1.2.6 Diagrammi di Andrews

1.3 Equilibri multifasici, equazione di Clausius-Clapeyron

1.3.1 Passaggi di stato

1.3.2 Convenzione dei segni per il calore ed il lavoro

1.3.3 Equilibrio liquido-gas

1.3.4 Ebollizione

1.3.5 Sublimazione

1.3.6 Fusione

1.4 Diagramma di stato dell'acqua

1.5 Principio di Le Châtelier

1.6 Soluzione non elettrolitica

1.6.1 Legge di Raoult per soluzioni di non elettroliti

1.6.2 Proprietà colligative

1.6.2.1 Innalzamento ebullioscopico

1.6.2.2 Abbassamento crioscopico

1.6.2.3 Pressione osmotica

1.7 Soluzione elettrolitica

1.7.1 Soluzioni di elettroliti forti

1.7.2 Soluzioni di elettroliti deboli

1.7.3 Proprietà colligative

1.8 Primo principio della termodinamica

1.8.1 Termochimica

1.8.2 Funzione di stato

1.8.3 Energia interna

1.8.4 Convenzione dei segni per il calore ed il lavoro

1.8.5 Primo principio

1.8.6 Entalpia

1.8.7 Legge di Hess

1.8.8 Calore e lavoro non sono funzioni di stato

1.8.9 Lavoro e variazione delle moli gassose del sistema

1.8.10 Capacità termica

1.8.11 Capacità termica molare

1.8.12 Calore specifico

## 1.9 Secondo principio della termodinamica (Entropia)

### Esercizio 1

### Esercizio 2

## 1.10 Terzo principio della termodinamica

### 1.11 Energia libera di Gibbs

### 1.12 Costante di equilibrio per gli equilibri omogenei

### Esercizio 3

### 1.13 Costante di equilibrio per gli equilibri eterogenei

### 1.14 Principio di Le Châtelier

## 2. Chimica cinetica

### 2.1 Introduzione

### 2.2 Definizione della velocità

### 2.3 Espressione della velocità

#### 2.3.1 Influenza dell'energia di

attivazione sulla velocità

2.3.2 Influenza della temperatura sulla  
velocità di reazione

2.4 Ordine della reazione

Esempio

2.5 Costante di velocità e costante di  
equilibrio

*Software utilizzati*

*Altre opere*

**Cosimo Ancora**

**Termodinamica e  
chimica cinetica**

© 2019

*“Complimenti per l'abilità che hai nello spiegare le lezioni, oltretutto utili e chiare!”*

*“Complimenti, chiarissimo! Avrei voluto avere lei al corso di Chimica Generale all'università!”*

Questi sono solo alcuni dei commenti che si trovano sul mio canale YouTube "DCosmox- Capire la chimica", che ha migliaia di iscritti ed oltre 120000 visualizzazioni totali annue, dedicato alla spiegazione dei concetti fondamentali della chimica.

Sono un laureato in chimica. Dopo una pluriennale esperienza, come tecnico, nella ricerca scientifica seguita da un'altra esperienza come insegnante nella scuola secondaria di secondo grado, ho deciso di dare un aiuto fondamentale agli studenti universitari che hanno delle difficoltà con lo studio di questa materia. Oltre al canale YouTube sto realizzando una serie di ebook, indipendenti l'uno dall'altro, sempre con lo scopo di chiarire i concetti fondamentali della chimica indispensabili per la comprensione dei vari argomenti che lo studente incontra durante lo studio. Tali ebook, quindi, non sono sostitutivi del libro di testo ma potrebbero essere un

valido aiuto per rendere questa materia meno ostica.

Questo terzo ebook contiene delle lezioni sulla termodinamica e sulla chimica cinetica ed è presentato in un video del mio canale YouTube.

Ho creato al suo interno dei collegamenti ipertestuali per richiamare quei concetti, già trattati nell'opera, che sono necessari per la comprensione di un nuovo argomento e per inserire delle note integrative.

Quando il collegamento comporta un lungo salto di pagina è possibile ritornare alla pagina precedente cliccando su un'apposita freccia racchiusa tra parentesi quadre: [←].

Questi link vanno quindi cliccati solo dopo il salto di pagina e non quando si incontrano per la prima volta.

I programmi utilizzati per la realizzazione di questo ebook sono gratuiti e "open source" e sono elencati alla fine dell'opera.

Se avete commenti o segnalazioni non esitate a contattarmi (il mio indirizzo mail è riportato nell'ultima pagina).

Cosimo Ancora

*“Non hai veramente capito  
qualcosa  
fino a quando non sei in grado  
di spiegarlo a tua nonna.”*

(Albert Einstein)

**1.**

# **TERMODINAMIC**

# 1.1 Sistema termodinamico e variabili di stato

## 1.1.1 Sistema termodinamico

**La termodinamica è una branca della fisica che studia gli effetti macroscopici<sup>[1]</sup> che avvengono in un sistema termodinamico (una porzione di materia separata**

**dall'ambiente esterno) dovute a trasformazioni di calore in lavoro e viceversa e/o a trasferimenti di calore e di massa tra il sistema e l'ambiente esterno.**

Esistono tre tipi di sistema termodinamico:

- **Aperto:** il sistema può scambiare sia calore che materia con l'ambiente esterno.
- **Chiuso:** il sistema può scambiare calore ma non materia con l'ambiente esterno.
- **Isolato:** il sistema non può scambiare né calore né materia

## con l'ambiente esterno.

Tale studio viene effettuato senza considerare la struttura intima della materia (ad esempio orbitali ibridi, tipi di legame e risonanza). Infatti in termodinamica atomi e molecole possono essere chiamati semplicemente *particelle* (quindi, ad esempio, possiamo calcolare il calore necessario per portare una certa massa di ghiaccio dallo stato solido a quello liquido senza sapere come sia fatta una molecola di acqua).

Ovviamente questo aspetto non consente né di capire il meccanismo di un fenomeno che avviene in un sistema termodinamico né di ottenere

informazioni sui tempi affinché tale fenomeno si svolga.

## 1.1.2 Variabili di stato

Lo stato di un sistema termodinamico è caratterizzato dai valori di alcuni parametri che prendono il nome di **variabili di stato** (per es.: temperatura, pressione, composizione).

Esistono due tipologie di variabili di stato:

- **Intensive:** variabili che non

dipendono dalle dimensioni del sistema e non sono additive (esempi: temperatura, pressione, densità).

- **Extensive:** variabili che dipendono dalle dimensioni del sistema e sono additive (esempio: volume).

Lo studio termodinamico viene eseguito su sistemi termodinamici in equilibrio cioè in sistemi in cui le variabili di stato non cambiano nel tempo.

---

[1] Effetti facilmente misurabili (es.: variazioni di pressione, temperatura, ecc...).

# 1.2 Gas

**Il gas è un sistema formato da numerosissime particelle che si muovono velocemente in modo caotico generando moltissimi urti.**

Le particelle del gas si muovono in maniera caotica, seguono cioè le leggi del caso.

I gas sono studiati con le leggi della meccanica classica.

## 1.2.1 La teoria cinetica dei gas

**La teoria cinetica dei gas studia il movimento delle particelle che compongono un gas in condizioni di equilibrio per correlare parametri macroscopici (temperatura, pressione, volume) a parametri microscopici (velocità, numero di particelle, ecc...) del gas stesso.**

Ricaviamo quindi una relazione che leghi la pressione, il volume e la temperatura (rispettivamente  $P$ ,  $V$  e  $T$ ) di un gas con il numero di particelle, la massa e la velocità media delle particelle del gas stesso.

Consideriamo un gas all'interno di un contenitore chiuso.

Le particelle, muovendosi, generano urti elastici tra di loro e contro le pareti interne del recipiente, ovvero, è rispettato il principio di conservazione della quantità di moto  $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ : quando due particelle (1 e 2) con un diverso modulo della velocità sono coinvolte in un urto si ha un trasferimento di energia cinetica dalla particella più veloce a quella

meno veloce in modo che la quantità di moto totale resti invariata:

$$\vec{p}^i = \vec{p}^f$$

(1)

dove  $p^i$  e  $p^f$  sono rispettivamente la quantità di moto totale iniziale e finale. Quindi:

$$\vec{p}_1^i + \vec{p}_2^i = \vec{p}_1^f + \vec{p}_2^f$$

(2)

dove  $\vec{p}_1^i$  e  $\vec{p}_2^i$  sono rispettivamente la quantità di moto iniziale (prima dell'urto) delle particelle 1 e 2 mentre  $\vec{p}_1^f$  e  $\vec{p}_2^f$  sono rispettivamente la quantità di moto finale (dopo l'urto) delle particelle stesse.

Ricordando che  $\vec{p}=m\vec{v}$ :

$$m\vec{v}_1^i + m\vec{v}_2^i = m\vec{v}_1^f + m\vec{v}_2^f$$

(3)

dove:

$m$  = massa delle particelle,

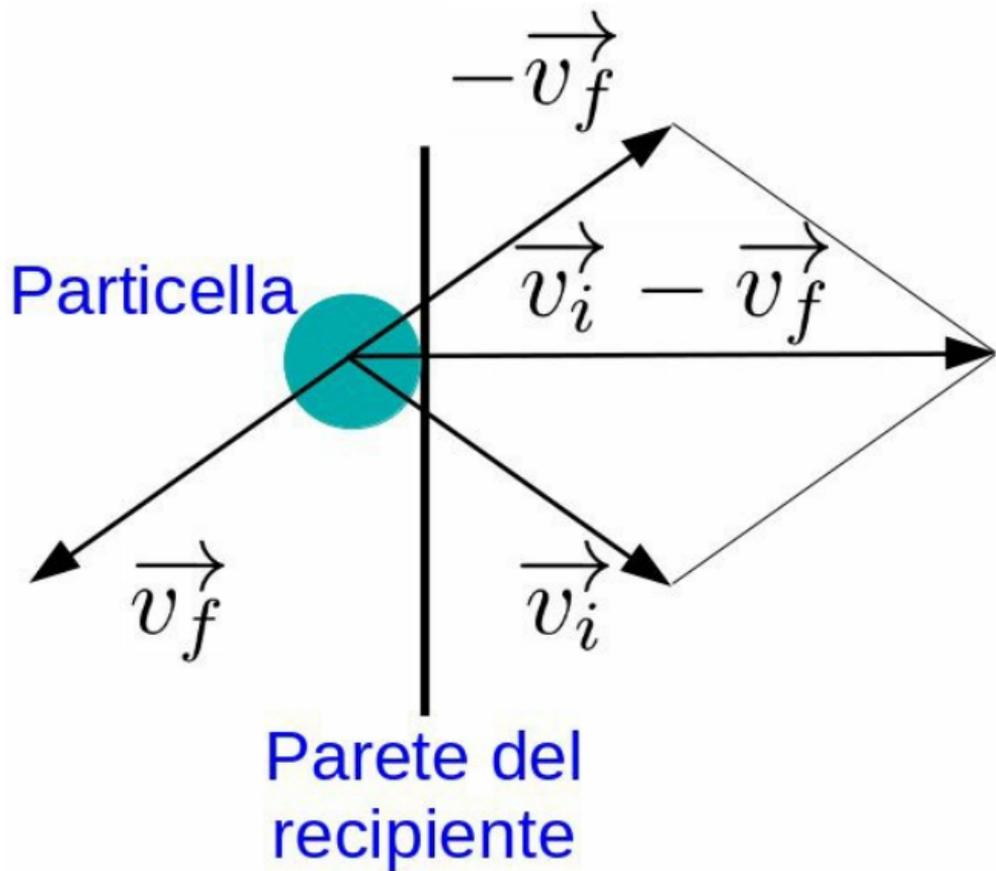
$\vec{v}_1^i$  = velocità iniziale della particella 1,  
prima dell'urto,

$\vec{v}_2^i$  = velocità iniziale della particella 2,  
prima dell'urto,

$\vec{v}_1^f$  = velocità finale della particella 1,  
dopo l'urto,

$v_2^f$  = velocità finale della particella 2, dopo l'urto.

Quando una particella impatta contro una parete interna del recipiente contenente il gas, il modulo della velocità della particella stessa non cambia, tuttavia la direzione ed il verso della velocità cambiano:



**Fig. 1**

Se  $\vec{v}^i - \vec{v}^f$  e  $dt$  sono rispettivamente la variazione della velocità (intesa come

vettore) ed il tempo infinitesimo in cui tale variazione si svolge (durata dell'urto) possiamo affermare che la particella in questione ha subito un'accelerazione  $\mathbf{a}=(\mathbf{v}^i-\mathbf{v}^f)/dt$ .

Per la seconda legge della dinamica sulla particella agisce pertanto una forza  $\mathbf{F}$ :

$$\vec{F} = m \frac{(\vec{v}_i - \vec{v}_f)}{dt}$$

(4)

Ovviamente anche la quantità di moto

della particella cambia ( $d\mathbf{p}$ ) in seguito alla variazione  $d\mathbf{v}$  della velocità :

$$d\vec{p} = m (\vec{v}_i - \vec{v}_f)$$

(5)

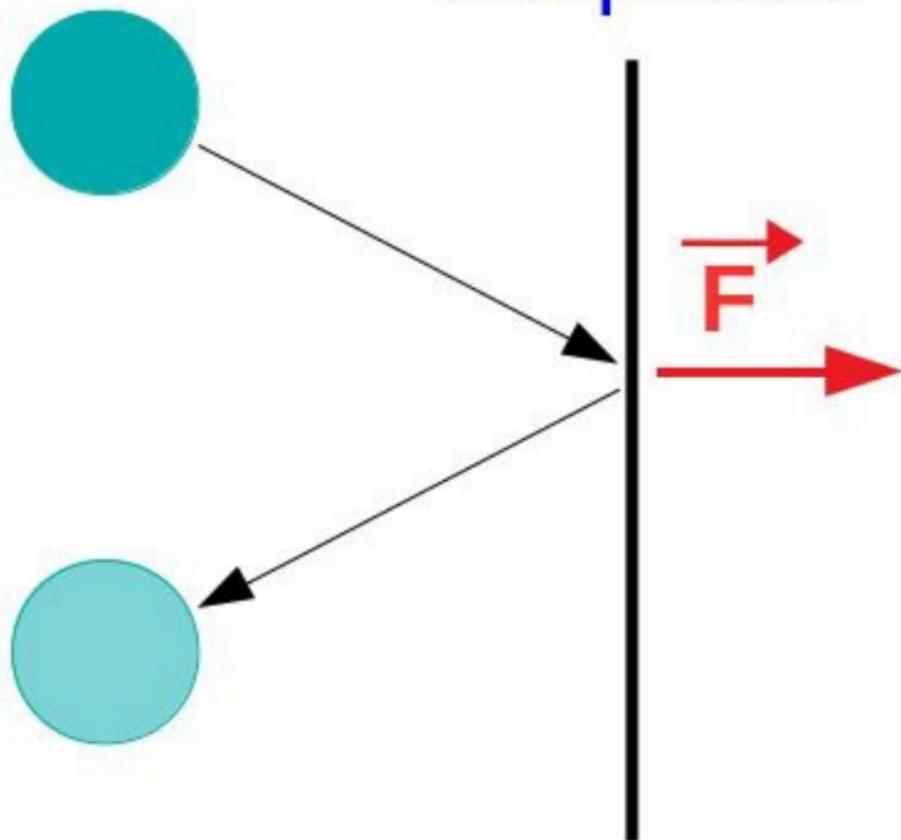
Pertanto, se una particella subisce una variazione di quantità di moto vuol dire che su quella particella ha agito una forza e viceversa.

$$d\vec{p} \iff \vec{F}$$

Per la (4) la direzione ed il verso della forza sono quelli della differenza  $\mathbf{v}^j - \mathbf{v}^f$  (e quindi anche dell'accelerazione  $\mathbf{a} = (\mathbf{v}^j - \mathbf{v}^f)/dt$ ) e pertanto la forza  $\mathbf{F}$  è perpendicolare alla parete del recipiente ed è diretta verso l'esterno (vedi anche la fig. 1):

Particella

Parete del  
recipiente



**Fig. 2**

Dividendo l'intensità della forza  $F$  per la superficie d'impatto  $S$  si ottiene il valore della pressione  $P$  esercitata sulla superficie stessa:

$$P = \frac{F}{S}$$

(6)

Pertanto **la pressione di un gas che si trova all'interno di un recipiente è dovuta agli urti tra le particelle del**

## **gas e le pareti del recipiente stesso.**

Poiché tali urti sono tantissimi (una sola mole di gas contiene un numero di particelle pari al numero di Avogadro), in condizioni di equilibrio, il numero di urti nell'unità di tempo è praticamente costante e quindi anche la pressione è costante nel tempo.

Nel sistema S.I. la pressione si misura in *Pascal* ( $Pa=N/m^2$ ).

Cerchiamo una relazione in grado di correlare le variabili macroscopiche (facilmente misurabili, ad es.: temperatura e volume) e quelle

microscopiche (non misurabili, ad es. la massa e la velocità delle particelle) di un gas. Consideriamo, per comodità, un recipiente di forma cubica (la relazione che otterremo è comunque indipendente dalla forma del contenitore).

Supponiamo che il **gas** sia **ideale**, cioè:

- **il volume delle particelle è trascurabile (quindi il volume a disposizione del gas è uguale al volume del recipiente che lo contiene);**
- **non ci sono interazioni elettrostatiche tra particelle;**
- **gli urti sono elastici.**

[←]

Come vedremo in seguito, **un gas a pressioni non elevate (qualche atmosfera) può essere considerato, con buona approssimazione, a comportamento ideale** perché le particelle sono abbastanza distanti tra loro e quindi le interazioni elettrostatiche sono trascurabili.

Si dimostra che:

$$F = \frac{1}{3} \frac{Nmv^2}{l}$$

(7)

dove:

$N$  = numero di particelle del gas;

$m$  = massa di una particella [Kg];

$v$  = velocità media della particella [m/s];

$l$  = lunghezza del lato del cubo [m].

Siccome  $P = F/S$ :

$$F = PS = Pl^2$$

(8)

Considerando la (7) e moltiplicando i termini a destra e a sinistra della (8) per  $l$ , siccome il volume del recipiente è  $V=l^3$ , otteniamo:

$$PV = \frac{1}{3}Nmv^2$$

(9)

Se si moltiplica e divide per 2 il secondo termine, ricordando che l'espressione dell'energia cinetica di una particella è  $E_c = mv^2/2$  si ottiene:

$$PV = \frac{2}{3}NE_C$$

(10)

dove  $N \cdot E_c$  è l'energia cinetica totale del gas ( $E_C$ ), quindi possiamo scrivere:

$$PV = \frac{2}{3} E_C$$

(11)

Si dimostra che per tutti i gas ideali se la temperatura del gas aumenta l'energia cinetica di quest'ultimo aumenta proporzionalmente (si ha cioè un incremento della velocità  $v$  delle particelle del gas) e pertanto cresce il numero degli urti. Quindi anche la pressione  $P$  del gas aumenta proporzionalmente con la temperatura  $T$ :

$$PV = \frac{1}{3}Nmv^2 = \text{cost. } T$$

(12)

**Questa espressione mette in relazione parametri macroscopici facilmente misurabili e regolabili ( $P$ ,  $V$  e  $T$ ) con parametri microscopici impossibili da controllare direttamente ( $N$ ,  $m$ ,  $v$ ).**

Quindi, siccome il numero di

particelle del gas ( $N$ ) è costante, se si lavora con valori di  $P$ ,  $V$  e  $T$  costanti, si deduce che maggiore è la massa delle particelle ( $m$ ) minore sarà la velocità di queste.

Ad esempio, a parità di valori di  $P$ ,  $V$  e  $T$ , le molecole di idrogeno saranno più veloci di quelle dell'ossigeno.

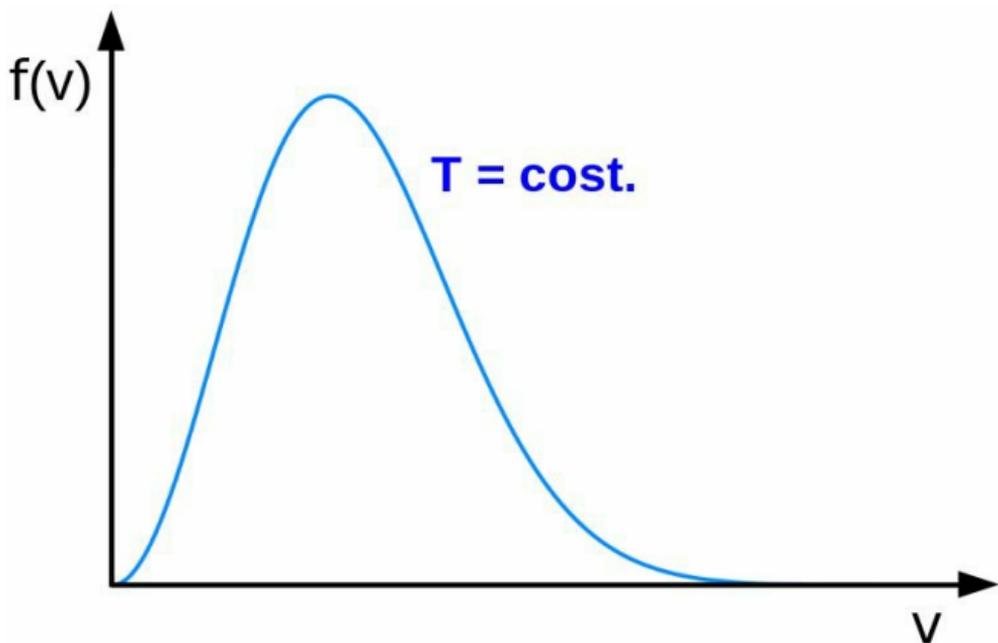
Le particelle non hanno tutte la stessa velocità e quindi la stessa energia cinetica. Abbiamo infatti già detto che le particelle si muovono in maniera casuale e quindi anche gli urti sono casuali. Esiste di conseguenza una funzione di distribuzione  $f(v)$  delle velocità e pertanto anche una funzione di

distribuzione  $f(E)$  delle energie cinetiche. [[←](#)]

**Data la distribuzione casuale delle velocità e delle energie cinetiche, queste distribuzioni sono di tipo gaussiano**[\[2\]](#).

Si dimostra, inoltre, che **in ogni istante la velocità media di una particella è uguale alla media delle velocità  $v$  di tutte le particelle.**

L'andamento della funzione di distribuzione  $f(v)$ , a temperatura costante perché  $v$  dipende da  $T$  (come si nota dalla precedente espressione), è il seguente:



**Fig. 3**

Trattandosi di una gaussiana:

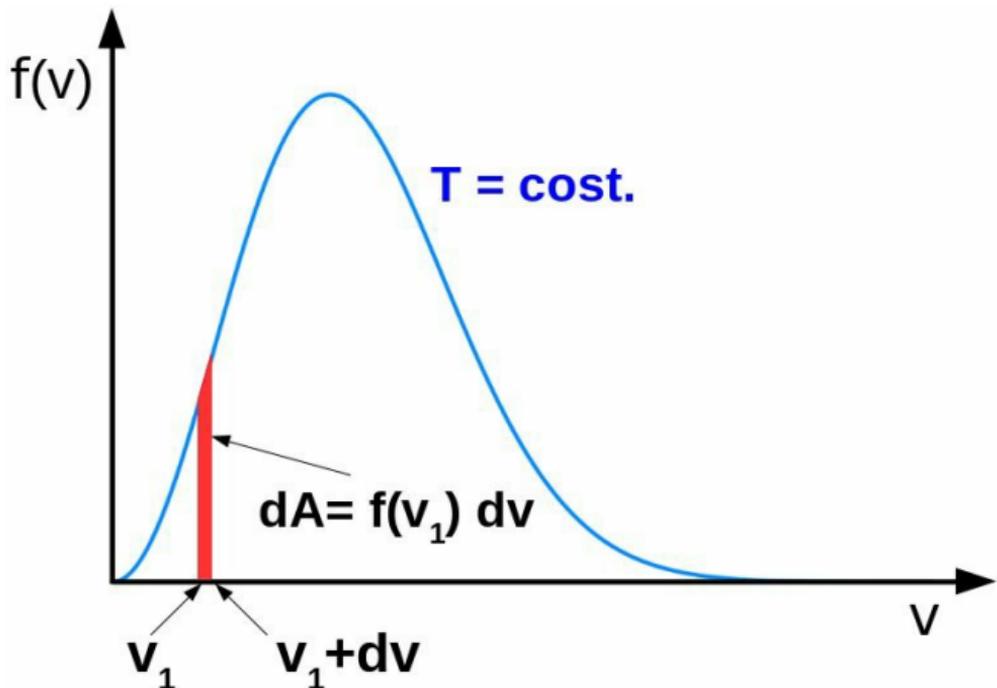
- un valore di  $f(v)$  rappresenta la frazione di particelle che hanno velocità  $v$ ;
- l'area sottesa alla curva

rappresenta il 100% delle particelle;

- se si considerano due valori di velocità, l'area corrispondente sottesa alla curva è compresa tra zero e uno e rappresenta la frazione di particelle che hanno una velocità compresa tra i due valori considerati.

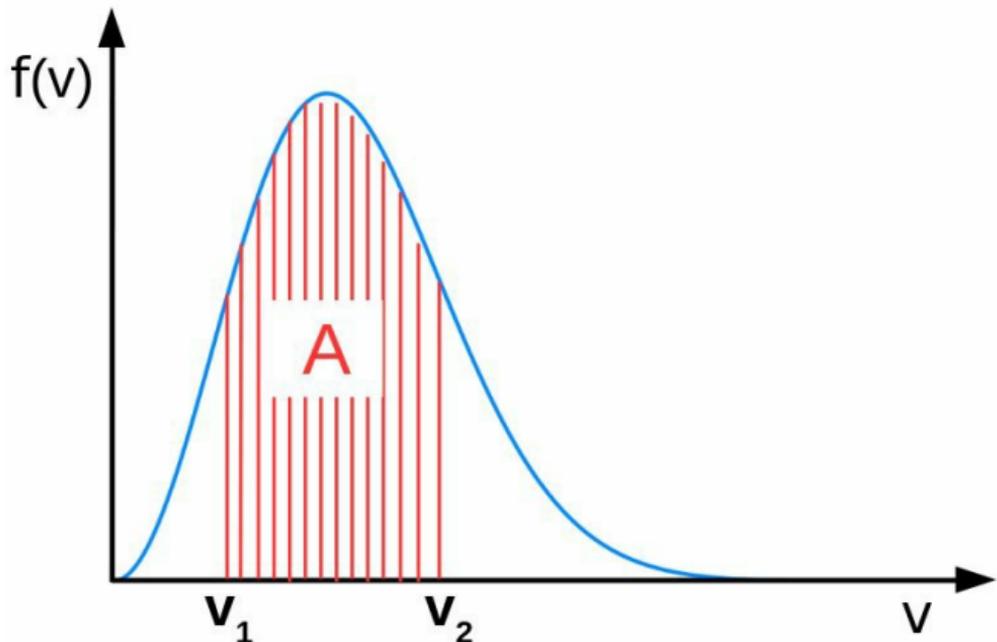
Quindi la frazione di particelle che hanno un valore di velocità compreso tra  $v_I$  e  $v_I+dv$  ( $dv$  è un valore infinitesimo di velocità) è uguale all'area infinitesima  $dA=f(v_I)\cdot dv$ , evidenziata in rosso nella figura sottostante (rappresentazione non in scala):





**Fig. 4**

In generale, la frazione di particelle con velocità compresa tra  $v_1$  e  $v_2$  (area  $A$ )



**Fig. 5**

si calcola con la relazione:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

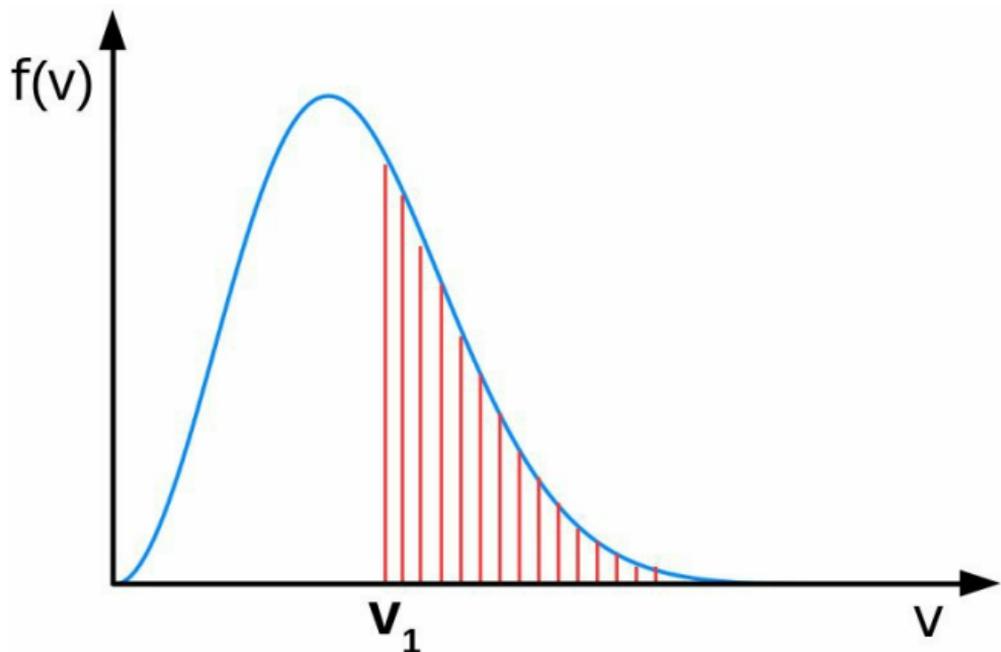
(13)

Analogamente, la frazione di particelle con velocità eguale o superiore ad un valore  $v_1$  si calcola con il seguente integrale:

$$A = \int_{v_1}^{\infty} f(v) dv$$

(14)

e corrisponde all'area tratteggiata in rosso in fig. 6:



**Fig 6**

Ricapitolando, se si considera un certo valore di velocità  $v$ , la frazione di particelle con velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$  (cioè  $dN_v/N_{tot}$ , dove  $dN_v$  è il numero di particelle con velocità tra  $v$  e

$v+dv$  e  $N_{tot}$  è il numero totale di particelle) è pari al prodotto  $f(v) \cdot dv$ :

$$f(v) dv = \frac{dN_v}{N_{tot}}$$

(15)

Pertanto:

$$f(v) = \frac{dN_v}{N_{tot}} \frac{1}{dv}$$

(16)

Risolvendo:

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2 e^{-\frac{v^2}{2a^2}}}{a^3}$$

(17)

dove

$$a = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

(18)

$T$  è la temperatura del gas,  $m$  è la massa di una particella e  $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  è la **costante di Boltzmann.**

Quindi la funzione di distribuzione  $f(v)$  delle velocità delle particelle dipende dalla massa di queste ultime (cioè dal tipo di gas) e dalla temperatura del gas.

## Variazione di $f(v)$ con la temperatura

Dall'espressione (12) si deduce che, a pressione e volume costanti, un aumento della temperatura provoca un aumento della velocità delle particelle del gas. Quindi ad una certa temperatura  $T_1$  la frazione di particelle con velocità eguale o superiore ad un valore generico

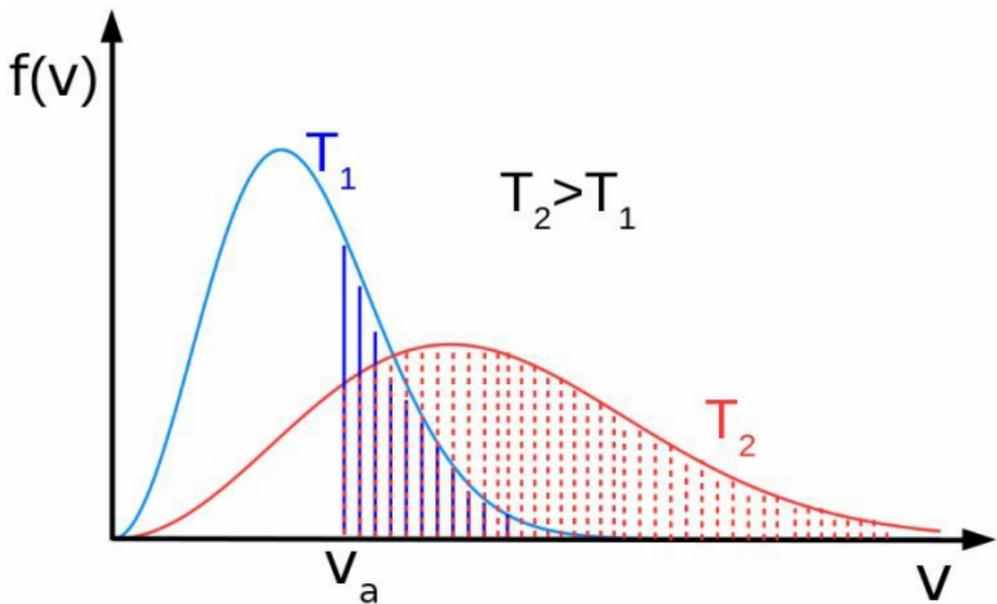
$v_a$ , calcolabile con la relazione

$$A = \int_{v_a}^{\infty} f(v) dv$$

(19)

sarà maggiore ad una temperatura  $T_2 > T_1$  (l'area rossa in fig. 7 è maggiore di quella blu). Poiché ciò vale per qualsiasi valore di  $v_a$ , si può affermare che la funzione  $f(v)$ , passando da  $T_1$  a  $T_2$ , si allarga e, siccome l'aria sottesa

alla curva è costante (perché rappresenta il 100% delle particelle), si abbassa:



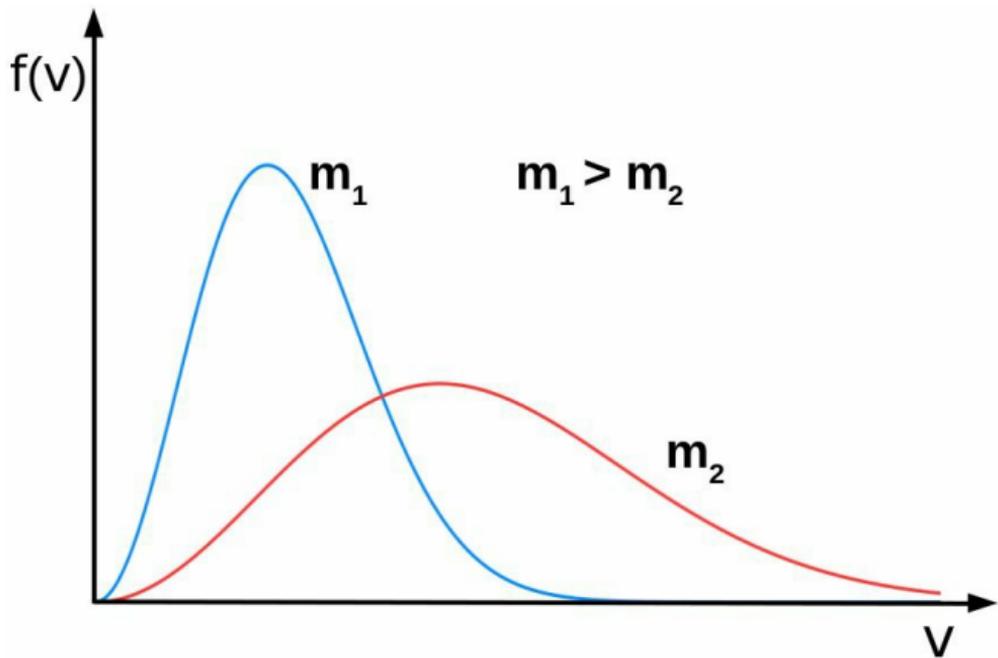
**Fig. 7**

Le velocità delle particelle del gas sono dell'ordine di  $10^2$ - $10^3$  m/s.

**Variazione di  $f(v)$  con la massa**

Dalle espressioni (11) e (12) deduciamo che a temperatura costante l'energia cinetica di una particella è costante.

Pertanto, lavorando a temperatura fissa, in una miscela composta da due gas formati da particelle aventi masse diverse possiamo affermare che le particelle più leggere sono quelle che si muovono più velocemente:



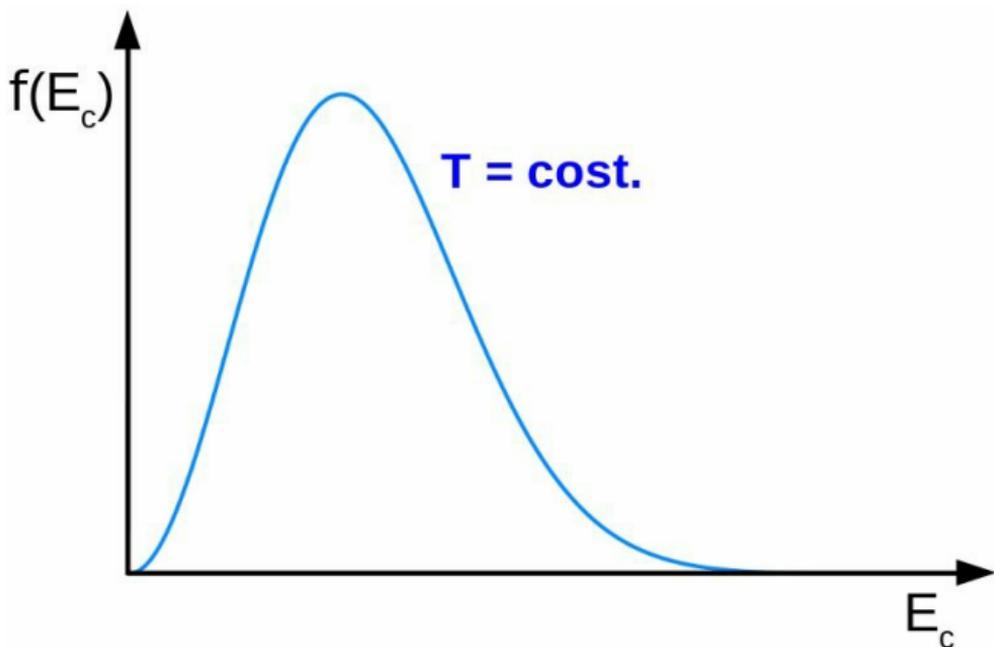
**Fig. 8**

**Funzione di distribuzione delle energie cinetiche  $f(E_c)$**

Siccome esiste una relazione tra la velocità di una particella e la sua

energia cinetica ( $E_c = mv^2/2$ ), ad una funzione di distribuzione  $f(v)$  delle velocità corrisponde una funzione di distribuzione  $f(E_c)$  delle energie (**queste ultime dell'ordine di  $10^{-20}$  J**).

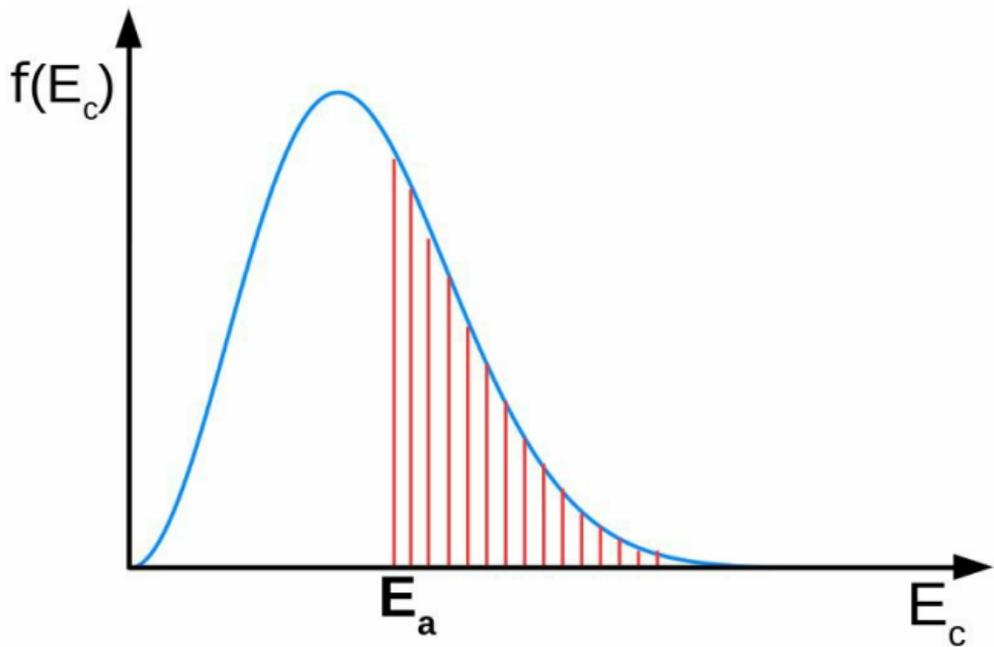
Chiaramente la funzione  $f(E_c)$  sarà sempre una gaussiana perché il moto delle particelle è casuale.



**Fig. 9**

Analogamente a quanto visto per la funzione  $f(v)$ , la frazione di particelle con energia cinetica maggiore o uguale ad un valore  $E_a$  (espressa in  $J/particella$ ) è uguale all'area della curva tratteggiata in figura:





**Fig. 10**

e si calcola con l'espressione

$$A = \int_{E_a}^{\infty} f(E_c) dE_c$$

(20)

Tale frazione di particelle è calcolabile con buona approssimazione con la seguente relazione:

$$\frac{N}{N_{tot}} = e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

(21)

dove  $k$  è sempre la costante di Boltzmann.

Se il numeratore ed il denominatore dell'esponente della (21) sono divisi per il numero di Avogadro ( $N_A$ ) la relazione diventa:

$$\frac{N}{N_{tot}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(21-bis)

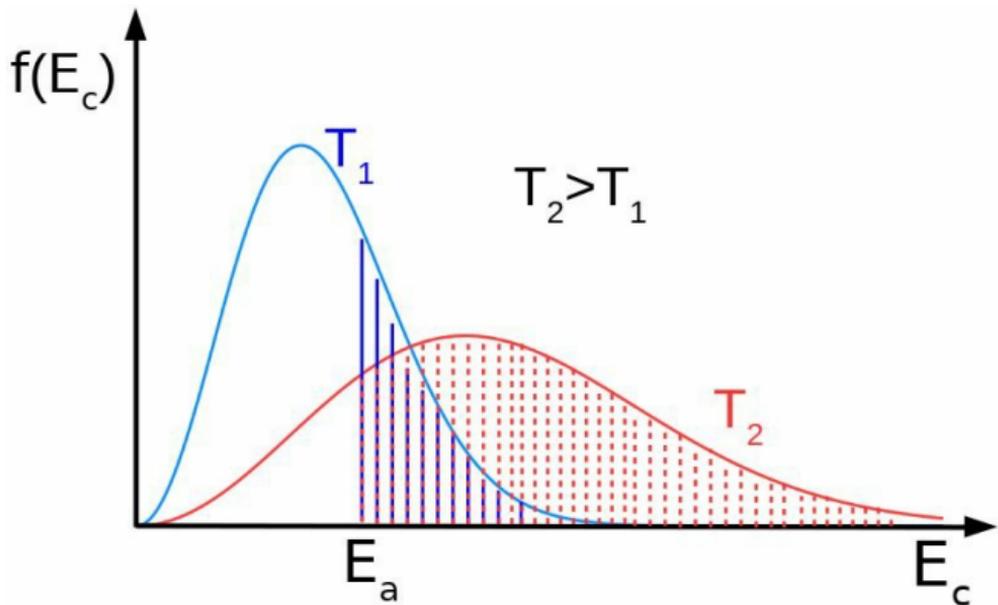
dove  $E_a$  è l'energia per mole e non per particella come nella (21). Inoltre compare la costante universale dei gas  $R$  (che vedremo tra poco) perché  $k=R/N_A$  (vedi relazione (40)).

Questa relazione è molto importante perché in un gas alcune molecole che

hanno un'energia eguale o superiore ad un determinato valore possono dare inizio ad una reazione chimica (ad esempio nell'ibridazione dell'atomo di carbonio il primo step è la promozione di un elettrone dall'orbitale  $2s$  all'orbitale  $2p$  vuoto. Tale processo non è spontaneo ma richiede energia, tuttavia esiste una frazione di atomi che hanno energia abbastanza elevata per dar luogo a questo step).

L'andamento della funzione  $f(E_c)$  con la temperatura è analogo a quella visto per la funzione  $f(v)$  (se aumenta la temperatura aumenta la velocità- vedi l'espressione (12)- e quindi l'energia cinetica):





**Fig. 11**

Da notare che aumentando la temperatura aumenta la frazione di particelle che hanno un'energia eguale o superiore ad un generico valore  $E_a$ .

## 1.2.2 Leggi di Boyle, Gay-

# Lussac, Charles

Consideriamo ancora la relazione (12), tralasciando i parametri microscopici scriviamo:

$$PV = \text{cost.} \cdot T$$

(22)

e tenendo costanti una variabile termodinamica per volta otteniamo facilmente tre leggi importanti per i gas:

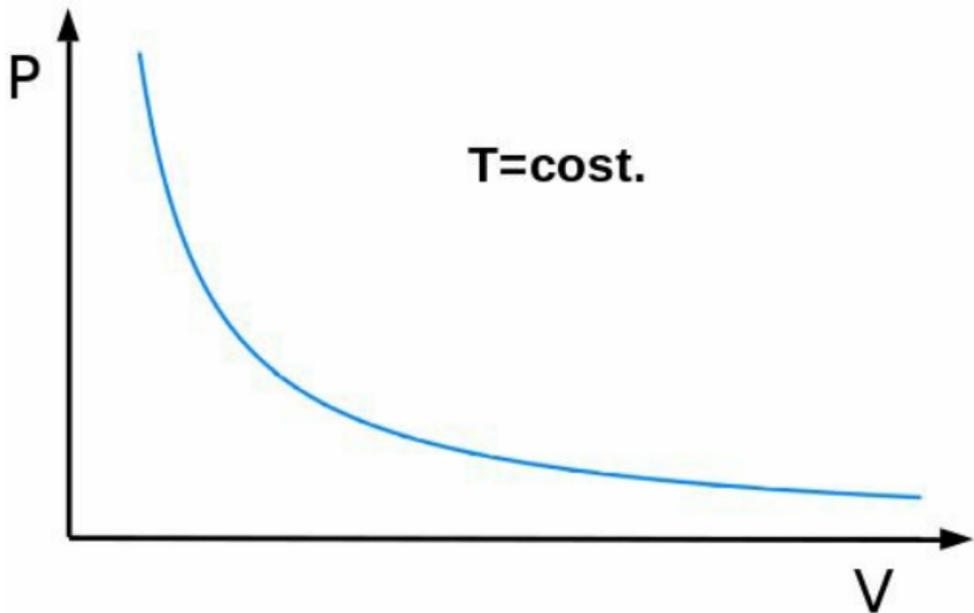
## 1.2.2.1 Legge di Boyle

## Legge di Boyle

A temperatura costante il prodotto tra la pressione ed il volume di un gas è costante.

$$PV = \text{cost.}$$

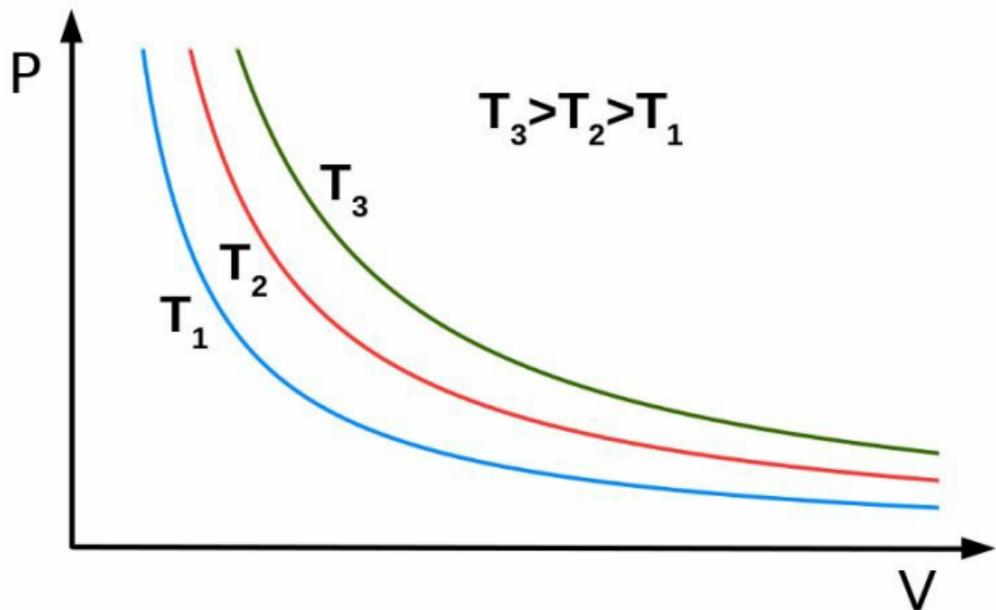
(23)



**Fig. 12**

L'iperbole  $PV=cost.$  è denominata  
**isoterma.**

L'isoterma cambia con la temperatura  
in questo modo:



**Fig. 13**

infatti, a parità di volume, maggiore è la temperatura di lavoro maggiore sarà la pressione del gas (espressione (12)).

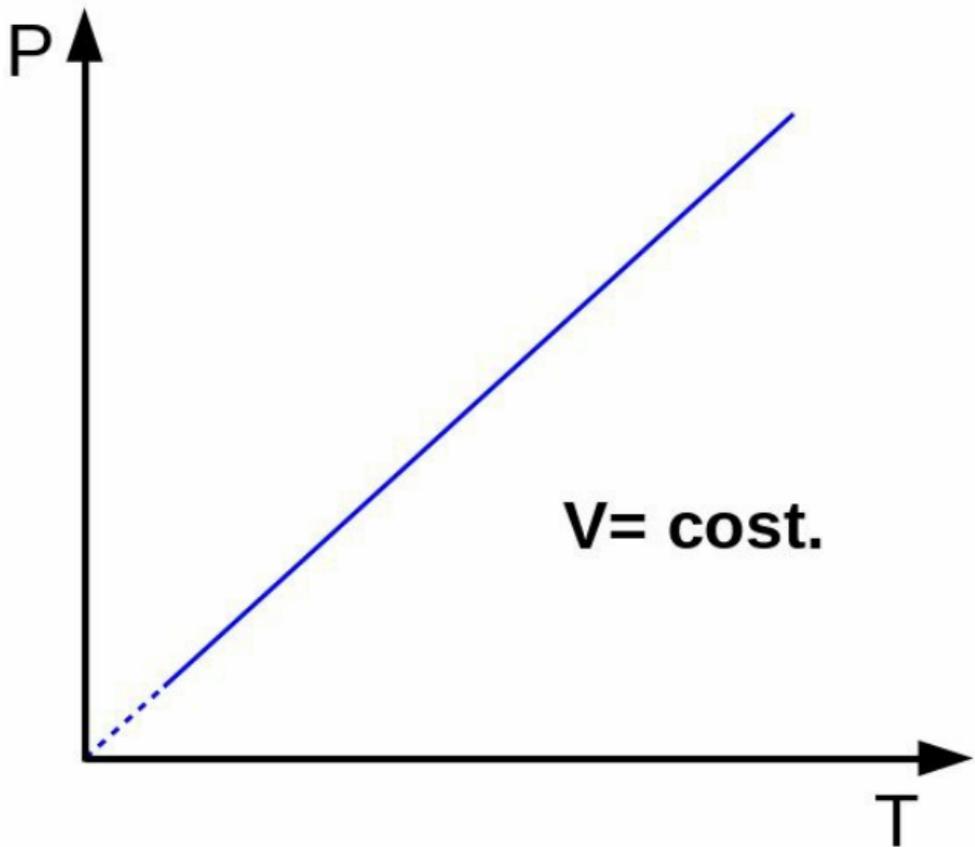
### 1.2.2.2 Legge di Gay-Lussac

# Legge di Gay-Lussac

A volume costante la pressione del gas è proporzionale alla temperatura dello stesso.

$$P = \text{cost.} \cdot T$$

(24)



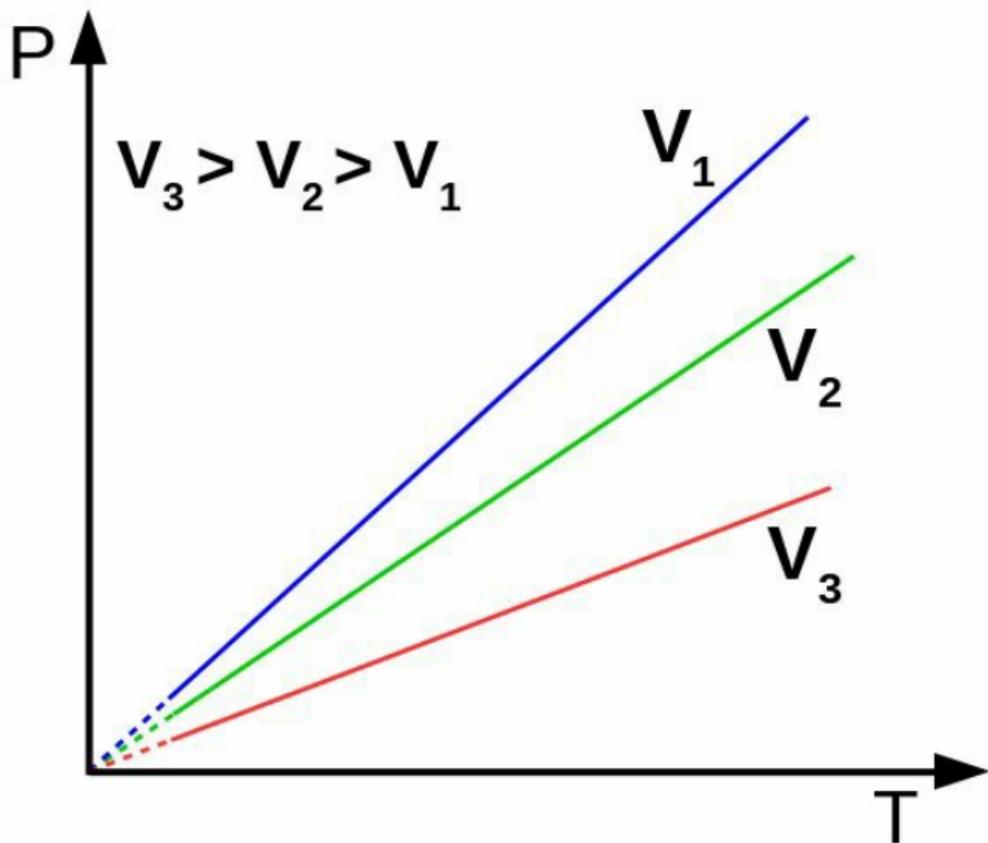
**Fig. 14**

La retta è denominata **isocora**.

Dalla fig. 14 deduciamo che:

**La temperatura minima  
raggiungibile è  $0\text{ K}$ , ovvero  $-273,15$   
 $^{\circ}\text{C}$ .**

L'isocora cambia con il volume di lavoro in questo modo:



**Fig. 15**

infatti a parità di temperatura un aumento del volume di lavoro implica una diminuzione della pressione del gas

(meno urti tra le particelle ed le pareti interne del recipiente).

Possiamo scrivere l'equazione dell'isocora anche in quest'altro modo:

$$P = P_0 + P_0 \frac{1}{273,15} t$$

(25)

dove  $t$  è la temperatura espressa in gradi centigradi. Quindi:

$$P = P_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15} t \right)$$

(26)

Ponendo  $\alpha=1/273,15$  otteniamo:

$$P = P_0 (1 + \alpha t)$$

(27)

### 1.2.2.3 Legge di Charles

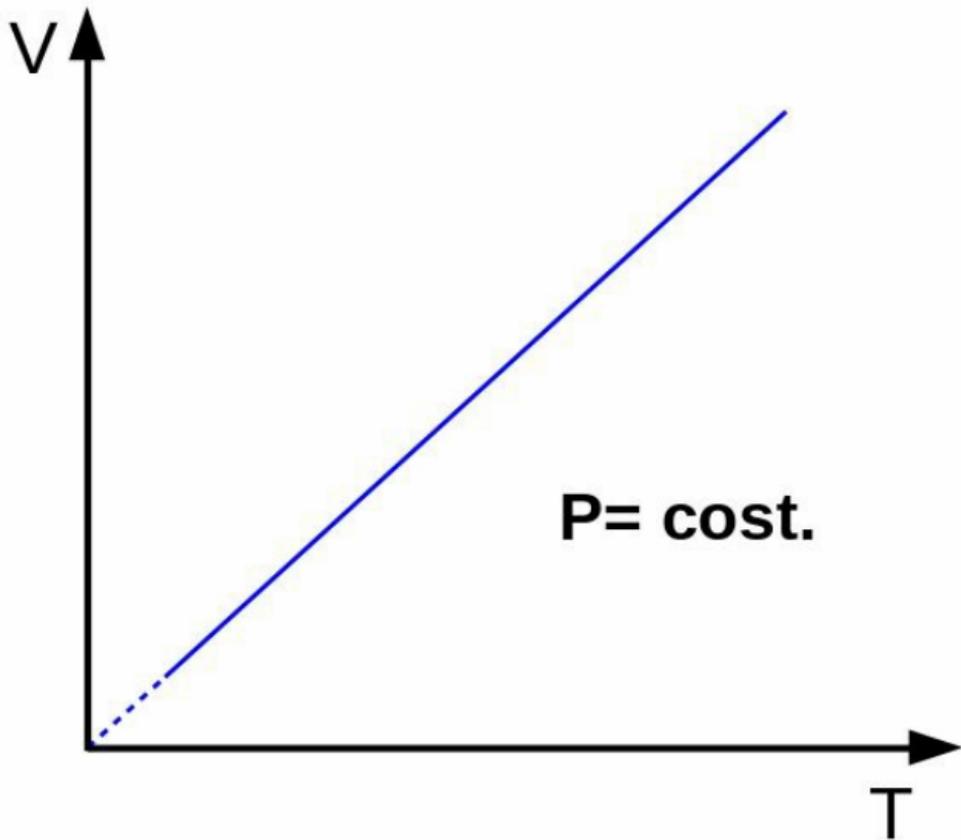


# Legge di Charles

A pressione costante il volume del gas è proporzionale alla temperatura dello stesso.

$$V = \text{cost.} \cdot T$$

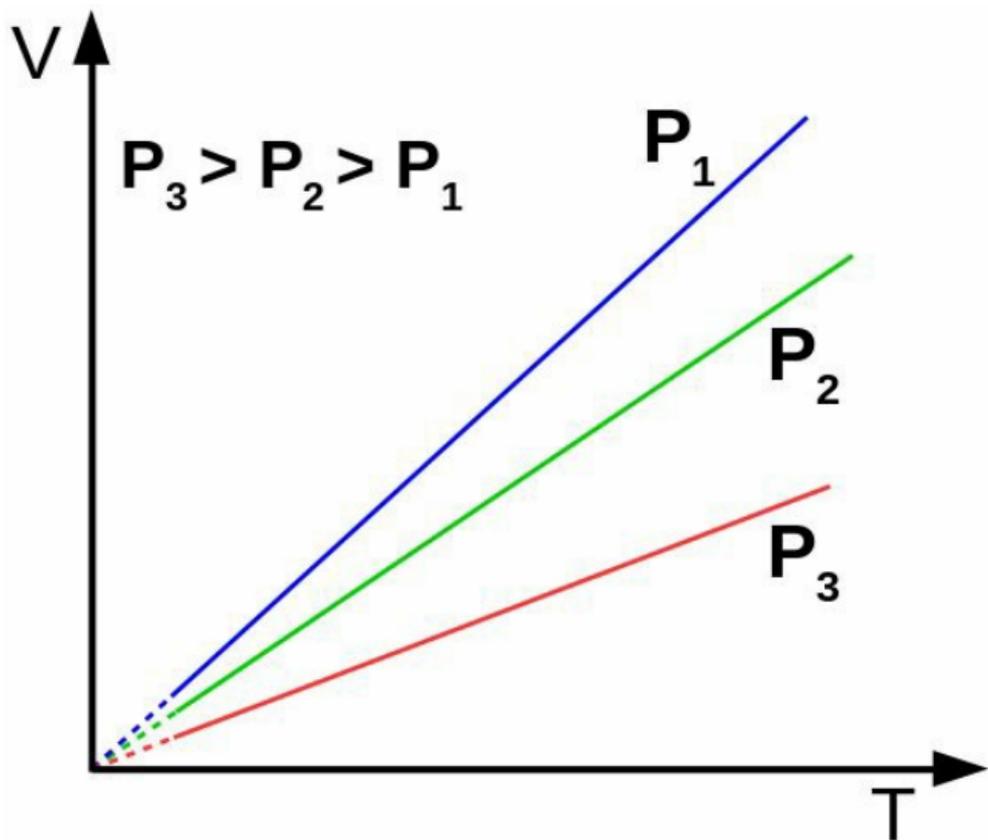
(28)



**Fig. 16**

**La retta è denominata *isobara*.**

L'isobara cambia con la pressione di lavoro in questo modo:



**Fig. 17**

infatti, a parità di temperatura, un aumento della pressione di lavoro implica una diminuzione del volume del

gas.

Se esprimiamo la temperatura in gradi Celsius l'espressione (28) può essere espressa in questo modo:

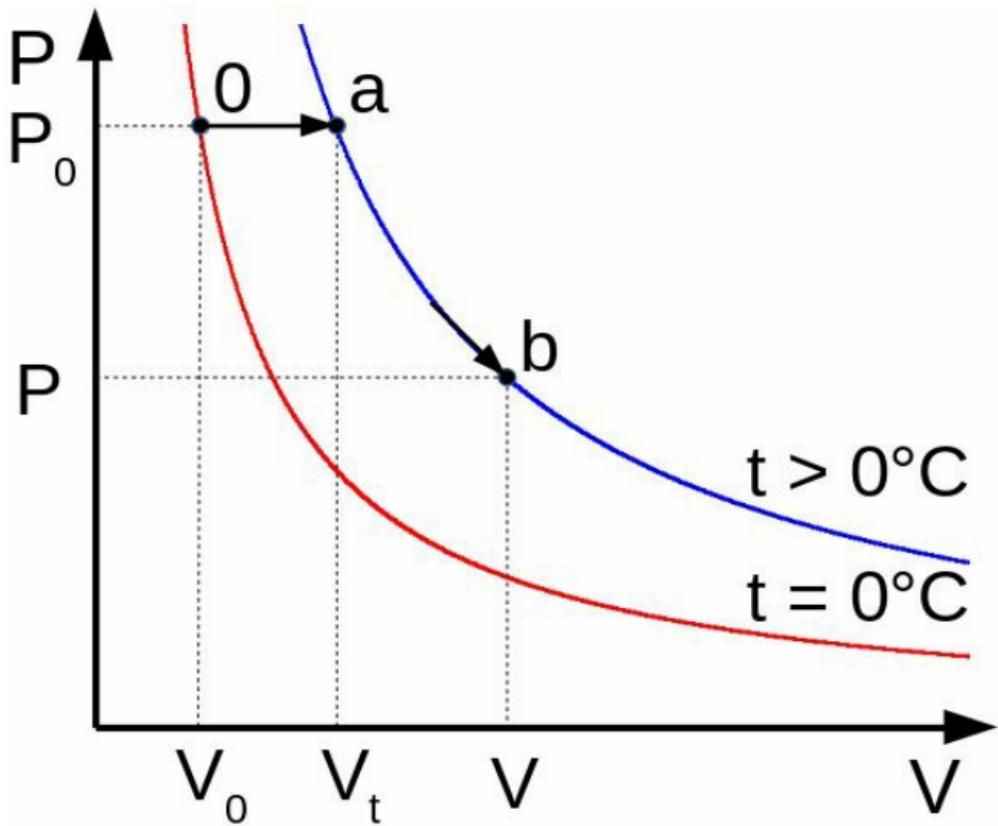
$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

(29)

### **1.2.3 Costante universale dei gas, equazione di stato dei gas ideali**

A questo punto non ci resta che determinare la costante che compare nell'espressione (12). Ricordiamo inoltre che stiamo considerando un gas ideale.

Consideriamo una mole di gas nel punto  $\theta$  indicato in fig. 18, dove sono raffigurate due isoterme (una a  $\theta$  °C e l'altra a  $t > \theta$  °C):



**Fig. 18**

Operando a pressione costante ( $P_0$ ) ci spostiamo dallo stato termodinamico  $0$  (isoterma rossa) a quello indicato dalla

lettera  $a$  (isoterma blu). La temperatura ed il volume del gas sono quindi passati da  $\theta$  °C e  $V_0$  a  $t$  e  $V_t$ . Siccome la pressione è rimasta costante possiamo scrivere nuovamente l'espressione (29):

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

(29)

Se il gas passa dallo stato termodinamico  $a$  a quello  $b$  percorrendo l'isoterma blu, poiché la temperatura è rimasta costante ( $t$ ) possiamo affermare che (per la (12)  $PV = \text{cost.} \cdot T$ ):

$$PV = P_0 V_t$$

(30)

cioè, ricordando la (29),:

$$PV = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$$

(31)

E siccome  $\alpha = 1/273,15 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $t = T - 273,15$ , sostituendo nella (31)

otteniamo:

$$PV = \frac{P_0 V_0}{273,15} T$$

(32)

Ponendo

$$R = \frac{P_0 V_0}{273,15}$$

(33)

si ottiene, sempre per una mole di gas ideale,:

$$PV = RT$$

(34)

In **condizioni normali** ( $t=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{ atm}$ ) una mole gas ideale occupa il volume  $V_0 = 22,414\text{ l}$  e quindi:

$$R = \frac{P_0 V_0}{273,15} = \frac{1 \cdot 22,414}{273,15} = 0,082\text{ atm l/K}$$

(35)

Nell'espressione della costante  $R$  non compaiono termini che ci permettono di distinguere il gas considerato, come ad esempio la massa atomica/molecolare, pertanto  $R$  è una costante universale,

valida cioè per tutti i gas:

***R è la costante universale  
dei gas.***

$$*R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}*$$

$$*R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}*$$

Ricordiamo che finora abbiamo considerato una mole di gas ideale. Dobbiamo pertanto scrivere l'equazione (34) per  $n$  moli di gas, cioè dobbiamo pensare a come inserire  $n$  nell'equazione precedente.

A parità di volume e temperatura un

aumento del numero di particelle del gas, quindi del numero di moli di quest'ultimo, porta ad un incremento del numero di urti contro le pareti interne del recipiente (più particelle vuol dire più probabilità di urti, ricordiamo che il moto delle tantissime particelle è dettato dal caso) cioè ad un aumento della pressione  $P$ . Quindi  $P$  ed  $n$  sono proporzionali tra loro e pertanto:

**Equazione di stato dei gas  
ideali  
(o perfetti)**

$$PV = nRT$$

(36)

Nella formula  $PV=nRT$  compaiono, oltre alla costante  $R$ , le variabili di stato  $n$ ,  $P$ ,  $V$  e  $T$ , pertanto quest'equazione è un'equazione di stato, cioè dipende solo dallo stato del gas e non dal percorso che il gas ha seguito per giungere a quello stato:

Stato 1:  $P_1 V_1 = nRT_1$



Stato 2:  $P_2 V_2 = nRT_2$

**Fig. 19**

L'espressione  $PV=RT$  è valida per una sola mole di gas ed è quindi denominata **Equazione di stato per una mole di gas ideale**.

Tornando all'espressione

$$PV = \frac{1}{3}Nmv^2 = \text{cost. } T$$

(12)

possiamo scrivere:

$$PV = \frac{1}{3}Nmv^2 = RT$$

(37)

Per una mole di gas il numero di particelle è uguale al numero di Avogadro ( $N=N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ ) e siccome l'energia cinetica totale è  $E_C = N_A mv^2/2$  otteniamo, moltiplicando e dividendo per 2 il secondo termine della relazione (37):

$$PV = RT = \frac{2}{3} E_C$$

(38)

Possiamo quindi conoscere l'energia cinetica totale del gas conoscendo solo la sua temperatura!

Se invece consideriamo una sola particella dobbiamo dividere i due termini per  $N_A$  e otteniamo:

$$\frac{R}{N_A} T = \frac{2}{3} E_C$$

(39)

e siccome

$$k = \frac{R}{N_A}$$

(40)

(costante di Boltzmann  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ )

$J/K$ )

scriviamo:

$$kT = \frac{2}{3} E_C$$

(41)

**1.2.3.1 Calcolo della massa di un gas o della sua massa molare**

Indichiamo con  $m_{tot}$  e  $M$  rispettivamente la massa totale e la massa molare del gas. Il numero di moli ( $n$ ) è dato, per definizione di mole, dalla relazione  $n=m_{tot}/M$ .

Quindi per l'equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = \frac{m_{tot}}{M} RT$$

(42)

### 1.2.3.2 Calcolo della densità di un gas

Se indichiamo con  $m$  e  $V$  la massa ed il volume del gas rispettivamente, la densità del gas è  $d=m/V$ .

Pertanto, dall'espressione precedente:

$$d = \frac{MP}{RT}$$

(43)

### 1.2.2.3 Calcolo della densità relativa di

un gas rispetto ad un altro gas nelle  
stesse condizioni di pressione e  
temperatura

Consideriamo due gas che indichiamo con 1 e 2. Chiamiamo  $d_1$  e  $d_2$  le densità, in ordine, dei due gas.

La densità relativa del gas 1 rispetto a quella del gas 2 è:  $d_{rel} = d_1/d_2$ .

Applicando l'espressione (43) possiamo scrivere:

$$d_1 = \frac{M_1 P}{RT} \quad d_2 = \frac{M_2 P}{RT}$$

(44)

e dividendo membro a membro otteniamo:

$$d_{rel} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

(45)

Quindi partendo dalla conoscenza dei soli valori di massa molare dei due gas possiamo sapere quale sia il gas più

leggero.

Ad esempio, siccome le masse molari di  $He$ ,  $O_2$  e  $N_2$  sono rispettivamente  $2 \text{ g/mol}$ ,  $16 \text{ g/mol}$  e  $14 \text{ g/mol}$ , possiamo facilmente affermare, per la (45), che l'elio è 8 volte meno denso dell'ossigeno molecolare ed è 7 volte meno denso dell'azoto molecolare a **parità dei valori di pressione e temperatura**. Questo spiega perché l'elio, meno denso dell'aria (80%  $N_2$ , 20%  $O_2$  circa) sia impiegato nei dirigibili.

## 1.2.4 Miscela di gas ideali

### 1.2.4.1 Legge di Dalton e frazione molare

In una miscela di gas ideali (non ci sono interazioni elettrostatiche tra le particelle) ciascuno di essi si comporta come se fosse da solo: ogni gas tende ad occupare tutto il volume del recipiente ed il volume di ogni gas è uguale a quello del recipiente.

Pertanto se la miscela contiene  $n_{tot}$  moli totali di gas ed è composta da  $N$  gas la pressione totale  $P_{tot}$  della miscela stessa, dovuta agli urti tra tutte le particelle e le pareti interne del recipiente, è:

$$P_{tot} = n_{tot} \frac{RT}{V} = (n_1 + \dots + n_N) \frac{RT}{V}$$

(46)

dove  $n_{tot}$ , se  $n_i$  è il numero di moli dell'*i*-esimo gas, è:

$$n_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i$$

(47)

quindi:

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^N \frac{n_i RT}{V}$$

(48)

La pressione  $P_i$  dell' $i$ -esimo gas è calcolabile mediante l'equazione di stato:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

(49)

quindi combinando le relazioni (48) e (49) si ottiene infine la legge di Dalton:

**Legge di Dalton**

**La pressione di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali di ciascun gas che forma la miscela stessa.**

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^N P_i$$

(50)

Dividendo la relazione (49) per la (46):

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

(51)

dove il rapporto  $n_i/n_{tot}$  è la frazione molare del gas i-esimo.

# Frazione molare

  
 $(\chi_i)$ 

**In una miscela gassosa la frazione molare del gas  $i$ -esimo è il rapporto tra le moli di quest'ultimo e le moli totali della miscela stessa.**

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

(52)

Pertanto la relazione (51) possiamo scriverla anche nel seguente modo:

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \chi_i$$

(53)

### 1.2.4.2 Calcolo della massa molare media di una miscela di gas

La massa molare media di una miscela di gas ( $\bar{M}$ ) si calcola facilmente grazie al concetto di frazione molare:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^N M_i \chi_i$$

(54)

### 1.2.4.3 Calcolo della densità media di una miscela di gas

Indicando con  $m$  e  $V$  rispettivamente la massa ed il volume della miscela la densità media della miscela stessa si

calcola con la relazione

$$\bar{d} = \frac{m}{V}$$

(55)

### **Esempio**

*Qual è la massa di 1000 l di aria a 1 atm e 273 K?*

Un pallone che contiene 1000 l di aria

ha una massa uguale al prodotto tra il numero di moli totali ( $n$ ) e la massa molare media ( $\overline{M}$ ):

$$m = n \overline{M}$$

dobbiamo pertanto calcolare sia  $n$  che  $\overline{M}$ .

Siccome la pressione dell'aria è  $1 \text{ atm}$  possiamo trattarla come un gas ideale, quindi:

$$n = \frac{PV}{RT} =$$

$$= \frac{1 \text{ atm} \cdot 1000 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} 273\text{K}} = 44,67 \text{ mol}$$

mentre la massa molare media è calcolabile con la relazione (54) (possiamo approssimare la composizione dell'aria come 79%  $N_2$  e 21%  $O_2$ ):

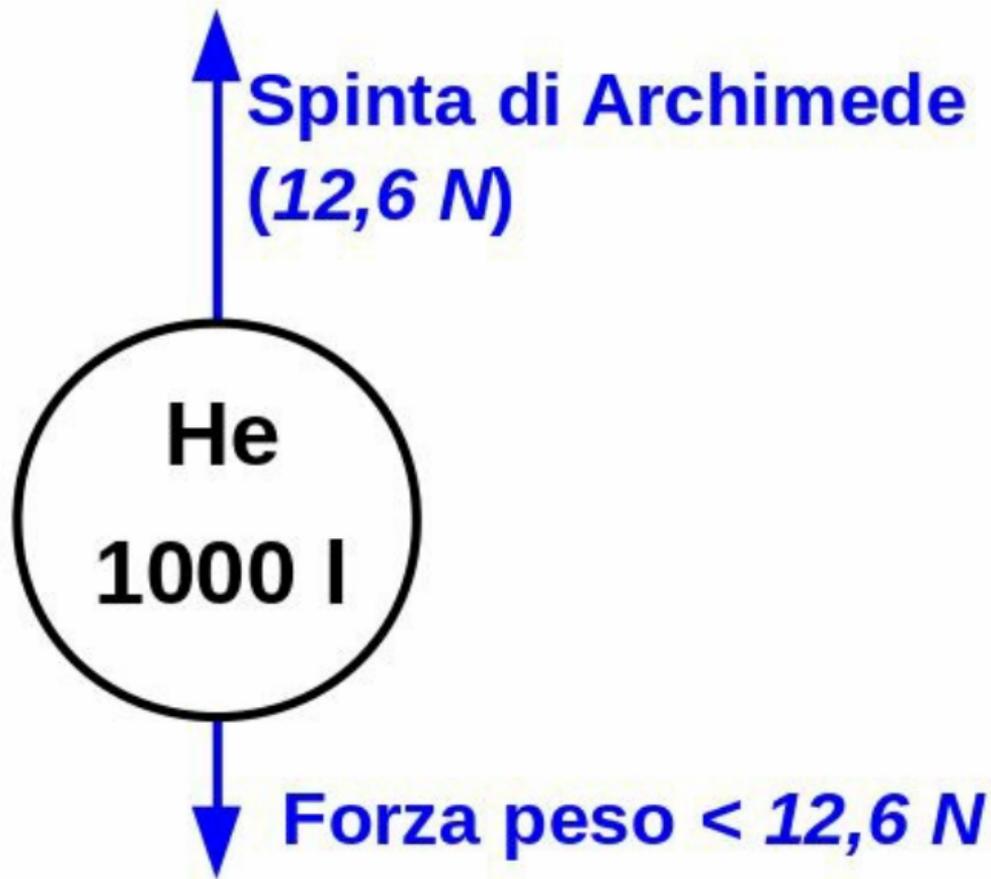
$$\bar{M} = M_{N_2} \chi_{N_2} + M_{O_2} \chi_{O_2} =$$

$$= 28,84 \text{ g/mol}$$

La massa del campione di aria in questione è quindi:

$$m = n \bar{M} = 1288 \text{ g}$$

*Per il principio di Archimede un pallone del volume di 1000 l contenente elio riceve una spinta verso l'alto di  $1,288 \text{ Kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \sim 12,6 \text{ N}$  (peso del volume di aria spostato) mentre la forza peso del pallone è inferiore perché l'elio è un gas più leggero dell'aria (vedi la (45);  $M_{\text{He}} = 4 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_{\text{aria}} = 28,84 \text{ g/mol}$ ). Il pallone resta quindi sospeso in aria.*

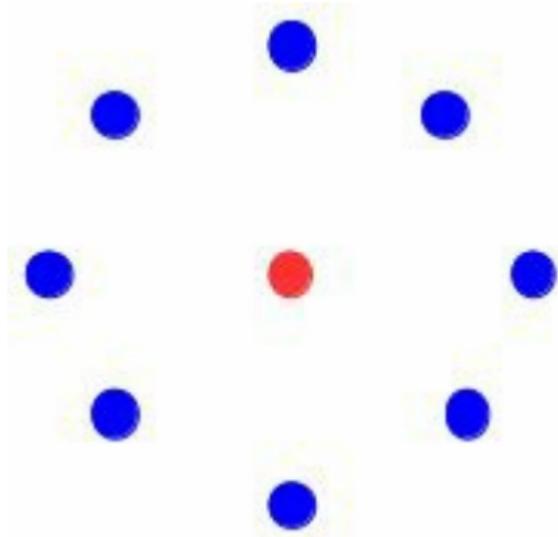


**Fig. 20**

## 1.2.5 Gas reali

Finora abbiamo considerato un gas o una miscela di gas ideali, ovvero un sistema, come abbiamo già visto, in cui le particelle non interagiscono tra di loro e non hanno un volume perché sono puntiformi.

Dato il moto casuale delle particelle possiamo affermare che, lontano dalle pareti del recipiente, attorno ad una qualsiasi particella esiste una distribuzione omogenea delle stesse:



**Fig. 21**

Quando una particella urta contro una parete del recipiente su quest'ultima, nell'area di impatto, agisce la forza  $F_{ideale}$  (ricordiamo che il rapporto tra questa forza e l'area d'impatto determina la pressione locale del gas):

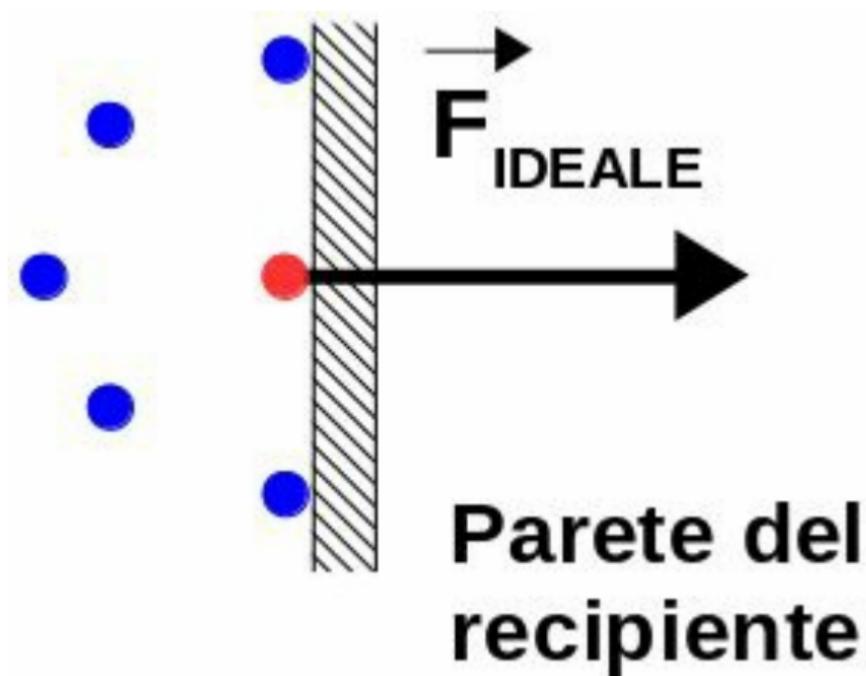


Fig. 22

**In un gas reale**, invece :

- **le particelle interagiscono elettrostaticamente tra di loro;**

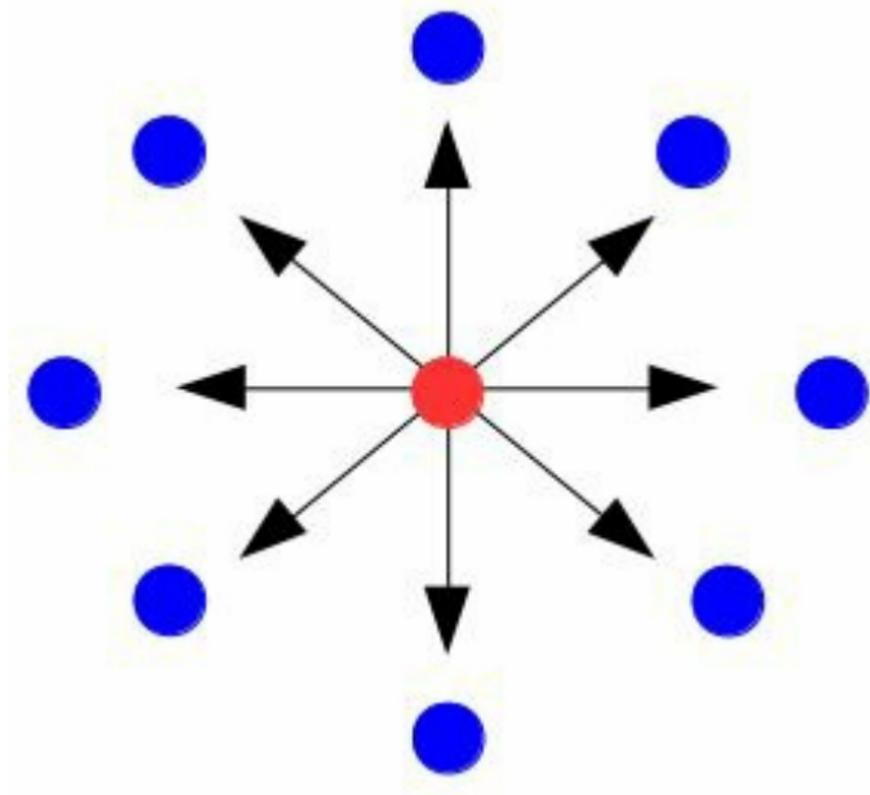
- **le particelle sono dotate di un certo volume.**

L'obiettivo è quello di adattare l'equazione di stato per i gas ideali ai gas reali mediante due correzioni: una sulla pressione e l'altra sul volume. Consideriamo i due punti precedenti separatamente.

## **Effetto dell'interazione tra le particelle.**

La fig. 23 mostra una particella di gas circondata da altre particelle. La risultante delle interazioni elettrostatiche che agiscono sulla particella centrale è nulla perché quest'ultima è attratta in

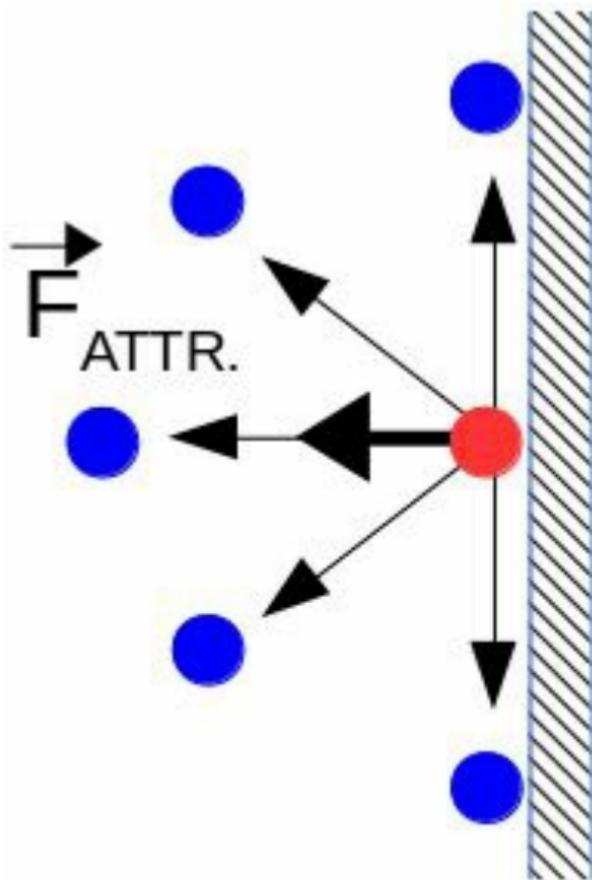
tutte le direzioni con la stessa intensità (ricordiamo che il gas contiene un numero enorme di particelle che si muovono casualmente e quindi, partendo dalla particella considerata, la distribuzione di particelle- cioè la probabilità di trovarle- è la stessa in tutte le direzioni).



**Fig. 23**

Se invece una particella si trova in prossimità di una parete interna, allora su tale particella, non più circondata,

agisce una forza risultante attrattiva ( $F_{attr}$ ) diretta verso l'interno del recipiente.

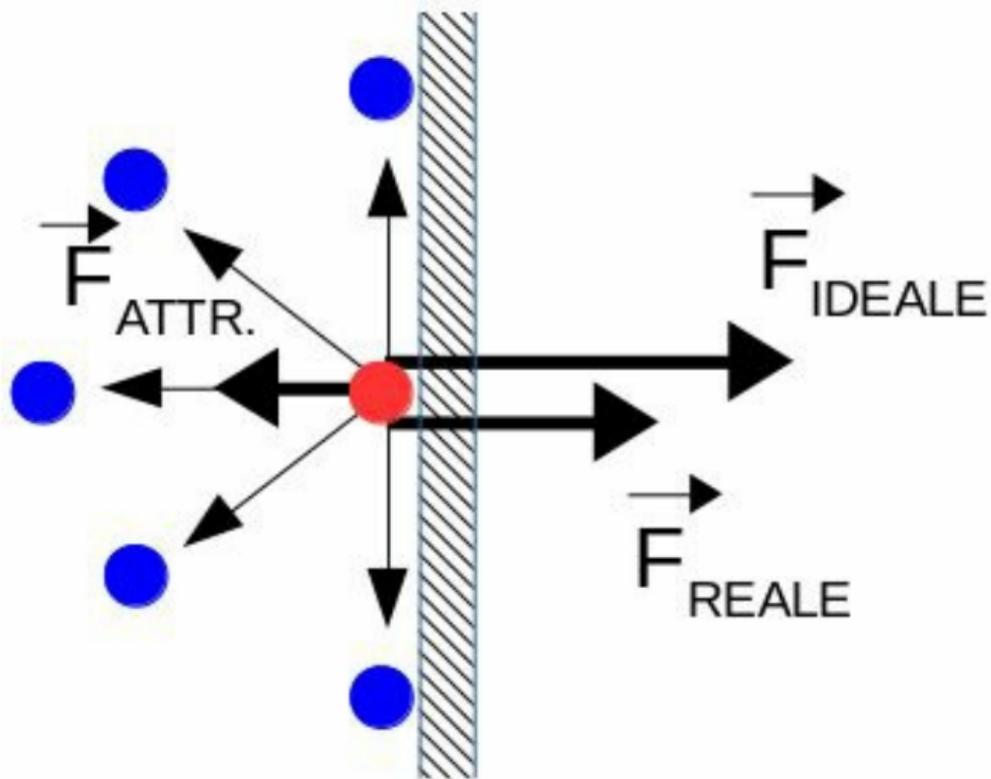


Parete del  
recipiente

**Fig. 24**

[←]

Pertanto se la particella ha abbastanza energia cinetica da vincere la  $F_{attr}$  ed impatta la parete, su quest'ultima sarà applicata, nell'area di impatto, una forza  $F_{reale}$  che sarà minore della  $F_{ideale}$  che si avrebbe se il gas fosse ideale:



Parete del  
recipiente

**Fig. 25**

cioè:

$$\vec{F}_{reale} = \vec{F}_{ideale} - \vec{F}_{attr.}$$

(56)

quindi:

$$F_{ideale} > F_{reale}$$

(57)

ed essendo la pressione data dalla relazione  $P=F/S$ , otteniamo:

$$P_{ideale} > P_{reale}$$

(58)

Maggiore è la concentrazione del gas ( $n/V$ ) minore sarà la distanza tra le particelle (pertanto maggiori saranno le interazioni elettrostatiche tra le stesse) e quindi sarà minore sia il numero di urti contro le pareti interne del recipiente sia la  $F_{reale}$  generata dagli urti stessi. Il fattore correttivo per la pressione dipende quindi da  $(n/V)^2$

$$P_{ideale} = P_{reale} + a \frac{n^2}{V^2}$$

(59)

oltre che dal tipo di gas, infatti il termine  $a$  dipende dal gas considerato: più la particella è polare (maggiori interazioni tra le particelle) maggiore è il valore di  $a$  e quindi, come afferma la (59), la differenza tra  $P_{ideale}$  e  $P_{reale}$ :

<b>Molecola</b>	<b><math>a</math></b> <b><math>[atm \cdot mol^{-2} \cdot l^2]</math></b>
-----------------	---

$\text{H}_2$	0,2444
$\text{H}_2\text{O}$	5,464

Tab. 1

## Effetto del volume occupato dalle particelle.

Nel caso di un gas ideale, poiché le particelle sono puntiformi, il volume che il gas ha a disposizione è uguale al volume interno del recipiente,  $V$ .

Nel caso di un gas reale, se  $b$  è il

volume di una mole di particelle (volume molare), denominato **covolume** ( $b= 0,03-0,06 \text{ l/mol}$  circa), il volume che il gas ha a disposizione è quello del recipiente ( $V$ ) meno quello occupato dalle particelle:  $V-nb$ .

Cioè, se noi eliminiamo il covolume il gas occuperebbe il volume che avrebbe a disposizione se lo stesso gas fosse ideale (particelle puntiformi, senza volume).

Quindi, passando da un gas ideale ad uno reale, per applicare un'equazione del tipo  $PV=nRT$  dobbiamo introdurre in quest'ultima i seguenti due fattori

correttivi:

- il fattore  $an^2/V^2$  per aumentare la pressione reale (quella misurata) e renderla ideale;
- il fattore  $nb$  per eliminare il volume delle particelle rendendole puntiformi (quindi ideali).

In altre parole,  $P_{reale} + an^2/V^2$  e  $V - nb$  sono rispettivamente la pressione ed volume che il gas avrebbe se fosse ideale e pertanto l'equazione di stato per un gas reale è (indichiamo  $P_{reale}$  con  $P$ ):

**Equazione di stato di un**

**gas reale**  
**(o legge di van der Waals)**

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

**(60)**

Le interazioni elettrostatiche tra le particelle sono trascurabili

- a bassa pressione (ad esempio  $l$ )

*atm*) perché le particelle sono abbastanza distanti tra loro,

- ad alta temperatura perché maggiore è la velocità delle particelle (espressione (12)) minori saranno tali interazioni.

Inoltre, minore è la pressione di un gas minore sarà l'effetto del covolume sempre perché le particelle sono più distanti tra loro (è come se queste fossero puntiformi, cioè una particella non risente del volume di un'altra).

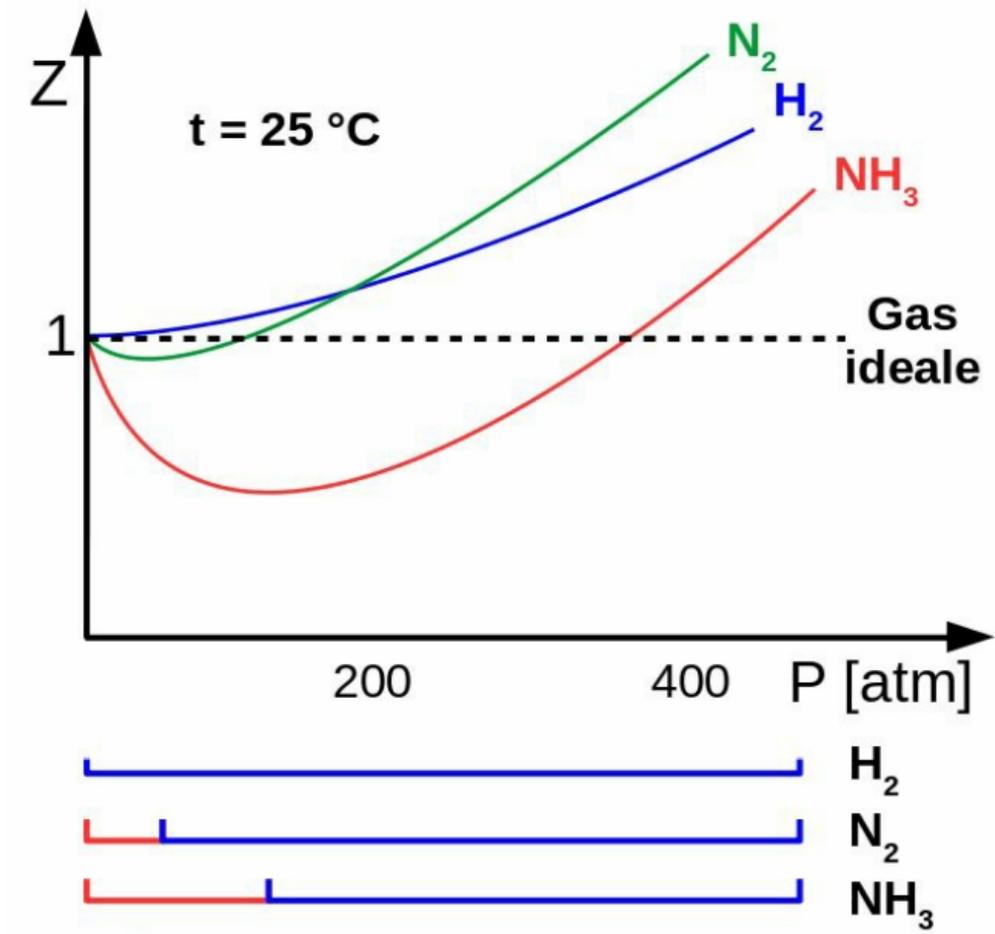
Infatti, se definiamo il fattore di comprimibilità  $Z$  nel seguente modo:

**Fattore di comprimibilità  
(Z)**

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

(61)

(ovviamente  $Z$  è adimensionale e per un gas ideale  $Z=1$ ) l'andamento di quest'ultimo, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , in funzione della pressione è il seguente:



Prevalgono  
le forze  
attrattive

Prevale l'effetto  
del covolume

Fig. 26

Se la pressione è di qualche atmosfera i gas si comportano, con buona approssimazione, idealmente e pertanto si può applicare l'equazione di stato dei gas perfetti  $PV=nRT$ .

Aumentando la pressione del gas ci si allontana dalla condizione di idealità.

Come mostrato in fig. 26, se il gas contiene molecole molto polari, come ad esempio  $NH_3$ , all'aumentare della pressione,  $Z$  inizialmente diminuisce per poi aumentare.

La diminuzione iniziale di  $Z$  è dovuta al fatto che aumentando la pressione le particelle sono più vicine tra loro e quindi aumentano le forze attrattive tra

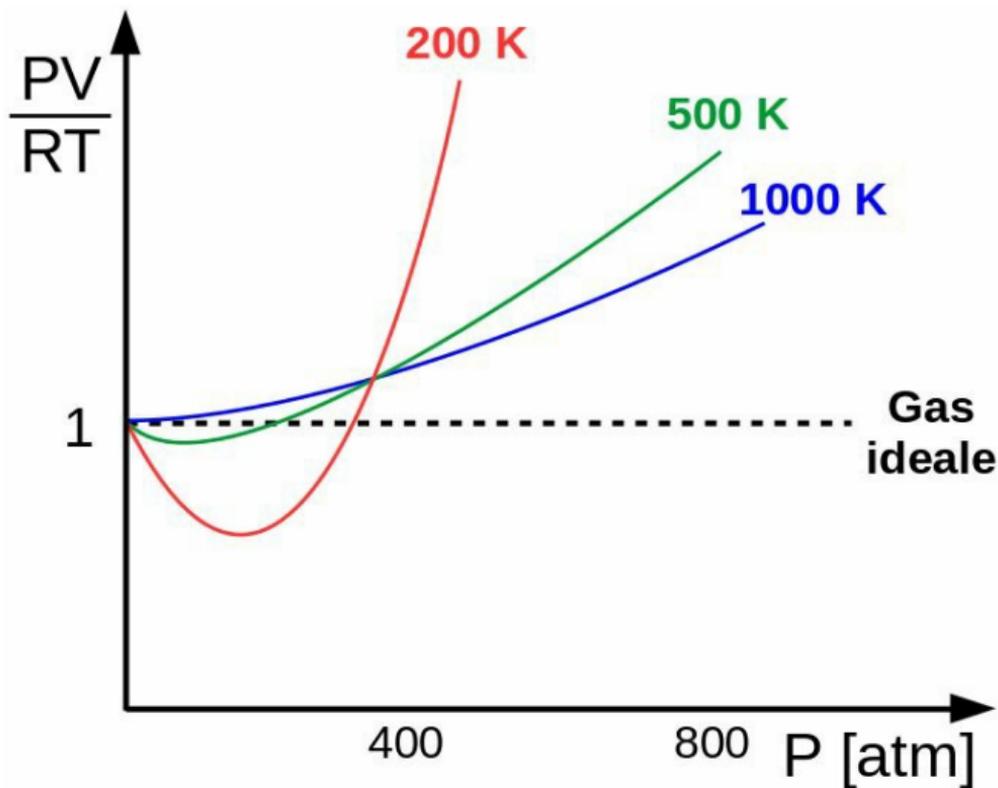
le particelle stesse. Tali forze riducono il valore della pressione effettiva del gas e quindi lo stesso valore di  $Z$  (vedi la relazione (61)). Per le molecole di azoto tale effetto è meno marcato perché  $N_2$  è una molecola apolare e pertanto può esistere solo un momento di dipolo temporaneo dovuto alle dimensioni della molecola<sup>[3]</sup>.

Dopo un certo valore di pressione prevale l'effetto del covolume, ovvero il volume effettivo a disposizione del gas viene ridotto ulteriormente perché le particelle non possono compenetrarsi tra loro: il volume effettivo del gas pertanto diventa maggiore di quello ideale. Per l'espressione (61) il valore di  $Z$

aumenta.

Nel caso precedente abbiamo visto la variazione del fattore di comprimibilità con la pressione lavorando a temperatura costante.

Se consideriamo l'azoto e riportiamo su uno stesso grafico tale variazione a tre diverse temperature di lavoro otteniamo questi andamenti:



**Fig. 27**

Come è facile aspettarsi all'aumentare della temperatura di lavoro (maggiore velocità media delle particelle e quindi minori interazioni elettrostatiche tra di

esse) il comportamento del gas diventa sempre più ideale.

Dalle figg. 26 e 27 notiamo che **un gas si comporta idealmente per valori di pressione fino a qualche atmosfera.**

Il metodo per ottenere le costanti  $a$  e  $b$  è illustrato nel prossimo paragrafo.

---

[\[2\]](#) Una funzione di distribuzione gaussiana ha l'espressione generica:

$$f(x) = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-b)^2}{2a^2}}$$

con  $a > 0$ .

[3] Nel caso di gas formati da atomi o molecole biatomiche omonucleari le particelle non hanno un momento di dipolo permanente ma l'effetto delle forze attrattive si manifesta nei gas contenenti molecole sufficientemente grandi come ad esempio  $N_2$ . In questo caso, infatti, la nuvola elettronica più esterna risente meno della forza attrattiva esercitata dai nuclei e quindi

può deformarsi generando zone con carica elettrica negativa e zone con carica elettrica positiva (*questo effetto è stato trattato con maggiori dettagli nel mio ebook "Atomo e legame chimico"*). Chiaramente queste interazioni sono più deboli di quelle che si hanno nel caso delle molecole dotate di un momento di dipolo permanente come  $NH_3$  infatti la diminuzione iniziale del valore di  $Z$  è meno marcata.

Le molecole di idrogeno, invece, sono molto più piccole di quelle di  $N_2$  e pertanto l'effetto della deformazione della nuvola elettronica è poco importante, quindi la diminuzione iniziale di  $Z$  non si manifesta.

## 1.2.6 Diagrammi di Andrews

Dall'equazione di van der Waals per una mole di gas reale:

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

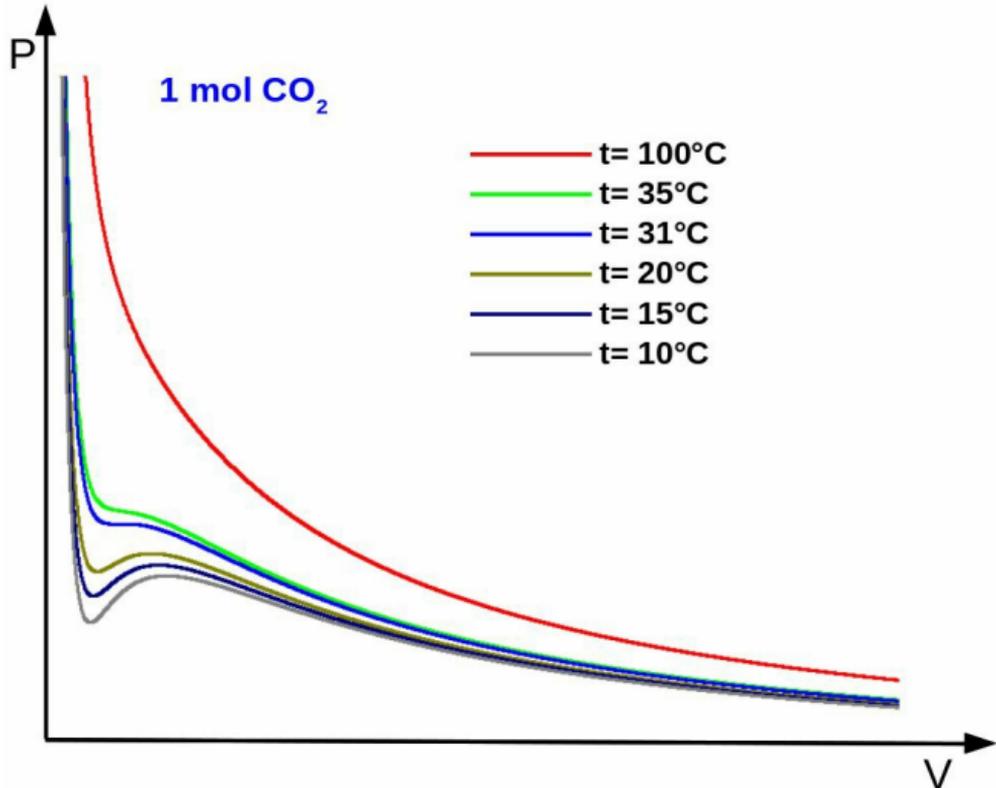
(60)

otteniamo

$$P = \frac{RTV^2 - aV + ab}{V^3 - bV^2}$$

(62)

Consideriamo una mole di  $CO_2$  che si trova all'interno di un contenitore munito di pistone mobile e tracciamo le isoterme  $P$ - $V$ , ottenute con la (62), a diversi valori di temperatura ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $31\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15\text{ }^\circ\text{C}$  e  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ):

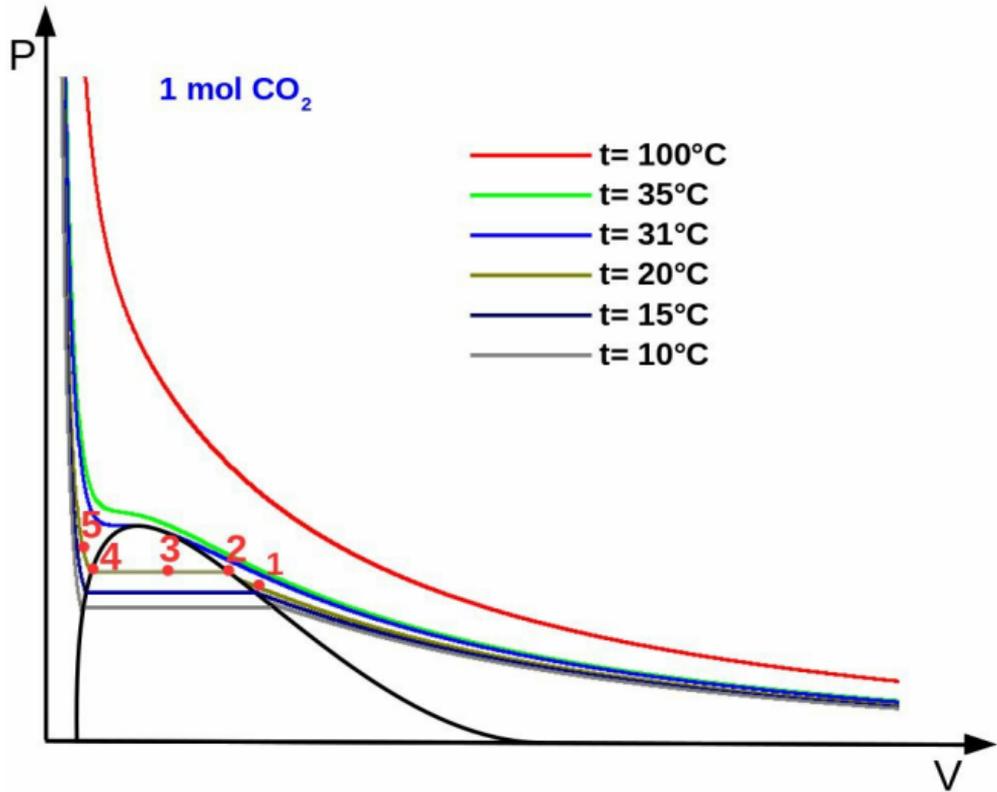


**Fig. 28**

Le isoterme ottenute invece sperimentalmente alle temperature di  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$  e  $31^{\circ}\text{C}$  sono in accordo con l'espressione (62): a  $100^{\circ}\text{C}$  il gas si

comporta idealmente ed otteniamo un'iperbole mentre a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  si ottengono due curve diverse dall'iperbole, che presentano infatti un punto di flesso.

Alle temperature di lavoro minori si notano dei tratti orizzontali in cui la pressione è costante. Ciò è in disaccordo con la (62):



**Fig. 29**

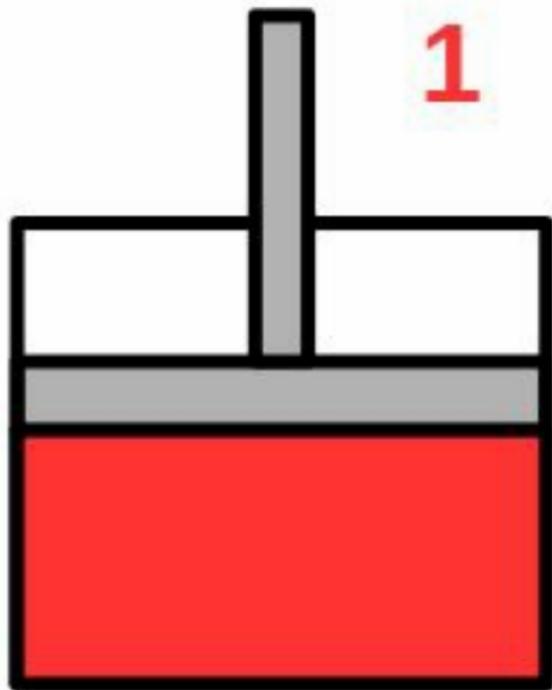
Per capire l'andamento di queste isoterme consideriamo quella ottenuta alla temperatura di lavoro di  $20^{\circ}\text{C}$  comprimendo una mole di  $\text{CO}_2$  (la

pressione aumenta perché il volume diminuisce progressivamente), ed in particolare i suoi punti *1* (punto che precede l'inizio del tratto orizzontale), *2* (inizio del tratto orizzontale), *3* (punto interno al tratto orizzontale), *4* (fine del tratto orizzontale) e *5* (punto successivo al tratto orizzontale).

Nel **punto 1** (ed in tutti i punti a volumi maggiori) abbiamo semplicemente una mole di  $CO_2$  gassosa.

**GAS**

**LIQ.**



**Solo gas**  
**( $P = P_1$ )**

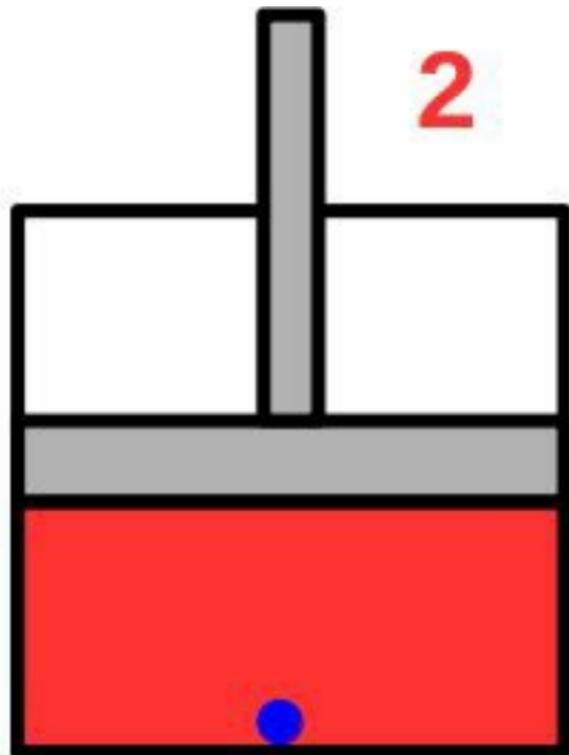
**Fig. 30**

Nel **punto 2** la diminuzione ulteriore del

volume provoca la formazione di una goccia di liquido in **equilibrio** con la fase gassosa.

**GAS**

**LIQ.**



$$(P = P_2)$$

**Fig. 31**

---

# ATTENZIONE

In un equilibrio multifasico il numero di particelle nelle varie fasi è costante ma si verificano continuamente pa di particelle da una fase all'altra.

L'equilibrio è pertanto dinamico, non statico.

I simboli che rappresentano l'equilibrio (movimento di massa) sono  $\rightleftharpoons$  e  $\rightleftharpoons$ :

## Fase 1 $\rightleftharpoons$ Fase 2

da non confondere con il simbolo che rappresenta la risonanza (movimento di cariche, non di massa<sup>[4]</sup>), cioè  $\leftrightarrow$ :

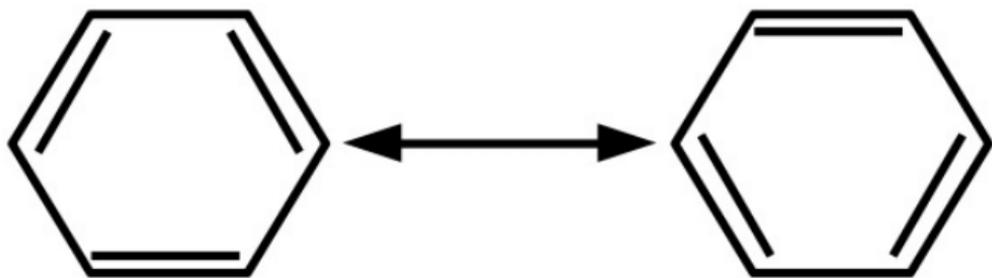


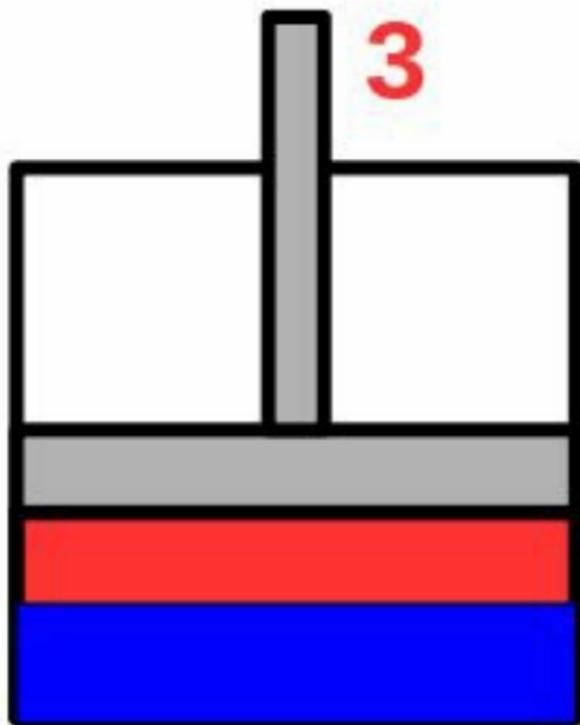
Fig. 32

---

Nel **punto 3** la diminuzione del volume del sistema ha aumentato il volume della fase liquida a spese di quello della fase gassosa pertanto la pressione è costante.

GAS

LIQ.



$$(P = P_2)$$

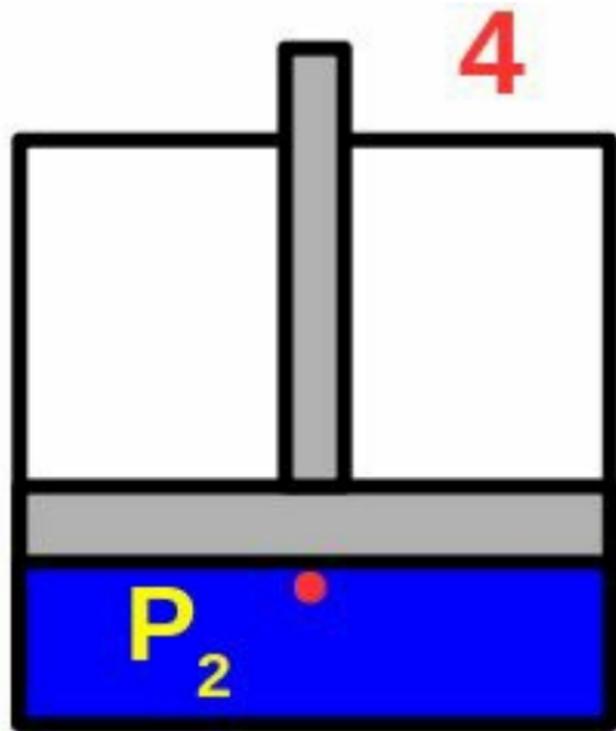
Fig. 33

Nel **punto 4** il sistema è costituito quasi

completamente dalla fase liquida, in equilibrio con una piccola quantità di fase gassosa.

GAS

LIQ.



$$(P = P_2)$$

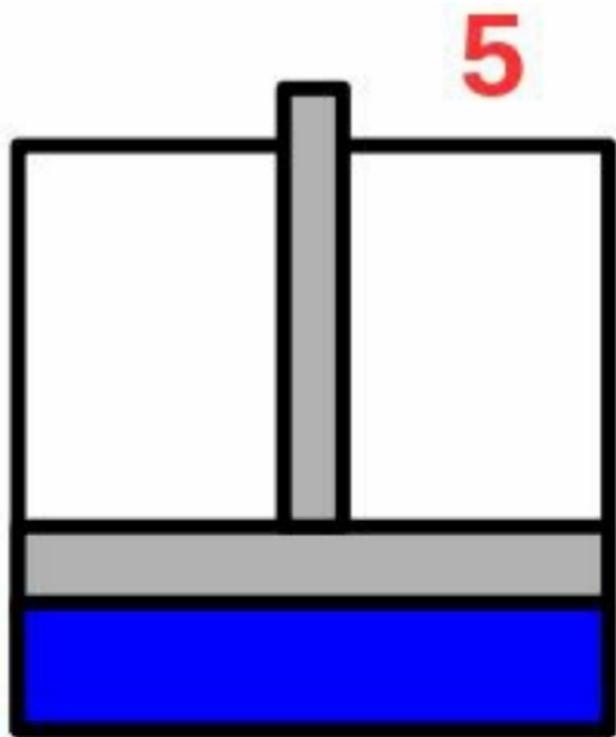
Fig. 34

Nel **punto 5** (ed in tutti i punti a volumi minori) tutte le molecole di  $CO_2$  si

trovano nella fase liquida. La diminuzione del volume aumenta la pressione più velocemente di quanto si verifica nella fase gassosa perché i liquidi sono praticamente incompressibili.

**GAS**

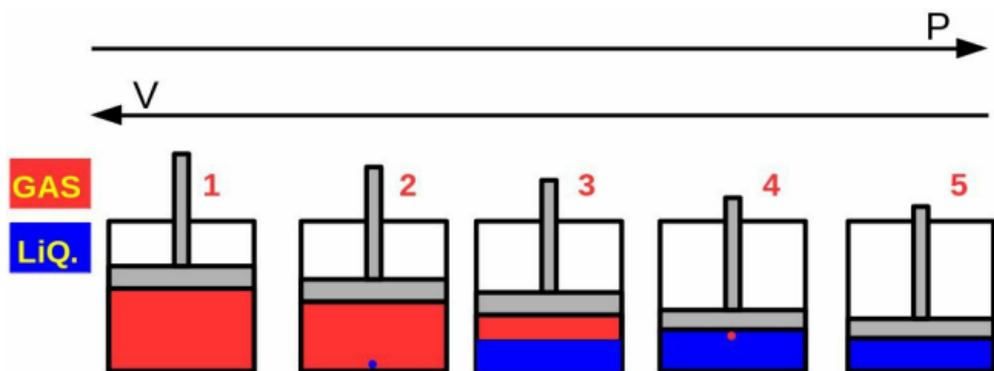
**LIQ.**



**Solo  
liquido  
( $P = P_5$ )**

**Fig. 35**

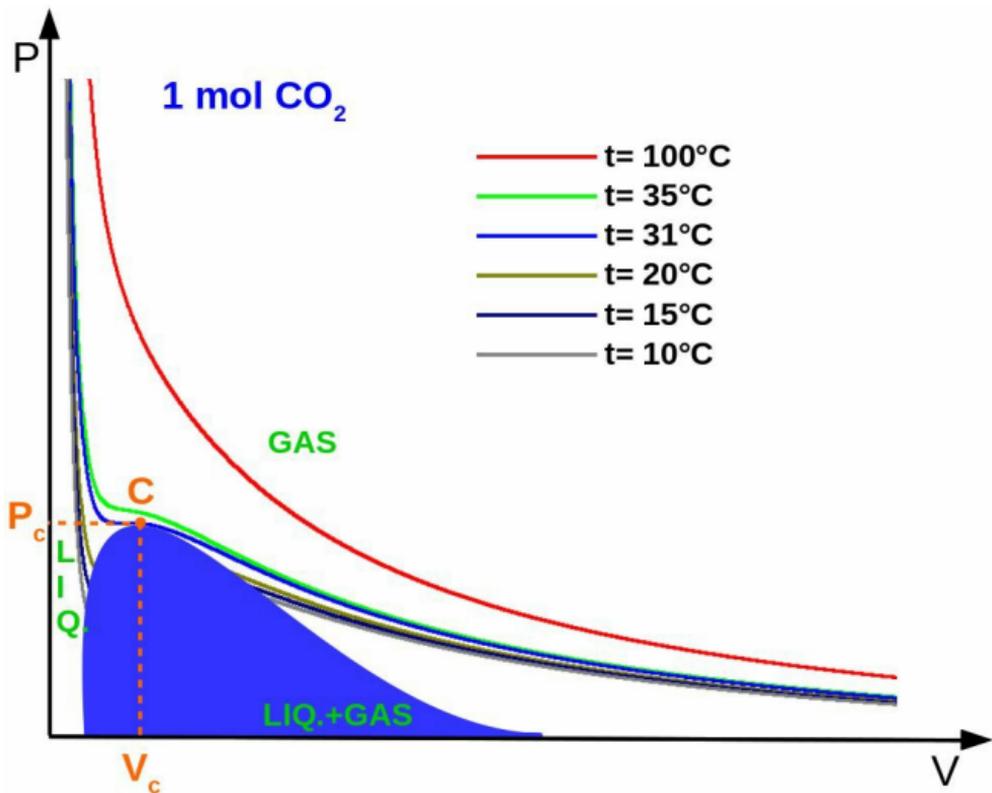
Passando dal punto 1 al punto 5 i volumi delle fasi del sistema sono quindi i seguenti:



**Fig. 36**

Se si tracciano moltissime isoterme (diagrammi di Andrews) il piano  $P$ - $V$  si può pertanto dividere in tre aree, come mostrato in fig. 37:





**Fig. 37**

- area formata dai punti che corrispondono a stati termodinamici nei quali è presente solo la fase liquida (zona sulla

parte sinistra del piano  $P-V$ , delimitata dall'area azzurra e dall'isoterma ottenuta a  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ );

- area formata dai punti che corrispondono a stati termodinamici nei quali è presente la fase liquida in equilibrio con la fase vapore (area azzurra);
- area formata dai punti che corrispondono a stati termodinamici nei quali è presente solo la fase gassosa (il resto del piano  $P-V$ );

L'isoterma ottenuta a  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  presenta il punto di flesso  $C$  nel quale si ha un equilibrio tra una goccia di liquido ed il gas (idem per  $V \leq V_C$ ). Aumentando

leggermente la temperatura si ha solo la fase gassosa.

Se la temperatura di lavoro è maggiore di  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  non si ha mai la fase liquida qualunque sia il volume del gas (per esempio l'isoterma ottenuta a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , colorata in verde, non contiene nessun punto che descrive un equilibrio bifasico). Se la temperatura di lavoro è inferiore a  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  è possibile liquefare il gas per compressione (basta considerare, per esempio, l'isoterma ottenuta a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , colorata in grigio).

L'isoterma relativa a  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  è denominata **isoterma critica**, tale temperatura è denominata **temperatura critica** ed il punto  $C$  è denominato **punto critico**.

# **Temperatura critica** **( $T_C$ )**

**Temperatura oltre la quale non è possibile liquefare un gas, qualunque sia il suo volume.**

---

## **Isoterma critica**

**Isoterma relativa alla temperatura critica.**

---

## **Punto critico**

**Punto di flesso dell'isoterma critica.  
Riguarda uno stato termodinamico in cui esiste un equilibrio liquido-gas che cessa di esistere con un piccolo aumento di temperatura perché si perde la fase liquida.**

I suoi corrispondenti valori di pressione, temperatura e volume sono denominati rispettivamente **pressione critica ( $P_C$ )**, **temperatura critica ( $T_C$ )** e **volume critico ( $V_C$ )**.

**Determinazione delle costanti  $a$  e  $b$  conoscendo il volume critico e la pressione critica.**

Siccome il punto critico  $C$ , mostrato in fig. 37, è un punto di flesso, le derivate del primo e del secondo ordine dell'espressione (62) calcolate per  $V=V_C$  sono nulle.

Pertanto otteniamo:

$$V_C = 3b$$

(63)

$p_c = \frac{i}{27}$

(64)

## Tab. 2

Una volta determinati sperimentalmente i valori di  $T_C$ ,  $V_C$  e  $P_C$  si ottengono i valori di  $a$  e  $b$ :

$$a = 3P_C V_C^2$$

(66)

$$b = \frac{V_C}{3}$$

(67)

Confrontando le temperature critiche di  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $He$  otteniamo:

<b>Sostanza</b>	<b><math>T_C</math></b>

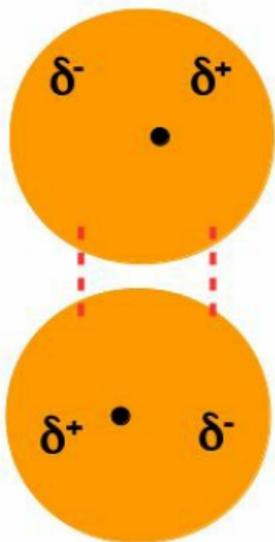
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>374 °C</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>31 °C</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>-240 °C</b>
<b>He</b>	<b>-268 °C</b>

**Tab. 3**

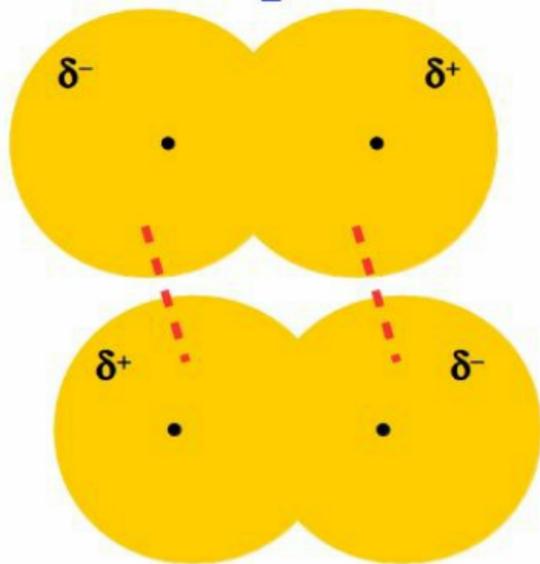
La temperatura critica aumenta con l'intensità delle interazioni elettrostatiche attrattive tra le particelle.

L'atomo di elio è più piccolo della molecola di idrogeno e pertanto le fluttuazioni della nuvola elettronica, con conseguente formazione di zone con parziale carica elettrica ( $\delta^+$  e  $\delta^-$ ) sono meno importanti per l'elio stesso.

**He**



**H<sub>2</sub>**



## Fig. 38

---

[4] Gli elettroni hanno una massa trascurabile rispetto a quella degli atomi.

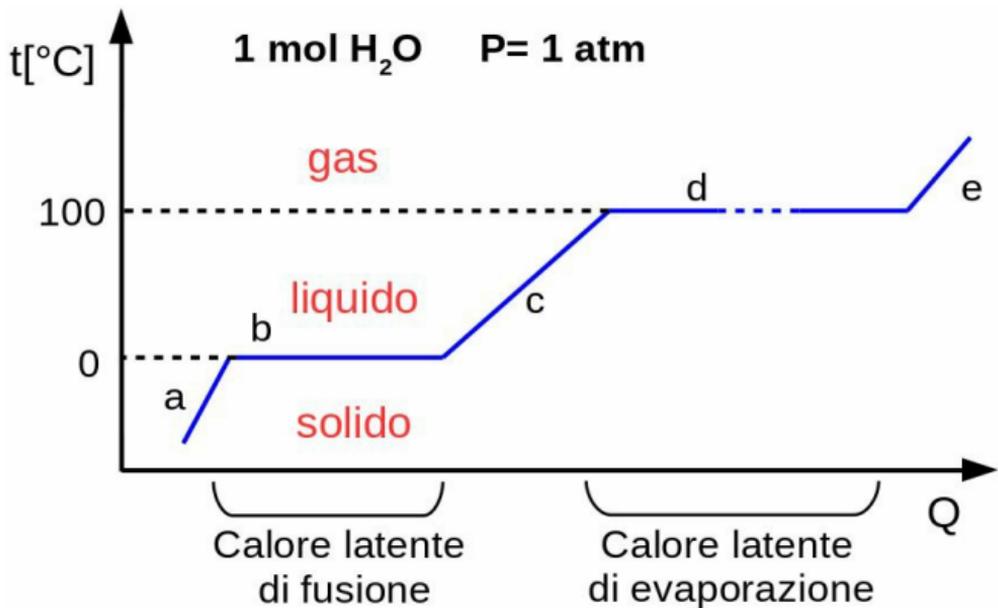
# 1.3 Equilibri multifasici, equazione di Clausius-Clapeyron

## 1.3.1 Passaggi di stato

Consideriamo una mole di acqua, ad una temperatura inferiore a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e alla pressione di  $1\text{ atm}$ , che si trova all'interno di un contenitore chiuso.

Questa mole si trova in fase solida. Se, nel tempo, forniamo calore al sistema termodinamico in esame e registriamo i valori di temperatura otteniamo il

diagramma riportato in fig. 39 (il calore viene fornito molto lentamente in modo da consentire al sistema di giungere sempre ad un equilibrio, poi si misura la temperatura):



**Fig. 39**

**Tratto a ( $T < 0$  °C)**

Il calore fornito al sistema aumenta la temperatura dello stesso (aumentano le vibrazioni delle molecole di acqua all'interno del reticolo cristallino).

## Tratto $b$ ( $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Quando il sistema raggiunge gli  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  la temperatura non aumenta più per un certo tempo nonostante continui la somministrazione di calore.

Il calore (forma di energia) fornito non incrementa la temperatura dell'acqua ma rompe i legami idrogeno esistenti tra le molecole all'interno del reticolo cristallino.

Durante questo stadio il liquido fonde ed ogni punto del tratto  $b$  rappresenta un equilibrio dinamico tra la fase solida e quella liquida: molecole di acqua passano continuamente da una fase

all'altra. Ogni volta che forniamo calore il volume della fase liquida aumenta a spese di quello della fase solida.

Quindi il calore fornito (**calore, o entalpia, di fusione**) rompe il reticolo cristallino ed aumenta di conseguenza l'energia potenziale del sistema (il calore si trasforma in energia potenziale, che aumenta; l'energia cinetica non cambia perché la temperatura è costante).

**Tratto c ( $0\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Il calore fornito aumenta la velocità delle molecole (il calore si trasforma in

energia cinetica), tra le quali esistono ancora legami idrogeno (in fase liquida). Quindi ogni molecola subisce interazioni elettrostatiche attrattive con altre molecole.

Alcune di queste però, come vedremo nel dettaglio più avanti, hanno abbastanza energia per vincere tali interazioni e passano nella fase vapore. Pertanto la fase liquida è accompagnata dalla fase vapore, situata al di sopra del liquido.

**Tratto  $d$  ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Quando il sistema raggiunge i  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  la temperatura rimane costante per

una certo tempo.

Il calore fornito (**calore, o entalpia, di evaporazione**), infatti, non aumenta l'energia cinetica delle molecole ma rompe i legami idrogeno tra le molecole stesse permettendone il passaggio dalla fase liquida a quella gassosa (il calore si trasforma in energia potenziale, che aumenta).

Durante questo stadio **il liquido bolle ed è in equilibrio con il gas sovrastante. La pressione di quest'ultimo è pari alla pressione di lavoro** (nel nostro caso  $1 \text{ atm}$ ).

Il tratto  $d$  è sensibilmente più lungo del tratto  $b$  perché nel passaggio

liquido-vapore si ha un aumento di volume (fattore entropico, come vedremo in seguito) maggiore rispetto al passaggio solido-liquido: bisogna distruggere completamente i legami idrogeno e portare le molecole in fase vapore, una fase che ha un volume specifico molto più grande rispetto alla fase liquida.

**Tratto e ( $T > 100\text{ °C}$ )**

Quando tutta la fase liquida è scomparsa la temperatura ritorna ad aumentare, infatti il calore fornito aumenta la velocità delle molecole (trasformazione del calore in energia

cinetica. Vale il discorso (*par. 1.2*) fatto sulle curve di distribuzione  $f(v)$  e  $f(E_j)$ .

Le differenze tra le pendenze dei tratti  $a$ ,  $c$  ed  $e$  sono trattate nel paragrafo *1.8.12* "Calore specifico".

In generale:

**Il calore fornito durante un passaggio di fase non aumenta la temperatura del sistema bensì l'energia potenziale del sistema stesso.**

Lo stesso diagramma lo otteniamo se si parte dalla fase gassosa ( $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) per giungere a quella solida raffreddando il sistema (la temperatura è infatti una variabile di stato e non dipende dal modo con cui si giunge allo stato considerato).

I passaggi di fase sono denominati nel seguente modo:

passaggio solido  $\rightarrow$  liquido: **fusione**;

passaggio solido  $\rightarrow$  gas: **sublimazione**;

passaggio liquido→solido:  
**solidificazione;**

passaggio liquido→gas:  
**evaporazione;**

passaggio gas→liquido:  
**condensazione (o liquefazione).**

Per tutte le sostanze il tratto  $d$  è

maggiore del tratto  $c$  perché l'entalpia di evaporazione è sempre maggiore dell'entalpia di fusione.

## **1.3.2 Convenzione dei segni per il calore ed il lavoro**

La convenzione dei segni per il calore ed il lavoro è la seguente:

**Convenzione dei segni per il calore ed il lavoro**

**Il calore rilasciato dal sistema ha**

**segno negativo.**

**Il calore assorbito dal sistema ha  
segno positivo.**

**Il lavoro subito dal sistema ha segno  
negativo.**

**Il lavoro eseguito dal sistema ha  
segno positivo.**

Inoltre:

**Reazione esotermica**

**Reazione che avviene con rilascio di**

**calore da parte del sistema.**

---

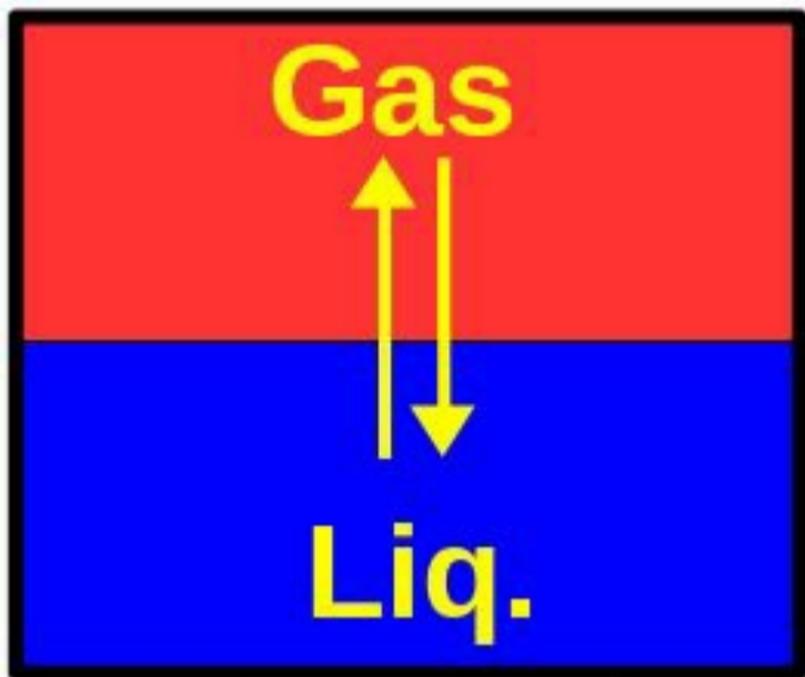
## **Reazione endotermica**

**Reazione che avviene con  
assorbimento di calore da parte del  
sistema.**

### **1.3.3 Equilibrio liquido-gas**

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da acqua, allo stato liquido, alla pressione di  $1 \text{ atm}$  e

ad una temperatura costante inferiore a quella di ebollizione, che si trova all'interno di un contenitore chiuso:



**Fig. 40**

Nella fase liquida ogni molecola è coinvolta in interazioni elettrostatiche attrattive con altre molecole (legami idrogeno) e quelle vicino alla superficie sono attratte verso l'interno della fase (situazione analoga a quella di una molecola di gas in prossimità di una parete del recipiente, vedi [fig. 24](#); ricordiamo che la fase vapore è meno densa di quella liquida). Tuttavia alcune molecole, come vedremo tra poco, hanno abbastanza energia cinetica da vincere tali interazioni e passare nella fase vapore.

Pertanto anche se il liquido non si trova all'ebollizione ( $T < 100$  °C) è comunque presente una fase gassosa in equilibrio (la pressione infatti non cambia se la

temperatura di lavoro resta costante) dinamico con quella liquida, come mostrato in fig. 40.

Il nostro intento è quello di cercare una relazione in grado di descrivere questo equilibrio e per questo scopo analizzeremo separatamente le due fasi.

### **Fase liquida**

Per quanto riguarda la fase liquida, come abbiamo già visto (par. 1.2.1), per un gas, essendo una fase caotica, esiste una funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann (di tipo gaussiana perché valgono le leggi del caso) delle energie cinetiche  $f(E_c)$  che dipende dalla

temperatura del liquido.

Quindi la frazione di molecole che hanno un'energia eguale o superiore al valore minimo, indicato con  $E_a$ , necessario per passare nella fase vapore è (indichiamo l'energia cinetica con  $E$ ):

$$A = \int_{E_a}^{\infty} f(E) dE = \frac{N}{N_{tot}} = e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

(68)

dove  $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  è la costante di Boltzmann,  $N_{tot}$  è il numero totale di molecole e  $N$  è il numero di molecole

con energia eguale o superiore a  $E_a$  (in  $J$  per molecola).

Se volessimo esprimere  $E_a$  in  $J/mol$  dobbiamo scrivere:

$$\frac{N}{N_{tot}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(69)

infatti, come abbiamo già visto,  $k=R/N_A$

dove  $N_A$  è il numero di Avogadro.

In seguito l'energia  $E_a$  sarà indicata semplicemente con  $E$ .

La velocità con la quale le molecole passano dalla fase liquida a quella vapore (velocità di evaporazione,  $V_{evap}$ ) è direttamente proporzionale (con una costante  $k_1$ ) proprio alla frazione di molecole che hanno abbastanza energia ( $E$ ) per essere coinvolte in questo passaggio:

$$V_{evap} = k_1 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

## Fase vapore

La fase vapore ha un valore di pressione,  $P$ , che dipende dalla temperatura di lavoro. Infatti maggiore è tale temperatura maggiore è il numero di molecole in fase gas (e quindi il numero di urti contro le pareti del recipiente). Siccome la pressione del vapore è abbastanza piccola (minore della pressione di lavoro che è  $1 \text{ atm}$ , infatti il liquido non sta bollendo) possiamo trattare il vapore come un gas ideale e pertanto le interazioni elettrostatiche tra le molecole in questa fase sono trascurabili.

Inoltre le molecole in fase vapore che si trovano in prossimità dell'interfaccia tra le due fasi possono, se non hanno abbastanza energia cinetica per vincere le interazioni attrattive esercitate dalla fase liquida, ritornare nella fase liquida. Pertanto, oltre all'evaporazione di una frazione del liquido abbiamo anche la condensazione di una frazione del vapore.

La velocità di condensazione ( $V_{cond}$ ) è proporzionale alla concentrazione del vapore ( $[vap]$ )

$$[vap] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

(71)

dove  $n$  è il numero di moli nella fase vapore e  $V$  è il volume a disposizione della fase vapore (volume del recipiente meno quello del liquido).

Quindi:

$$P = RT[vap]$$

(72)

Pertanto:

$$V_{cond} = k_2 \cdot [vap]$$

(73)

Dopo un certo tempo la pressione del vapore non cambia perché ci troviamo di fronte ad un equilibrio:

L'evaporazione di una frazione del liquido e la condensazione di una

frazione del vapore sono due fenomeni che avvengono contemporaneamente e con la stessa velocità, perciò le due fasi costituiscono un equilibrio dinamico: si ha un continuo passaggio di molecole da una fase all'altra ed il volume delle due fasi resta quindi costante.

La temperatura del sistema bifasico è la stessa.

Siccome all'equilibrio  $V_{evap} = V_{cond}$ , per le espressioni (70) e (73):

$$k_1 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = k_2 \cdot [vap]$$

(74)

Pertanto:

$$[vap] = cost. \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

(75)

dove  $cost. = k_1/k_2$

e per la (72):

$$P = k \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

(76)

dove  $k = RT \cdot \text{cost.}$  ed è costante. Il termine  $E$  viene indicato con  $\Delta H_{ev}$  (o in un modo simile) e prende il nome di **entalpia di evaporazione**.

**Entalpia di evaporazione**  
 **$(\Delta H_{ev})$**

**Energia necessaria per portare, a determinati valori di pressione e temperatura, una mole di liquido allo stato gassoso.**

A  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1\text{ atm}$  l'entalpia di evaporazione per l'acqua è  $44\text{ KJ/mol}$ .

Analogamente:

## **Entalpia di condensazione**

**Energia necessaria liberata, a determinati valori di pressione e temperatura, da una mole di gas quando passa nella fase liquida.**

Essendo la condensazione il processo opposto dell'evaporazione, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1\text{ atm}$  una mole di vapore acqueo libera  $44\text{ KJ}$  durante la condensazione stessa.

In generale:

**Per un equilibrio  
liquido  $\rightleftharpoons$  vapore  
costituito da una sola specie chimica  
vale la**

**Equazione di Clausius-  
Clapeyron**

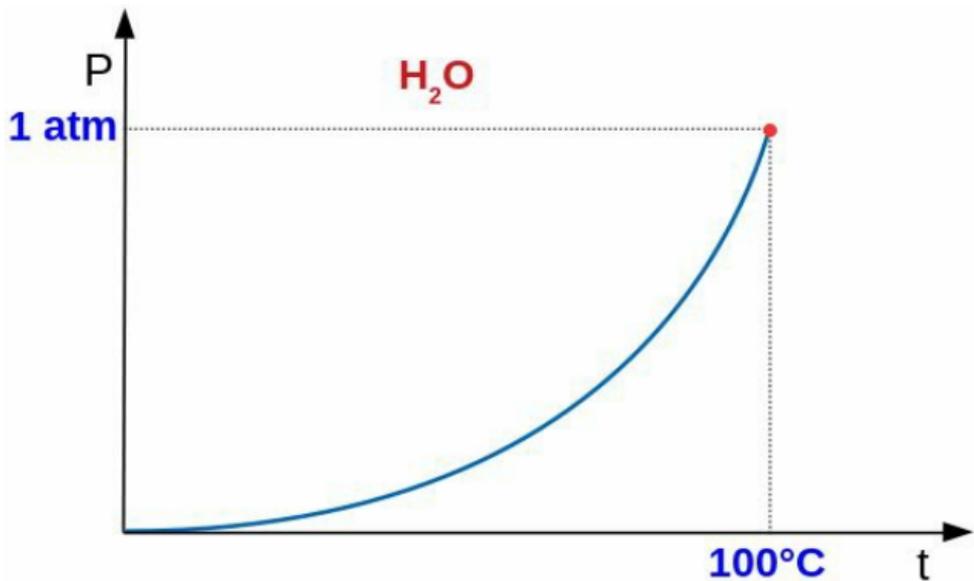
$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{RT}}$$

(77)

$P$  = pressione del vapore [ $Pa$ ].

$T$  = temperatura del sistema [ $K$ ].

$\Delta H_{ev}$  = entalpia di evaporazione [ $J/mol$ ].



**Fig. 41- Pressione di lavoro: 1 atm.**

Per conoscere la pendenza della curva per un generico valore di temperatura dobbiamo calcolare il rapporto  $dP/dT$ .

Dalla (77):

$$\frac{dP}{dT} = k \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2} e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{RT}}$$

(78)

cioè:

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2}$$

(79)

Quindi la pendenza della curva dipende dall'entalpia di evaporazione e dalla pressione corrispondente alla temperatura per la quale si sta calcolando la pendenza stessa.

### **1.3.4 Ebollizione**

**Se un liquido bolle significa che la pressione del vapore, in equilibrio con il liquido, è uguale a quella esterna.**

L'ebollizione rappresenta un equilibrio (liquido $\rightleftharpoons$ vapore) che coinvolge una sola sostanza, possiamo pertanto applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{RT_{eb}}}$$

(80)

dove  $T_{eb}$  è la temperatura di ebollizione del liquido alla pressione del vapore  $P$  che, come appena detto, è uguale a quella di lavoro.

Per la relazione (80) la temperatura di ebollizione dipende dalla pressione di lavoro, pertanto è necessario riferire tale temperatura ad uno specifico valore

di pressione:

**La temperatura di ebollizione di un liquido è riferita alla pressione esterna di  $1 \text{ atm}$ .**

Nella (80) per  $P = 101625 \text{ Pa}$  (cioè  $1 \text{ atm}$ ) si ottiene  $T_{eb} = 373 \text{ K}$ , ovvero  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sempre in base alla (80), la temperatura di ebollizione aumenta con la pressione esterna, infatti una maggiore pressione esterna significa un minor

numero di molecole che hanno un valore di energia sufficiente per passare nella fase vapore.

Quindi, ad esempio, la temperatura di ebollizione dell'acqua è  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  perché l'acqua bolle a questo valore di temperatura quando si lavora con una pressione esterna di  $1\text{ atm}$ .

Chiaramente anche l'entalpia di evaporazione  $\Delta H_{ev}$  va riferita ad un valore di pressione perché, a parità di temperatura di lavoro, l'energia minima necessaria per passare dalla fase liquida a quella vapore dipende dalla pressione: maggiore è quest'ultima maggiore è  $\Delta H_{ev}$ . Tale entalpia, come vedremo, è

riferita alla pressione di  $1 \text{ atm}$ .

Per un determinato liquido (quindi  $\Delta H_{ev}$  è costante), maggiore è la temperatura del sistema maggiore è la pressione del vapore. Infatti, come per i gas, per una maggiore temperatura di lavoro la funzione  $f(E_c)$  si allunga (vedi *par. 1.2.1*) e ciò implica un maggior numero di particelle che dalla fase liquida passano nella fase vapore (*e più particelle significa più urti contro le pareti del recipiente e quindi più pressione, la solita storia*).

Inoltre nell'equazione di Clausius-Clapeyron, per la convenzione dei segni, l'entalpia di evaporazione  $\Delta H_{ev}$  ha segno

positivo (le molecole di liquido devono assorbire calore per passare nella fase gassosa) e pertanto, a parità di temperatura  $T$  e pressione di lavoro  $P$ , maggiore è questa entalpia minore è la pressione del vapore. Infatti, come per i gas, in base alla funzione di distribuzione delle energie cinetiche  $f(E_c)$ , maggiore è il valore di  $\Delta H_{ev}$  minore è la frazione di particelle con energia minima  $\Delta H_{ev}$  che passeranno nella fase vapore.

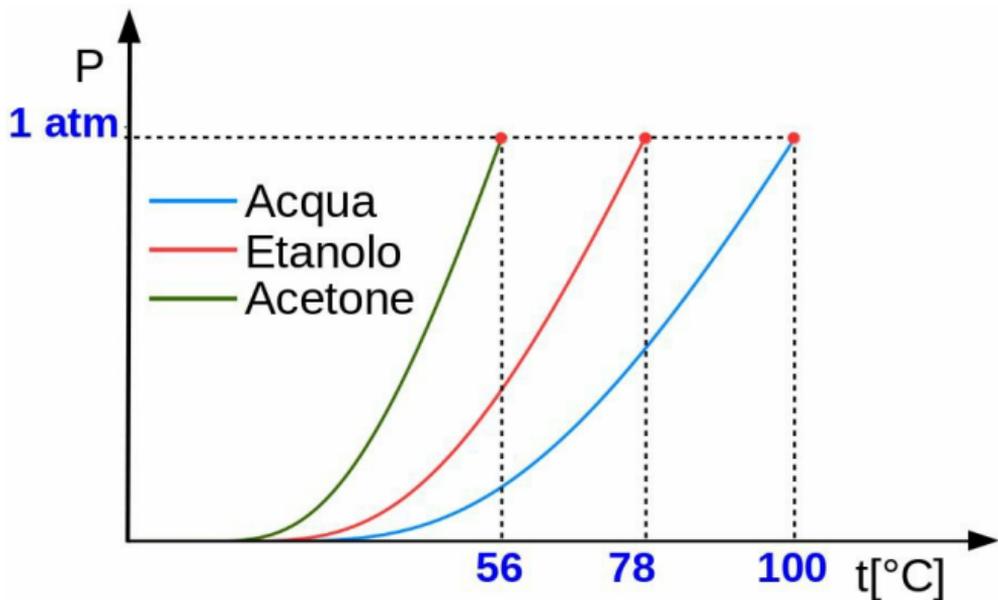
Ancora, maggiore è  $\Delta H_{ev}$  maggiore sarà la temperatura di ebollizione: in base a quanto appena detto, aumenta infatti la temperatura richiesta per aumentare il numero di particelle in fase gas in modo da avere una pressione che eguagli

quella esterna. Ad esempio, l'acqua, l'etanolo e l'acetone hanno diversi valori di entalpia di evaporazione e quindi diversi valori di temperatura di ebollizione:

	<b>Acqua</b>	<b>Etanolo</b>	<b>Acetone</b>
<b><math>\Delta H_{ev}</math> [KJ/mol]</b>	<b>40,7</b>	<b>38,6</b>	<b>31,3</b>
<b><math>T_{eb}</math> [°C]</b>	<b>100</b>	<b>78</b>	<b>56</b>

**Tab. 4**





**Fig. 42**

## 1.3.5 Sublimazione

La sublimazione è il passaggio di una sostanza dalla fase solida a quella

vapore.

Questo fenomeno avviene con assorbimento di calore quindi la reazione è endotermica e l'entalpia di sublimazione  $\Delta H_{sub}$  è positiva.

L'equazione di Clausius-Clapeyron diventa:

$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{sub}}{RT_{sub}}}$$

(81)

dove  $P$  e  $T_{sub}$  sono la pressione del

vapore (uguale a quella esterna) e la temperatura di sublimazione rispettivamente.

Analogamente a quanto visto per l'evaporazione (vedi l'espressione (79)) la pendenza della curva relativa all'equazione (81) è:

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2}$$

(82)

e siccome  $\Delta H_{sub} > \Delta H_{ev}$  (come vedremo in futuro quando sarà trattata l'entropia, maggiore è la variazione di volume relativa al passaggio di fase maggiore è il  $\Delta H$ ) la pendenza della curva relativa alla sublimazione è maggiore di quella relativa all'evaporazione.

## 1.3.6 Fusione

La fusione è il passaggio di una sostanza dalla fase solida a quella liquida.

Questo fenomeno avviene con assorbimento di calore quindi la reazione è endotermica e l'entalpia di

fusione  $\Delta H_{fus}$  è positiva.

L'equazione di Clausius-Clapeyron diventa:

$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{fus}}{RT_{fus}}}$$

(83)

dove  $P$  e  $T_{fus}$  sono la pressione esterna (non quella del vapore, che non c'è) e la temperatura di fusione rispettivamente.

Si dimostra che la pendenza della curva relativa alla precedente espressione è:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus} \Delta V}$$

(84)

dove  $\Delta V$  è la differenza tra il volume del liquido e quello del solido.

Siccome  $\Delta V$  è negativo e non risente della pressione esterna (liquidi e solidi

sono incompressibili) e  $\Delta H_{fus}$  è positivo l'equazione precedente è quella di una retta con pendenza negativa (SOLO PER L'ACQUA).

Dall'espressione (83) notiamo che maggiore è la pressione di lavoro minore è la temperatura di fusione (bisogna cioè raffreddare maggiormente). Infatti la pressione esterna ostacola la formazione del reticolo cristallino presente nella fase solida.

**L'equazione di Clausius-Clapeyron**

**vale per qualsiasi equilibrio bifasico  
costituito da una sola specie chimica.**

**Ciò vale anche per transizioni da  
una fase cristallina ad un'altra.**

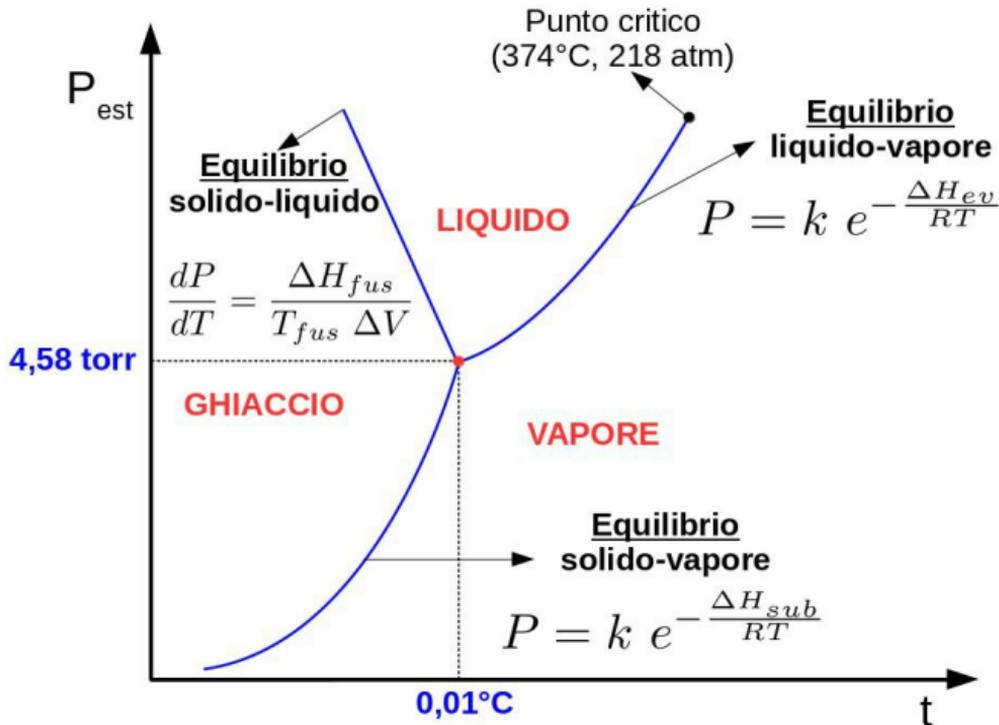
# 1.4 Diagramma di stato dell'acqua

Abbiamo visto che l'equazione di Clausius-Clapeyron descrive un equilibrio bifasico costituito dalla stessa specie chimica.

In base alle equazioni di Clausius-Clapeyron per l'ebollizione (espressione (80)), per la sublimazione (relazione (81)) e per la fusione (espressione (83)) possiamo riportare su uno stesso piano  $P_{est}-T$  (la pressione non può che essere quella esterna, cioè di lavoro, perché

**nell'equilibrio solido-liquido non è presente la fase gassosa)** i tre diagrammi corrispondenti ottenendo il diagramma di stato della sostanza considerata.

Per l'acqua otteniamo il seguente diagramma di stato:



**Fig. 43**

Consideriamo i tre equilibri separatamente.

**Equilibrio liquido-vapore**

Tale equilibrio è descritto dalla curva rossa in fig. 44:

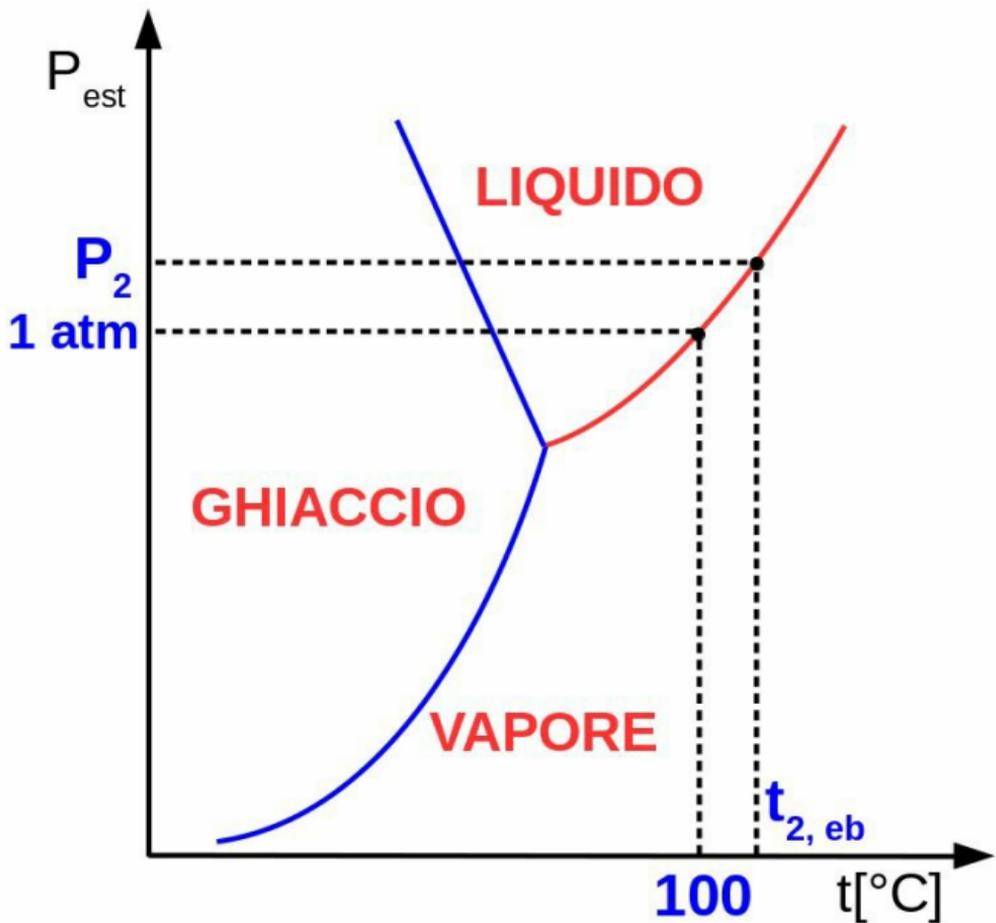


Fig. 44

Ogni punto di questa curva rappresenta un equilibrio liquido-vapore

dove la pressione del vapore (uguale a quella esterna) è data dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{RT_{eb}}}$$

(80)

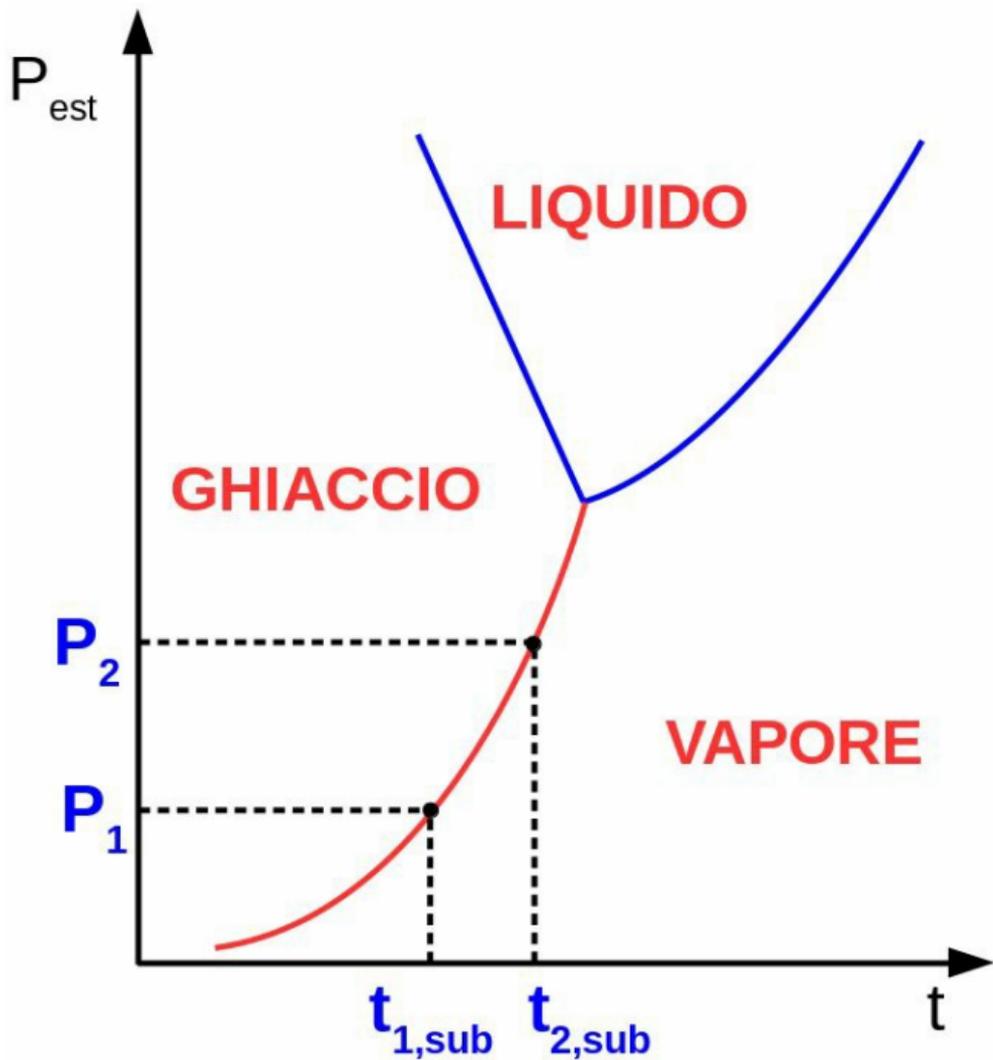
**Siccome l'eguaglianza  $P_{est}=P_{vap}$  si verifica durante l'ebollizione di un liquido, questi punti rappresentano stati termodinamici nei quali c'è l'ebollizione del liquido.**

Infatti, ad esempio, alla temperatura di  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  corrisponde una pressione esterna di  $1\text{ atm}$ . Se questa temperatura viene diminuita mantenendo costante la pressione di  $1\text{ atm}$  possiamo notare (fig. 44) che la fase stabile dell'acqua è quella liquida. Se invece la temperatura viene aumentata la fase stabile è quella gassosa.

Come mostrato in fig. 44 ad una pressione esterna maggiore ( $P_2$ ) corrisponde una temperatura di ebollizione maggiore ( $t_{2,eb}$ ) perché aumenta l'energia minima richiesta per il passaggio delle molecole nella fase gassosa.

## **Equilibrio solido-vapore**

Tale equilibrio è descritto dalla curva rossa in fig. 45:



**Fig. 45**

Ogni punto di questa curva rappresenta un equilibrio solido-vapore (sublimazione) dove la pressione del vapore è data dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{sub}}{RT_{sub}}}$$

(81)

**Siccome l'eguaglianza  $P_{est}=P_{vap}$  si verifica durante la sublimazione di un solido, questi punti rappresentano stati termodinamici nei quali c'è la**

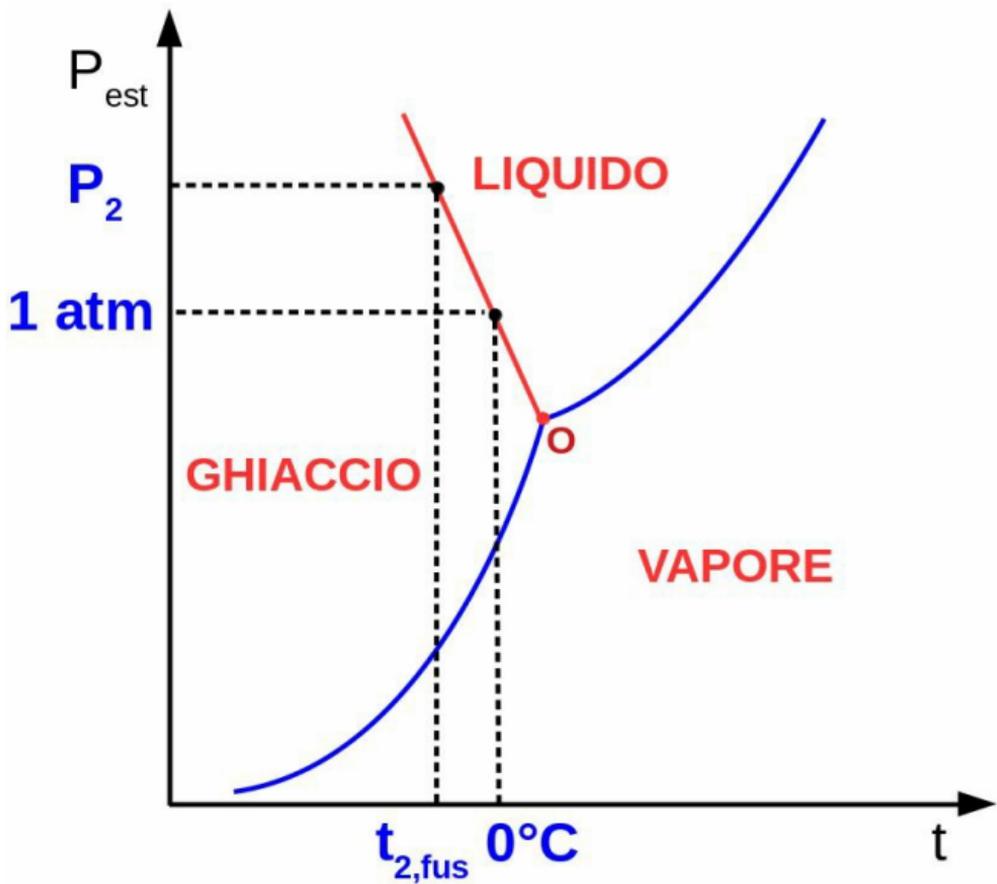
## **sublimazione di un solido.**

Ad esempio, alla temperatura di  $t_{1,sub}$  corrisponde una pressione esterna  $P_1$ . Se questa temperatura viene diminuita mantenendo costante la pressione  $P_1$  possiamo notare (fig. 45) che la fase stabile dell'acqua è quella solida. Se invece la temperatura viene aumentata la fase stabile è quella gassosa.

Come mostrato in fig. 45 ad una pressione esterna maggiore ( $P_2$ ) corrisponde una temperatura di sublimazione maggiore ( $t_{2,sub}$ ), perché aumenta l'energia minima richiesta per il passaggio delle molecole nella fase gassosa.

## **Equilibrio solido-liquido**

Tale equilibrio è descritto dalla retta rossa in fig. 46:



**Fig. 46**

Ogni punto di questa curva rappresenta un equilibrio solido-liquido

(fusione) dove la pressione di lavoro compare nell'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$P = k e^{-\frac{\Delta H_{fus}}{RT_{fus}}}$$

(83)

Alla pressione di  $1 \text{ atm}$  corrisponde, infatti, una temperatura di fusione di  $0^\circ\text{C}$ . Se questa temperatura viene diminuita mantenendo costante la pressione di  $1 \text{ atm}$  possiamo notare (fig. 46) che la fase stabile dell'acqua è

quella solida. Se invece la temperatura viene aumentata la fase stabile è quella liquida.

Come mostrato in fig. 46 ad una pressione esterna maggiore ( $P_2$ ) corrisponde una temperatura di fusione minore ( $t_{2,fus}$ ) perché la pressione esterna ostacola la formazione del reticolo cristallino presente nella fase solida.

**Il punto  $O$ , che rappresenta lo stato termodinamico in cui coesistono le tre fasi liquida, solida e gassosa, è**

## denominato **punto triplo**.

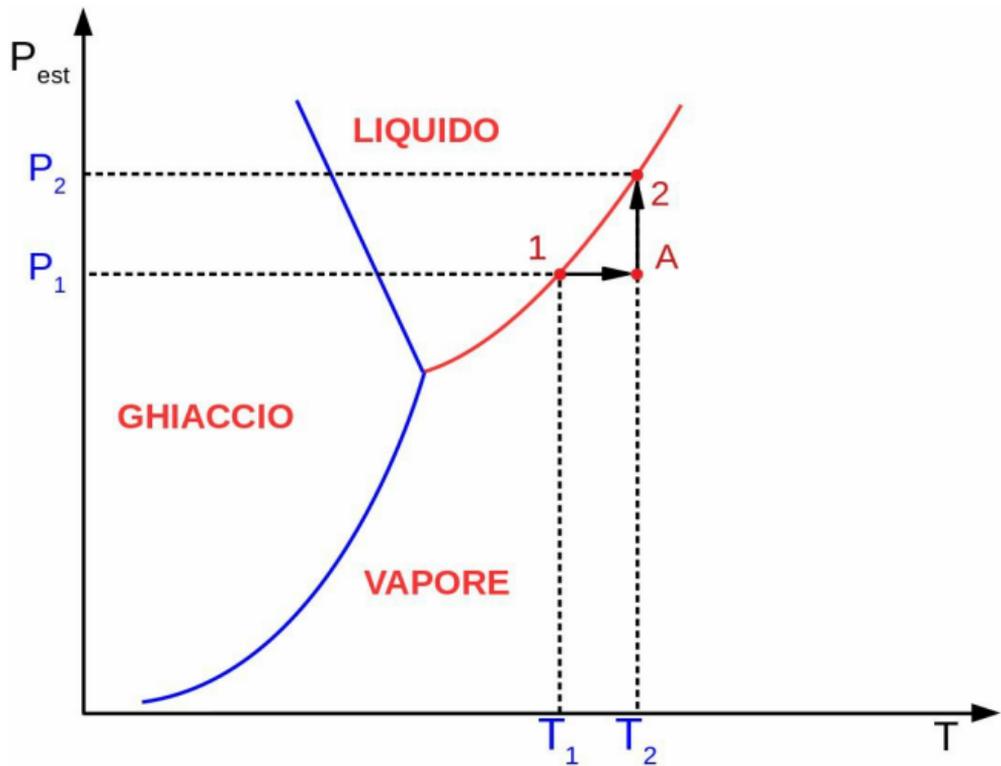
**Nel caso dell'acqua il punto triplo è ottenuto alla pressione di  $4,58 \text{ torr}$  e alla temperatura di  $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

In conclusione:

- le tre linee rappresentano un equilibrio bifasico;
- le tre aree rappresentano un sistema monofasico;
- il punto triplo rappresenta un equilibrio trifasico.

# 1.5 Principio di Le Châtelier

Consideriamo il diagramma di stato dell'acqua in fig. 47. Il sistema è all'interno di un contenitore con volume fisso.



**Fig. 47**

Nel punto  $1$  abbiamo un equilibrio liquido-vapore ed il liquido è all'ebollizione. Il sistema si trova alla pressione  $P_1$  ed alla temperatura  $T_1$ .

Aumentiamo leggermente la temperatura, a pressione costante, fino al valore  $T_2$  (i diagrammi delle fig. 47, 48 e 49 non sono in scala). Il nuovo stato termodinamico è rappresentato dal punto  $A$  ed è costituito dalla sola fase vapore. Siccome tutte le molecole si trovano in questa fase la pressione del vapore aumenta leggermente fino al valore  $P_2$ , cioè quando si instaura nuovamente l'equilibrio bifasico descritto dal punto 2 perché una parte delle molecole della fase gassosa "passa" (si tratta sempre di un **equilibrio dinamico**) nella fase liquida e la pressione non può più aumentare.

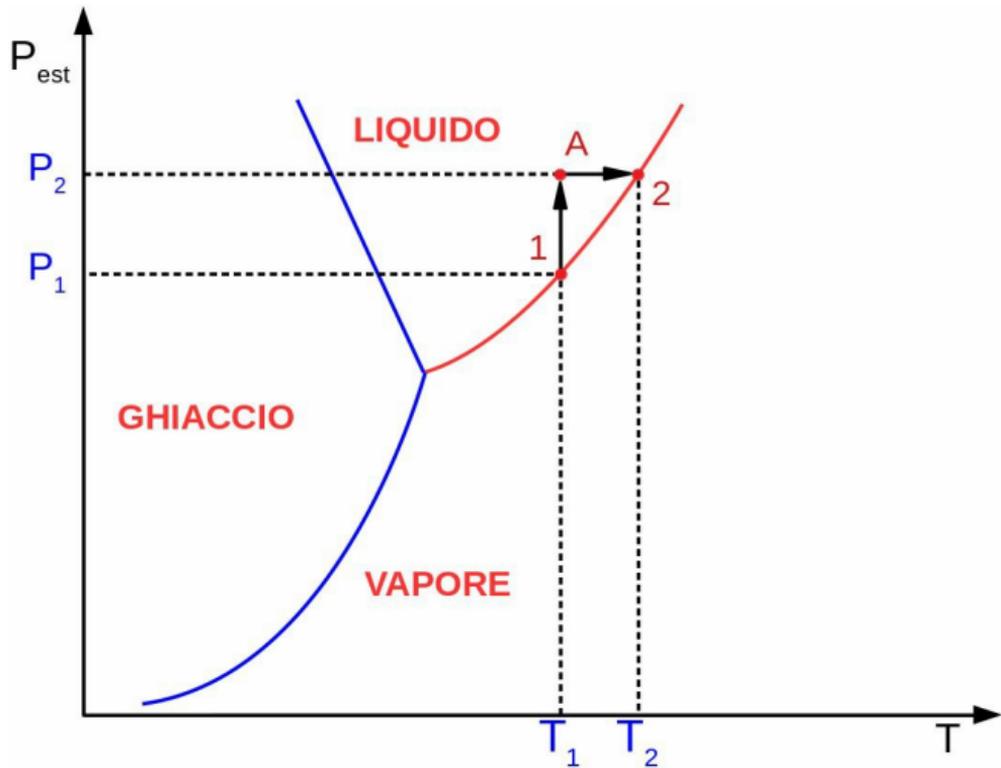
Ricapitolando: il nostro sistema era

all'equilibrio (punto  $I$ ), abbiamo aumentato leggermente la temperatura (punto  $A$ ) ed il sistema ha ripristinato automaticamente l'equilibrio bifasico liquido-vapore.

Se invece la temperatura fosse stata inizialmente diminuita (siamo nella regione del liquido) la pressione del sistema avrebbe anch'essa iniziato a diminuire per l'aumento del volume della fase liquida a spese della fase vapore; ciò fino a ripristinare l'equilibrio, ovvero fino a quando alcune molecole non sarebbero "passate" nuovamente nella fase vapore. Il sistema sarebbe quindi tornato

autonomamente all'equilibrio.

Supponiamo che il sistema sia all'interno di un contenitore con volume variabile, munito cioè di pistone mobile per poter variare la pressione esterna, e che si trovi nel punto iniziale  $I$ . Aumentiamo leggermente la pressione a temperatura costante.



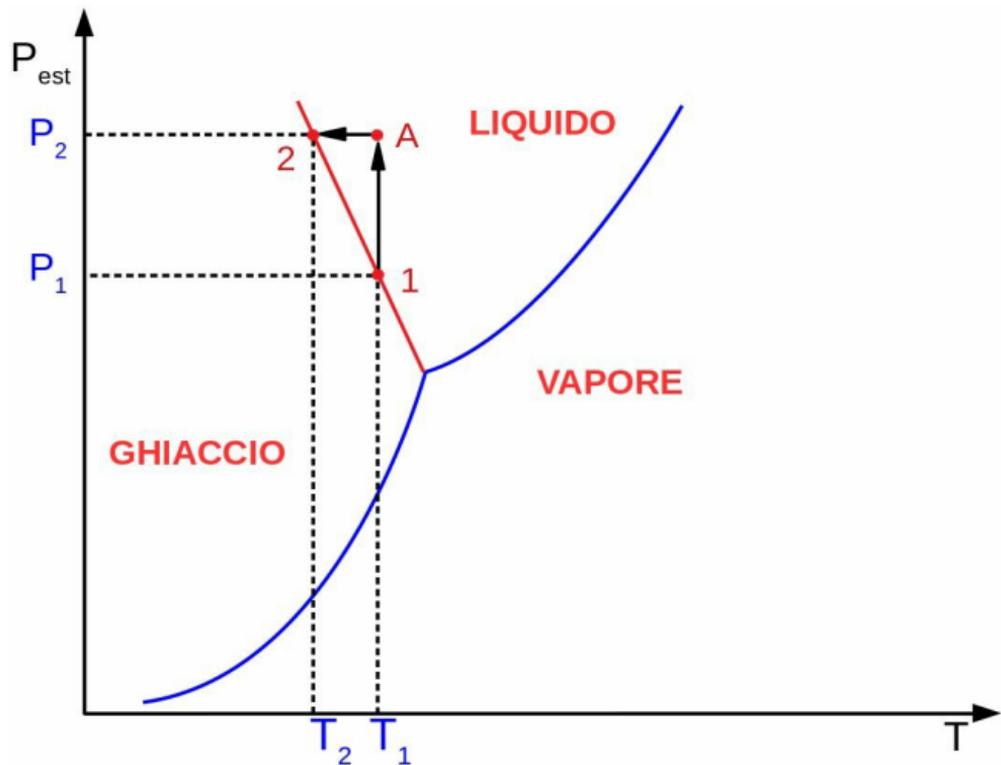
**Fig. 48**

Nel sistema adesso è presente solo la fase liquida (punto  $A$ ) perché le particelle della fase vapore sono passate tutte nella fase sottostante. Per fare ciò

le particelle cedono energia cinetica sotto forma di calore ed incrementano quindi la temperatura del sistema fino a quando non si ristabilisce l'equilibrio (temperatura costante). Il sistema è ora rappresentato dal punto 2.

Come nei casi precedenti, il sistema è tornato nuovamente all'equilibrio in maniera automatica.

Consideriamo adesso la fig. 49 (il contenitore è sempre munito di pistone mobile).



**Fig. 49**

Nel punto  $1$  abbiamo un equilibrio solido-liquido ed il sistema si trova alla pressione  $P_1$  ed alla temperatura  $T_1$ .

Aumentiamo leggermente la pressione, a

temperatura costante, fino al valore  $P_2$ .

Il nuovo stato termodinamico è rappresentato dal punto  $A$  ed è costituito dalla sola fase liquida.

Il passaggio alla fase liquida assorbe calore dal sistema e quindi la temperatura diminuisce fino quando si instaura nuovamente l'equilibrio bifasico descritto dal punto 2 perché una parte delle molecole della fase liquida "passano" nella fase solida e la temperatura non può più diminuire.

Ancora una volta il sistema inizialmente era all'equilibrio, abbiamo variato leggermente un parametro termodinamico (la pressione esterna) ed il sistema è automaticamente tornato ad una situazione di equilibrio.

Se invece la pressione esterna fosse stata inizialmente diminuita (siamo nella regione del solido) la temperatura del sistema avrebbe iniziato ad aumentare (la solidificazione è esotermica) per l'incremento del volume della fase solida a spese della fase liquida; ciò fino a ripristinare l'equilibrio, ovvero fino a quando il calore rilasciato al sistema dalle molecole "passate" nella fase solida non porta nuovamente alla generazione della fase liquida (si ritorna sulla linea rossa).

Gli esempi appena citati sono sufficienti per affermare il principio di Le Châtelier:

# Principio di Le Châtelier

**Se un sistema all'equilibrio viene perturbato (variazione di una variabile termodinamica), esso reagirà cambiando altre variabili termodinamiche per cercare di annullare la perturbazione ripristinando quindi l'equilibrio.**

Se la perturbazione è molto importante il sistema perde per sempre la condizione di equilibrio. Ad esempio

se una certa quantità di acqua, inizialmente alla pressione di  $1 \text{ atm}$  ed alla temperatura di  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , viene portata a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  il sistema non può ripristinare automaticamente l'equilibrio.

# 1.6 Soluzione non elettrolitica

## Soluzione

**La soluzione è una fase omogenea composta da un solvente (parte maggioritaria) e da almeno un soluto disciolto nel solvente stesso.**

**Il solvente ha lo stesso stato di aggregazione della soluzione.**

# **Molarità**

**(*M*)**

**Moli di soluto disciolte in un litro di soluzione.**

**Se il soluto presente in soluzione non si dissocia in ioni la soluzione corrispondente è una soluzione non**

## elettrolitica (o di non elettroliti).

La soluzione può essere:

- **liquida** (un solido covalente, ad esempio glucosio, o ionico- un sale- o un liquido disciolto nel solvente),
- **solida** (ad esempio una miscela formata da  $Mg_2SiO_4$  e  $Fe_2SiO_4$ ),
- **gassosa** (ad esempio una miscela formata da azoto e ossigeno).

### 1.6.1 Legge di Raoult per

# soluzioni di non elettroliti

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da una soluzione liquida, nella quale è disciolto un soluto non volatile e non elettrolita, in equilibrio (dinamico) con la fase vapore. Quest'ultima è quindi formata solo da particelle di solvente.

Vediamo cosa succede nelle due fasi:

- fase gassosa: come abbiamo già visto nel caso di un liquido puro, nella fase gas le molecole di solvente possono interagire con quelle della fase liquida e se una molecola in fase gas, che si trova nelle immediate vicinanze

dell'interfaccia liquido-gas, non ha abbastanza energia cinetica per superare le interazioni elettrostatiche di natura attrattiva con la fase liquida, tale molecola passerà dalla fase gassosa a quella liquida.

- Fase liquida: qui invece ci sono molecole di solvente, all'interfaccia liquido-gas che, pur avendo abbastanza energia per vincere le interazioni attrattive con le altre molecole di solvente, non possono passare nella fase vapore perché ostacolate dalla presenza del soluto (**ingombro sterico**).

Pertanto possiamo affermare che:

La pressione di vapore di una soluzione che contiene almeno un soluto non volatile è minore di quella ottenuta con il solvente puro.

La differenza tra la pressione di vapore nel caso del solvente puro ( $P^0$ ) e quella nel caso della soluzione ( $P$ ) dipende dalla frazione molare del soluto ( $X$ )

$$\chi = \frac{n}{n + N}$$

(85)

dove  $n$  e  $N$  sono rispettivamente il numero di moli di soluto e quelle di solvente ( $n+N$  è quindi il numero totale di moli), secondo la legge di Raoult:

**Legge di Raoult**

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \chi$$

(86)

$P^0$  = pressione del solvente puro;  
 $P$  = pressione della soluzione;  
 $\chi$  = frazione molare del soluto.

Quindi:

Maggiore è la frazione molare del

soluta minore è la pressione di vapore  
della soluzione.

Alcune considerazioni:

- $0 < \chi < 1$ ;
- $P < P^0$ ;
- la frazione molare del solvente è:

$$\chi_{sol/v} = 1 - \chi$$

(87)

Combinando le relazioni (86) e (87)

possiamo scrivere la legge di Raoult anche in questo modo:

$$P = P^0 \chi_{sol/v}$$

(88)

## 1.6.2 Proprietà colligative

Nella legge di Raoult:

- non compaiono informazioni sul soluto (ad esempio la massa molecolare) e

- la pressione di vapore della soluzione dipende solo dal numero di moli di soluto disciolte in soluzione.

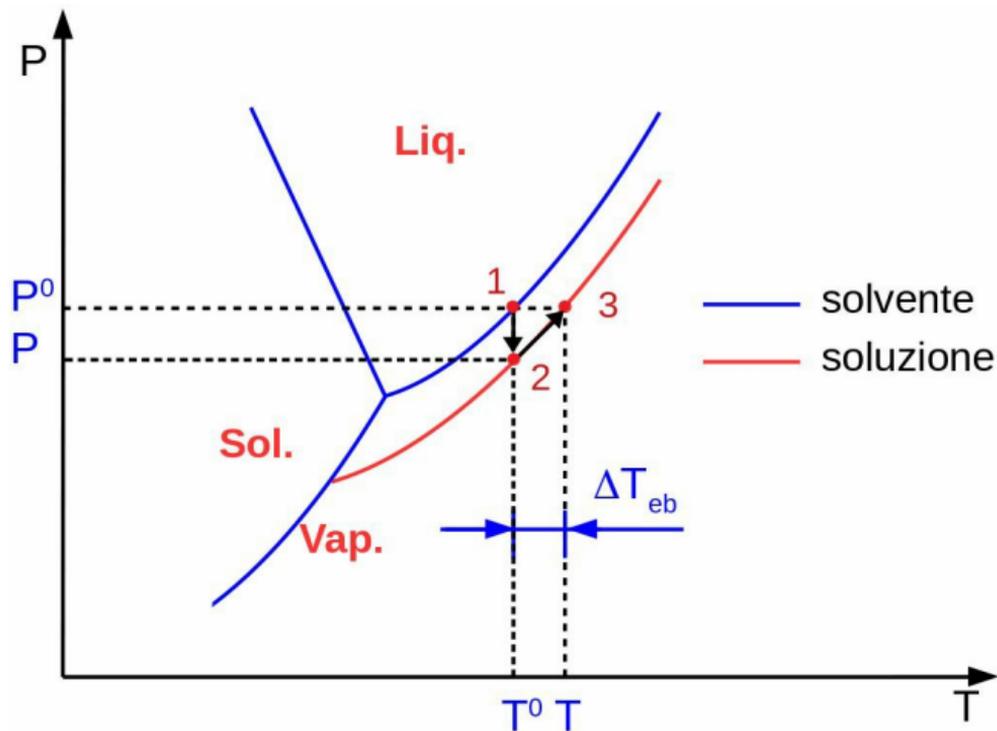
Per questo motivo l'abbassamento della pressione di vapore della soluzione rispetto al caso del solvente puro è una **proprietà colligativa** delle soluzioni, ovvero:

## **Proprietà colligativa**

**Proprietà della soluzione che dipende dal numero di moli di soluto disciolte e non dal tipo di soluto.**

### **1.6.2.1 Innalzamento ebullioscopico**

Riportiamo il diagramma di stato dell'acqua (linee blu) e la curva relativa all'equazione di Clausius-Clapeyron per l'equilibrio liquido-vapore (ebollizione) nel caso di una soluzione acquosa (linea rossa).



**Fig. 50**

Partiamo dal solvente puro il cui stato termodinamico è rappresentato dal punto 1 (pressione di vapore  $P^0$  uguale alla pressione di lavoro, condizione necessaria per avere l'ebollizione).

Se sciogliamo nel solvente un certo numero di moli  $n$  di un soluto non volatile e non elettrolita otteniamo una soluzione che ha una pressione di vapore  $P < P^0$  (punto 2). Siccome la temperatura è rimasta la stessa e la pressione è diminuita (adesso è minore della pressione di lavoro  $P^0$ ) il liquido non bolle più.

Affinché l'ebollizione venga ripristinata è necessario aumentare la temperatura del sistema ( $\Delta T_{eb}$ ) fino a quando la pressione di vapore della soluzione non raggiunge il valore della pressione di lavoro  $P^0$  (punto 3).

L'aumento della temperatura  $\Delta T_{eb}$  è pari alla differenza tra la temperatura di

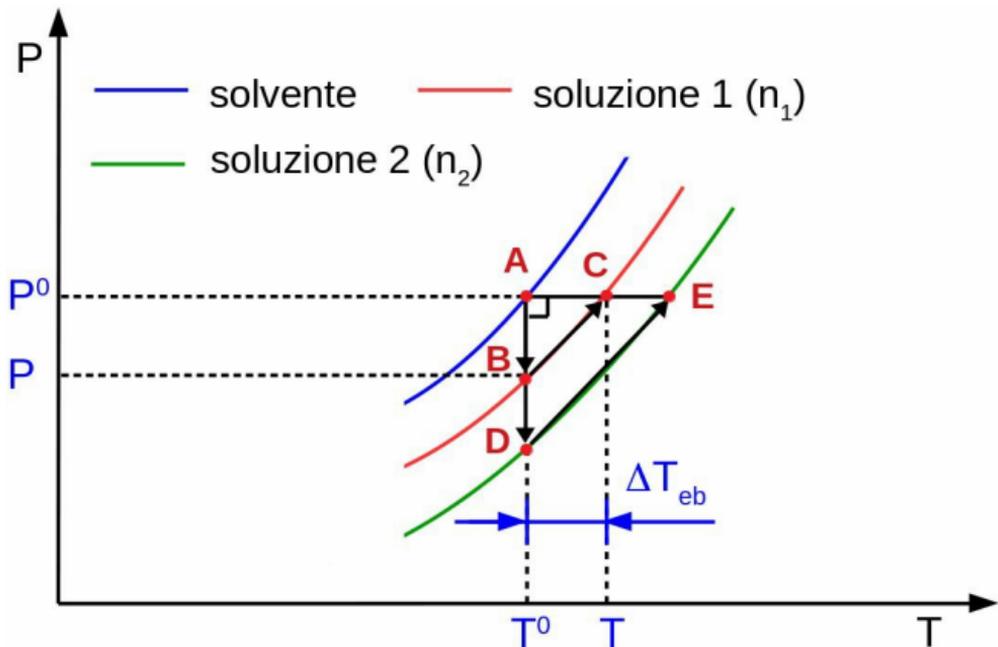
ebollizione della soluzione e quella del solvente puro ( $\Delta T_{eb} = T - T^0$ ) ed è denominato **innalzamento ebullioscopico**.

## **Innalzamento ebullioscopico**

**Differenza tra la temperatura di ebollizione della soluzione e la temperatura di ebollizione del solvente puro.**

Determiniamo la relazione che ci permette di calcolare l'innalzamento ebullioscopico di una soluzione avente una certa concentrazione.

Consideriamo la fig. 51, dove abbiamo le curve (determinate con l'equazione di Clausius-Clapeyron) relative all'equilibrio liquido-vapore (ebollizione) per il solvente puro (linea blu) e due soluzioni a diversa concentrazione  $n_1$  e  $n_2$  (linea rossa e linea verde rispettivamente) con  $n_2 > n_1$ .



**Fig. 51**

I triangoli  $ABC$  e  $ADE$  sono triangoli rettangoli con il vertice  $A$  in comune per cui possiamo scrivere:

$$\overline{AC} : \overline{AB} = \overline{AE} : \overline{AD}$$

e siccome i segmenti  $\overline{AC}$  e  $\overline{AE}$  sono rispettivamente l'innalzamento ebullioscopico delle soluzioni 1 e 2 mentre i segmenti  $\overline{AB}$  e  $\overline{AD}$  sono rispettivamente l'abbassamento della pressione di vapore per le soluzioni 1 e 2:

$$\frac{\Delta T_{eb}}{\Delta P} = \text{cost.}$$

(89)

ovvero:

$$\Delta T_{eb} = \text{cost.} \Delta P$$

(90)

Per la legge di Raoult:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \chi$$

(86)

cioè:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n}{n + N}$$

(91)

Per una soluzione diluita il numero di moli di soluto è trascurabile rispetto al numero di moli di solvente ( $n \ll N$ ), quindi:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n}{N}$$

(92)

cioè:

$$\Delta P = P^0 \frac{n}{N}$$

(93)

e per la (90):

$$\Delta T_{eb} = \text{cost.} \cdot P^0 \frac{n}{N}$$

(94)

dove il termine *cost.*  $P^0/N$  è una costante ( $k_e$ ) che dipende dal solvente.

Se ci riferiamo ad una soluzione preparata con  $l$  Kg di solvente allora  $n$  è il numero di moli di soluto presenti in  $l$  Kg di solvente, cioè la **molalità** della soluzione. Inoltre  $N$  è il numero di moli di solvente in  $l$  Kg di solvente (valore costante).

## **Molalità**

**Numero di moli di soluto presenti in un chilogrammo di solvente.**

Utilizzando il concetto di molalità possiamo riscrivere la (94) in questo modo:

$$\Delta T_{eb} = k_e m$$

(95)

**$k_e$ : costante ebullioscopica (dipende dal solvente utilizzato)  $[K \cdot Kg \cdot mol^{-1}]$ .**

Pertanto **l'innalzamento ebullioscopico**

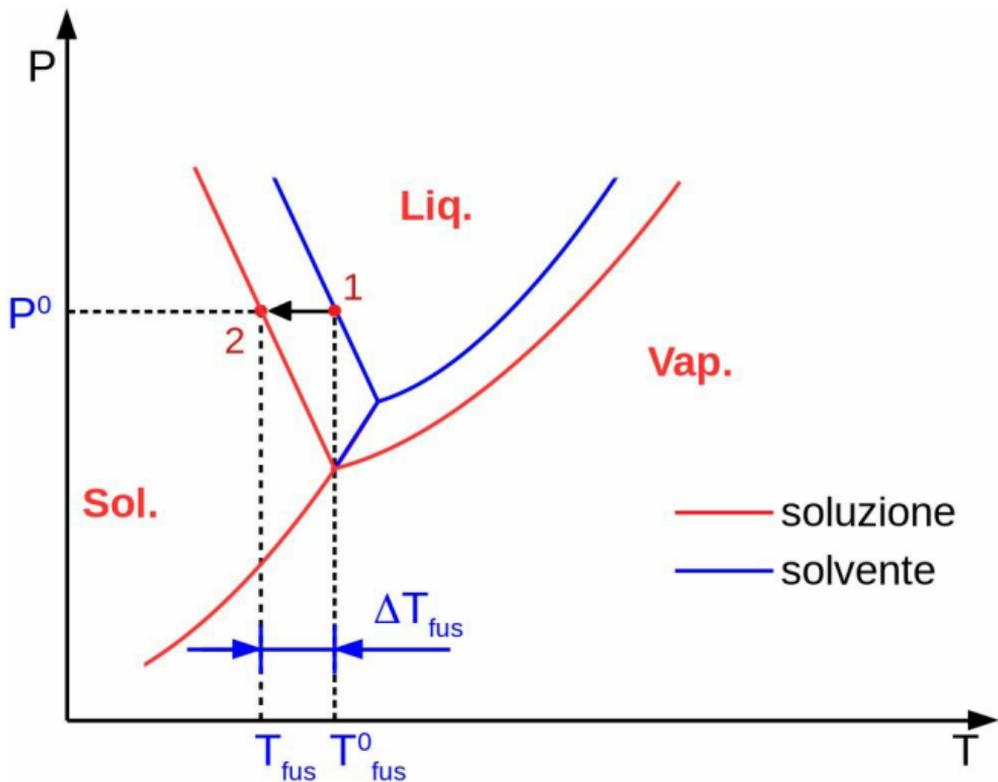
**è proporzionale alla molalità della soluzione tramite la costante ebullioscopica ( $k_e$ ), che dipende solo dal tipo di solvente.**

Anche nel caso dell'innalzamento ebullioscopico il valore di  $\Delta T_{eb}$  non dipende dal tipo di soluto impiegato e per questo motivo **l'innalzamento ebullioscopico è una proprietà colligativa delle soluzioni.**

### **1.6.2.2 Abbassamento crioscopico**

Consideriamo ancora il diagramma di stato dell'acqua (linee blu) e la curva relativa all'equazione di Clausius-

Clapeyron per l'equilibrio solido-liquido sempre nel caso di una soluzione acquosa (retta rossa).



**Fig. 52**

Partiamo dal solvente puro il cui stato termodinamico è rappresentato dal punto 1 (la temperatura è quella di fusione  $T^0_{fus}$  e la pressione di lavoro è  $P^0$ , la

pressione di vapore è nulla perché non c'è la fase vapore).

Se sciogliamo nel solvente un certo numero di moli  $n$  di un soluto non volatile e non elettrolita otteniamo una soluzione che non presenta una fase solida, abbiamo cioè la sola fase liquida (la soluzione). Ciò avviene perché le particelle di soluto disciolte ostacolano la formazione del reticolo cristallino e quindi della fase solida (per questo motivo il sale scioglie la neve).

Affinché l'equilibrio solido-liquido venga ripristinato è necessario diminuire la temperatura del sistema ( $\Delta T_{fus}$ ) fino a quando la temperatura della soluzione non raggiunge il valore  $T_{fus}$  (punto 2) alla quale ricompare la fase solida

(costituita da molecole di solvente) in equilibrio con la fase liquida.

La diminuzione di temperatura  $\Delta T_{fus}$  è pari alla differenza tra la temperatura di fusione del solvente puro e la temperatura di fusione della soluzione ed è denominato **abbassamento crioscopico** ( $\Delta T_c$ ):

$$\Delta T_c = T_{fus}^0 - T_{fus}$$

(96)

# **Abbassamento crioscopico**

**Differenza tra la temperatura di fusione del solvente puro e la temperatura di fusione della soluzione.**

Con un ragionamento analogo a quanto visto per l'innalzamento ebullioscopico:

$$\Delta T_c = k_c m$$

(97)

**$k_c$ : costante crioscopica (dipende dal solvente utilizzato)  $[K \cdot Kg \cdot mol^{-1}]$ .**

**Pertanto l'abbassamento crioscopico è proporzionale alla molalità della soluzione tramite la costante crioscopica ( $k_c$ ), che dipende solo dal tipo di solvente.**

Anche nel caso dell'abbassamento crioscopico il valore di  $\Delta T_c$  non

dipende dal tipo di soluto impiegato e per questo motivo l'abbassamento crioscopico è una **proprietà colligativa** delle soluzioni.

In tab. 5 sono riportati i valori di  $k_e$  e  $k_c$  per i solventi acqua e cloroformio:

<b>Solvente</b>	<b><math>k_c</math> [K·Kg·mol<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>k_e</math> [K·Kg·mol<sup>-1</sup>]</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>1,86</b>	<b>0,51</b>
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>4,67</b>	<b>3,76</b>

--	--	--

## Tab. 5

Per ogni sostanza la costante crioscopica è maggiore di quella ebullioscopica perché nel passaggio dalla fase solida a quella liquida il soluto ostacola il processo di formazione del reticolo cristallino, bisogna quindi diminuire ulteriormente la temperatura (rispetto al solvente puro) per avere la formazione dello stesso.

Invece nel passaggio dalla fase liquida a quella vapore le due fasi coinvolte sono entrambe disordinate.

Inoltre, per la (94), maggiore è la massa

molare del solvente minore è il valore di  $iN$  (moli di solvente in  $l$  Kg di solvente) e quindi, per la (95), maggiore sarà la costante ebullioscopica (ragionamento analogo per la costante crioscopica).

Partendo dalla relazione (97) possiamo ad esempio calcolare la massa molare ( $M$ ) di un soluto oppure la massa di soluto ( $m_s$ ) necessaria per avere un certo abbassamento crioscopico:

$$\Delta T_c = k_c \frac{m_s}{M}$$

(98)

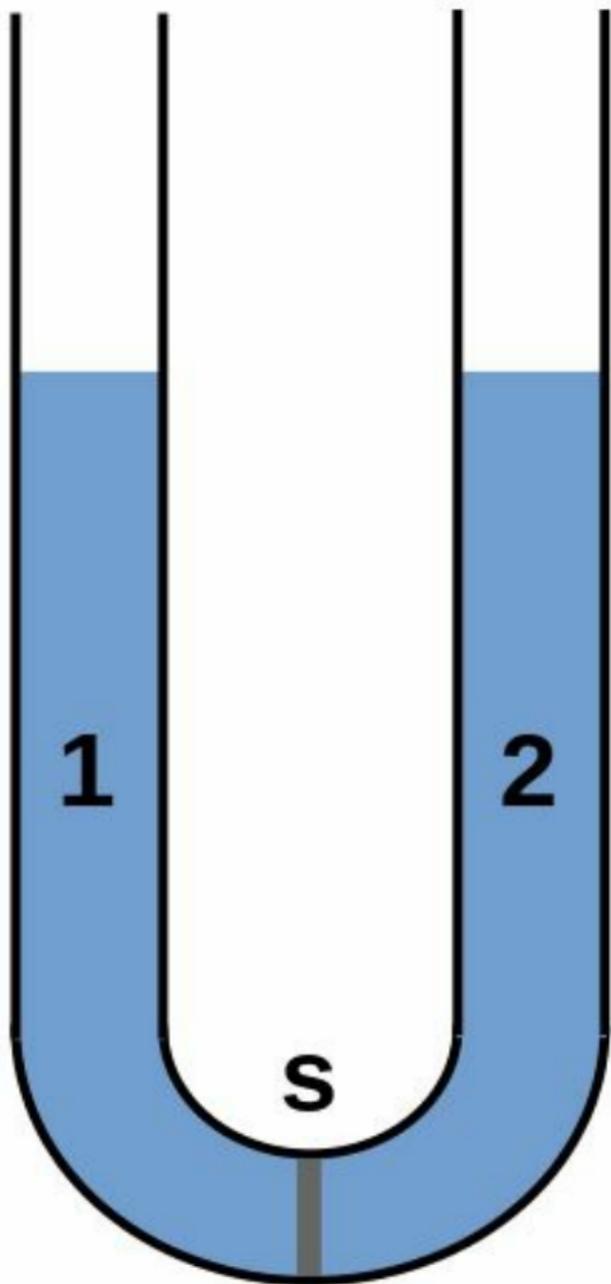
dove  $m_s$  è la massa di soluto presente in  $l$  Kg di solvente.

### 1.6.2.3 Pressione osmotica

In fig. 53 è rappresentato un tubo ad  $U$  avente nella parte centrale un setto poroso che, per ragioni dimensionali, può essere attraversato solo da molecole di solvente e non dalle particelle

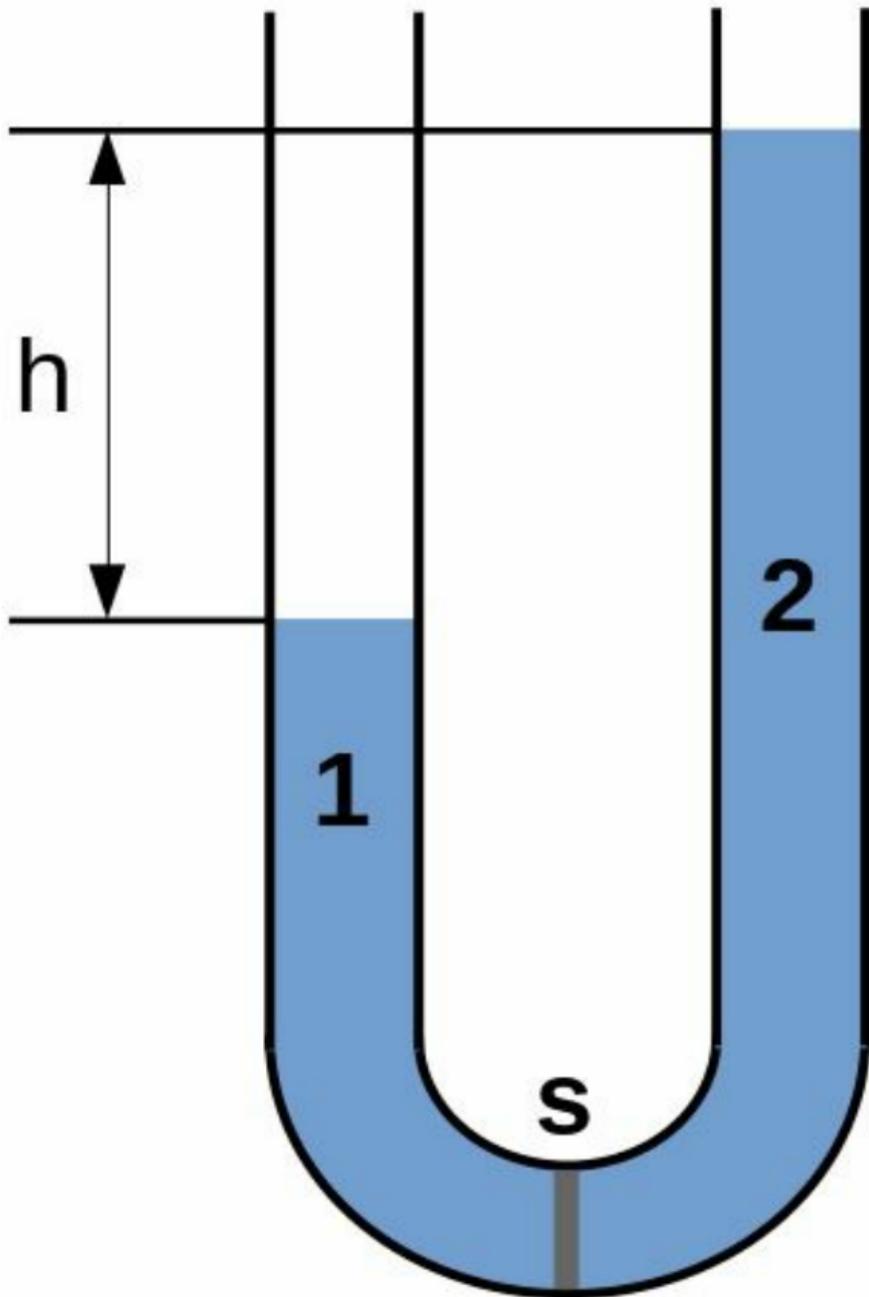
(molecole o ioni) di soluto.

Introduciamo del solvente puro nel ramo sinistro ed una soluzione a concentrazione  $c$ , preparata con lo stesso solvente, nel ramo destro in modo che l'altezza dei due liquidi sia la stessa.



## Fig. 53

Dopo un certo tempo l'altezza del livello della soluzione sarà maggiore dell'altezza del livello del solvente puro e si osserverà quindi un dislivello  $h$  che resta costante nel tempo:



## Fig. 54

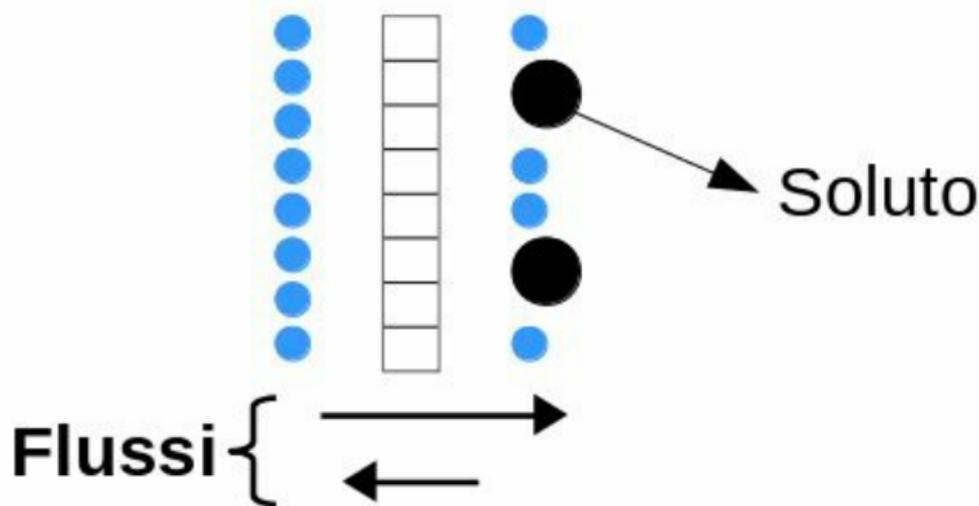
Per spiegare ciò consideriamo separatamente quello che avviene nei due rami.

Nel ramo sinistro le molecole di solvente attraversano senza ostacoli il setto poroso e possono quindi passare in quello destro.

Nel ramo destro all'interfaccia setto-soluzione alcune particelle di soluto impediscono ad alcune molecole di solvente di attraversare il setto poroso e, quindi, di raggiungere il ramo sinistro:

**Solvente**

**Soluzione**



**Fig. 55**

Quindi nel tempo le molecole di solvente che passano dal ramo sinistro (solvente) a quello destro (soluzione) sono maggiori di quelle che seguono il percorso contrario. Di conseguenza l'altezza del livello del liquido nel ramo

sinistro diminuisce ed aumenta quello nel ramo destro fino a quando non si raggiunge un equilibrio dinamico (ci sono continuamente molecole di solvente che attraversano il setto poroso in ambo i sensi) in cui il dislivello  $h$  rimane costante perché i due flussi all'interno del setto hanno raggiunto la stessa intensità (il ramo destro si è arricchito di molecole di solvente).

**In generale all'equilibrio si ha un passaggio netto di solvente**

- **dal solvente puro alla soluzione oppure**

- **dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata.**

Cerchiamo adesso una relazione che descriva questa situazione di equilibrio per una soluzione **diluita**.

Trattiamo la soluzione come se fosse un gas ideale: le particelle di soluto sono distribuite omogeneamente nel volume della soluzione e, siccome non possono attraversare il setto poroso, esercitano su quest'ultimo una certa pressione  $\pi$  (**pressione osmotica**) per la forza-peso esercitata dalla colonna di liquido presente nel ramo di destra. Questa pressione non esiste nel ramo sinistro perché le molecole di solvente possono attraversare senza ostacoli il setto

poroso.

Abbiamo visto che per i gas ideali:

- le particelle si distribuiscono omogeneamente nel volume del recipiente;
- in una miscela ciascun componente si comporta come se fosse da solo;
- vale la relazione  $PV=nRT$ .

Invece per le soluzioni ideali<sup>[5]</sup>:

- le particelle di soluto si distribuiscono omogeneamente nel volume della soluzione;

- in presenza di più soluti ciascuno di essi si comporta come se fosse da solo.

Dalle analogie tra gas e soluzioni ideali possiamo scrivere per queste ultime:

$$\pi V = nRT$$

(99)

dove  $n$  è il numero di moli presenti in soluzione.

Siccome il rapporto  $n/V$  è la

concentrazione della soluzione ( $c=n/V$ ):

## Pressione osmotica

$$\pi = CRT$$

(100)

$c$  = concentrazione della soluzione.

$T$  = temperatura della soluzione.

Dalla (100) deduciamo che la pressione osmotica di una soluzione diluita è numericamente uguale alla pressione che avrebbe il soluto se fosse allo stato gassoso.

Notiamo che maggiore è la temperatura della soluzione (maggiore energia cinetica delle particelle in generale) maggiore è la pressione osmotica.

Nel caso di soluzioni concentrate ( $c > 1M$ ) si osservano delle discrepanze tra i valori sperimentali di pressione osmotica e quelli previsti teoricamente con la (100), ad esempio per una soluzione di saccarosio a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

---

<b>c</b> <b>[mol/l]</b>	<b><math>\pi_{\text{teorico}}</math></b> <b>[atm]</b>	<b><math>\pi_{\text{sperimentale}}</math></b> <b>[atm]</b>
<b><math>1,50 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>0,034</b>	<b>0,034</b>
<b>2,19</b>	<b>49,09</b>	<b>134,7</b>

**Tab. 6**

Nella tabella precedente, alla concentrazione di  $2,19 M$  si nota una forte differenza tra la pressione osmotica teorica e quella sperimentale. Infatti, in una soluzione concentrata le particelle di soluto consumano più

particelle di solvente (solvatazione) e pertanto la soluzione è più concentrata di quanto previsto, quindi, per la (100), la pressione osmotica sperimentale è maggiore di quella teorica.

Anche nel caso della pressione osmotica il valore di  $\pi$  non dipende dal tipo di soluto impiegato e per questo motivo la pressione osmotica è una proprietà colligativa delle soluzioni.

**Le proprietà colligative delle soluzioni sono:**

- **innalzamento ebullioscopico;**

- **abbassamento crioscopico;**
- **pressione osmotica.**

---

[5] In una soluzione ideale le interazioni soluto-soluto, solvente-solvente e soluto-solvente sono identiche, quindi non c'è calore ceduto/assorbito dal sistema durante il processo di formazione della soluzione.

# 1.7 Soluzione elettrolitica

Nel precedente paragrafo abbiamo visto che le proprietà colligative delle soluzioni dipendono dal numero di particelle di soluto presenti.

Alcuni soluti (ad esempio i sali), disciolti in un solvente, possono dissociarsi in ioni.

**Elettrolita**

**Soluto che in soluzione si dissocia in ioni almeno parzialmente.**

Pertanto, nel caso di uno o più soluti elettroliti disciolti in soluzione, bisogna valutare l'effetto della dissociazione dei soluti stessi ai fini del calcolo della pressione osmotica, dell'innalzamento ebullioscopico e dell'abbassamento crioscopico. **La dissociazione, infatti, aumenta il numero di moli di soluto presenti in soluzione rispetto alle moli iniziali di soluto introdotte nel solvente.**

Quando un soluto si discioglie in un solvente possiamo distinguere tre casi possibili:

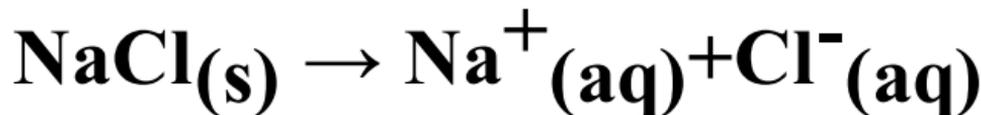
- il soluto non si dissocia in soluzione (es.: zuccheri, alcol). La soluzione corrispondente è denominata **soluzione di un non elettrolita (o non elettrolitica)**.
- Il soluto si dissocia totalmente in soluzione (es.:  $NaCl$  in acqua). La soluzione corrispondente è denominata **soluzione di un elettrolita forte**.
- Il soluto si dissocia parzialmente in soluzione (es.:  $CH_3COOH$ ,  $HF$  in acqua). La soluzione corrispondente è denominata

## **soluzione di un elettrolita debole.**

Nelle soluzioni di non elettroliti il numero di moli di soluto presenti in soluzione è uguale al numero di moli di soluto iniziali.

### **1.7.1 Soluzioni di elettroliti forti**

Consideriamo la reazione di dissociazione del cloruro di sodio in acqua:



Da una mole di  $NaCl$  si ottengono due moli di soluto ( $Na^+$  e  $Cl^-$ ).

In generale il numero di moli presenti in soluzione ( $N_{tot}$ ) è calcolabile con la relazione:

$$N_{tot} = zN_i$$

(101)

dove:

$N_{tot}$ : numero totale di moli di soluto

presenti in soluzione;

$z$ : numero di moli di soluto presenti in soluzione derivanti da una mole iniziale di soluto;

$N_i$ : numero di moli iniziali di soluto.

Nell'esempio precedente  $z=2$ .

**La pressione osmotica, l'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico di una soluzione di un elettrolita forte sono  $z$  volte maggiori di quelli che ci sarebbero in assenza di dissociazione da parte dell'elettrolita<sup>[6]</sup>.**

## 1.7.2 Soluzioni di elettroliti deboli

Siccome un elettrolita debole in soluzione si dissocia solo parzialmente bisogna definire il grado di dissociazione dell'elettrolita stesso:

**Grado di dissociazione**  
**( $\alpha$ )**

**Rapporto tra le moli di soluto che in soluzione si dissociano e le moli iniziali di soluto.**

$$0 < \alpha < 1$$

Pertanto, se indichiamo con  $N_i$  le moli iniziali di soluto, all'equilibrio ci saranno  $N_i(1-\alpha)$  moli di soluto rimaste indissociate e  $N_i Z \alpha$  moli di soluto che si sono dissociate:

	<b>Soluto indissociato in soluzione</b>	<b>Soluto dissociato in soluzione</b>
<b>Inizio</b>	$N_i$	<b>0</b>
<b>Fine</b>	$N_i(1-\alpha)$	$N_i z \alpha$

**Tab. 7**

Il numero totale di moli di soluto presenti in soluzione ( $N_{tot}$ ) è dato dalla somma tra le moli di soluto indissociate e quelle dissociate:  $N_{tot} = N_i(1-\alpha) + N_i z \alpha$ , cioè:

$$N_{tot} = N_i [1 + \alpha(z - 1)]$$

(102)

d o v e il termine  $1 + \alpha(z - 1)$  è il coefficiente di Vant'Hoff ( $i$ ):

# Coefficiente di Vant'Hoff (*i*)

$$i = [1 + \alpha(z - 1)]$$

(103)

In generale il numero di moli totali si calcola quindi con la relazione:

$$N_{tot} = N_i \cdot i$$

(104)

La relazione (104) ha validità generale:

**Soluto non elettrolita**

**Esempio:** alcol etilico ( $CH_3CH_2OH$ )  
in acqua

In questo caso il grado di dissociazione  $\alpha$  è nullo, quindi:

$i=1$  e pertanto  $N_{tot}=N_i$ .

## Soluto elettrolita forte

**Esempio:** cloruro di sodio ( $NaCl$ ) in acqua

In questo caso il grado di dissociazione  $\alpha$  è uno perché tutte le moli iniziali  $N_i$  di soluto si dissociano e  $z=2$ , quindi:  
 $i=2$  e pertanto  $N_{tot}=2N_i$ . Infatti per una mole iniziale di  $NaCl$  si ottengono due moli di soluto finali (una di  $Na^+$  ed una di  $Cl^-$ ).

## Soluto elettrolita debole

**Esempio:** acido fluoridrico ( $HF$ ) in

## acqua

In questo caso il grado di dissociazione  $\alpha$  è compreso tra zero e uno perché non tutte le moli iniziali di soluto si dissociano. Inoltre  $z=2$ , quindi:  
 $i=1+\alpha$  e pertanto  $N_{tot}=N_i(1+\alpha)$ .

### 1.7.3 Proprietà colligative

Una soluzione preparata sciogliendo  $n$  moli di soluto contiene in totale  $n \cdot i$  moli di soluto.

Per tale soluzione le formule relative alle proprietà colligative si scrivono pertanto nel seguente modo:

- Legge di Raoult

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{ni}{ni + N}$$

(105)

- Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_e = k_e mi$$

(106)

- Abbassamento crioscopico

$$\Delta T_c = k_c mi$$

(107)

- Pressione osmotica

$$\pi = \frac{n_i R T}{V}$$

(108)

---

[6] In questo modo si dimostra la dissociazione di un soluto elettrolita in soluzione.

# 1.8 Primo principio della termodinamica

## 1.8.1 Termochimica

### **Termochimica**

**Branca della termodinamica che studia la relazione tra calore, reazioni chimiche, lavoro e trasformazioni fisiche.**

L'insieme formato dal sistema termodinamico considerato e dall'ambiente esterno prende il nome di **universo**.

## 1.8.2 Funzione di stato

### **Funzione di stato**

**Funzione termodinamica che dipende solo dalle variabili termodinamiche dello stato considerato e non dal percorso seguito per giungere a quello stato.**

## 1.8.3 Energia interna

### **Energia interna** **( $U$ )**

**Somma tra l'energia cinetica degli atomi (ad esempio movimenti traslazionali) e l'energia potenziale di atomi e molecole (legami interatomici ed intermolecolari) presenti nel sistema.**

$$U = E_{cin} + E_{pot}$$

(109)

Inoltre:

**Non si possono conoscere i valori di energia interna all'inizio e alla fine di un processo chimico/fisico ma solo la differenza  $\Delta U$ .**

**L'energia interna di un sistema dipende solo dallo stato termodinamico considerato e pertanto è una funzione di**

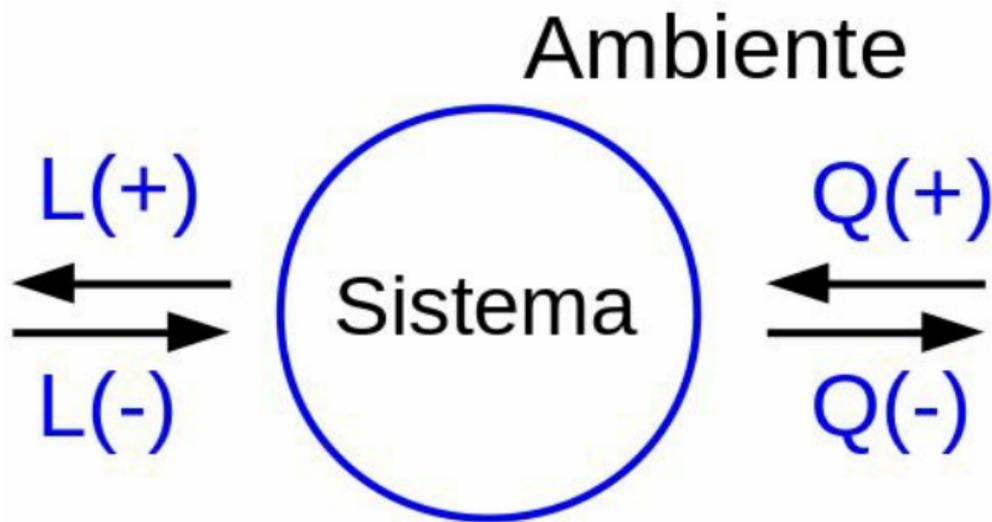
**stato.**

Inoltre l'energia interna di un sistema, siccome dipende anche dalla quantità di materia, quindi dal volume della sostanza considerata, è una proprietà estensiva.

## 1.8.4 Convenzione dei segni per il calore ed il lavoro

- Il calore assorbito dal sistema ha segno positivo.
- Il calore rilasciato dal sistema ha segno negativo.

- Il lavoro subito dal sistema ha segno negativo.
- Il lavoro eseguito dal sistema ha segno positivo.



**Fig. 56**

Inoltre, si definiscono:

- **Reazione esotermica:** reazione che avviene con emissione di calore da parte del sistema;
- **Reazione endotermica:** reazione che avviene con assorbimento di calore da parte del sistema.

**Il lavoro considerato è solo di tipo meccanico, cioè associato ad una variazione di volume (lavoro di espansione e compressione).**

## **1.8.5 Primo principio**

Considerando la regola dei segni, se il sistema assorbe calore ( $+Q$ ) e compie

lavoro (+ $L$ ) l'energia interna del sistema stesso varia secondo la relazione:

$$\Delta U = Q - L$$

(110)

Infatti, il calore assorbito viene convertito parzialmente in lavoro (questa aliquota, quindi, non incrementa l'energia interna del sistema perché esce dallo stesso) e la restante aliquota di calore resta nel sistema incrementando quindi la sua l'energia interna.

Invece, se il sistema è isolato (non abbiamo quindi scambio né di calore né di materia con l'ambiente esterno e pertanto  $Q=0$ ) e compie lavoro ( $+L$ ), quest'ultimo viene generato a spese dell'energia interna del sistema stesso (che, quindi, si raffredda), sempre in base alla formula precedente.

Possiamo quindi affermare:

## **Primo principio della termodinamica**

**Se il sistema scambia calore e/o lavoro con l'ambiente esterno**

**l'energia interna del sistema stesso  
cambia secondo la relazione:**

$$\Delta U = Q - L$$

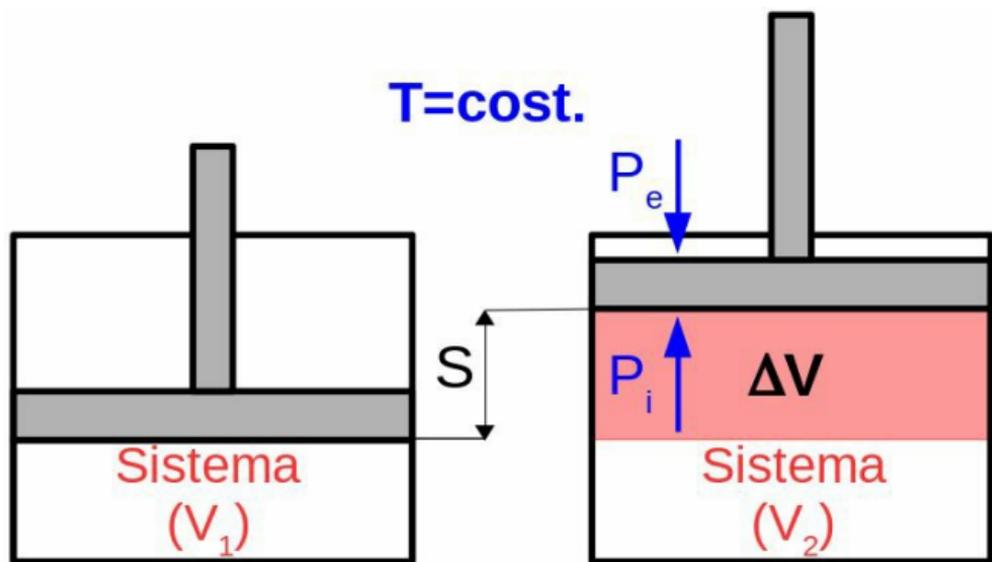
**(110)**

**Tale principio ribadisce quindi il  
principio di conservazione dell'energia.**

Come già detto il lavoro è di tipo  
meccanico e comporta una variazione di

volume.

Ad esempio, consideriamo un gas, a temperatura costante, che si espande all'interno di un recipiente di sezione  $A$  munito di pistone mobile. La pressione iniziale del gas ( $P_i$ ) è ovviamente maggiore di quella esterna ( $P_e$ ):



**Fig. 57**

Il lavoro eseguito dal gas ( $+L$ ) è dato dalla forza esterna contro la quale viene eseguito il lavoro ( $F_e = P_e \cdot A$ ) moltiplicata per lo spostamento  $S$  del pistone:

$$L = P_e \cdot A \cdot S$$

(111)

dove il termine  $A \cdot S$  rappresenta la variazione di volume  $\Delta V$  conseguente

all'espansione.

Quindi:

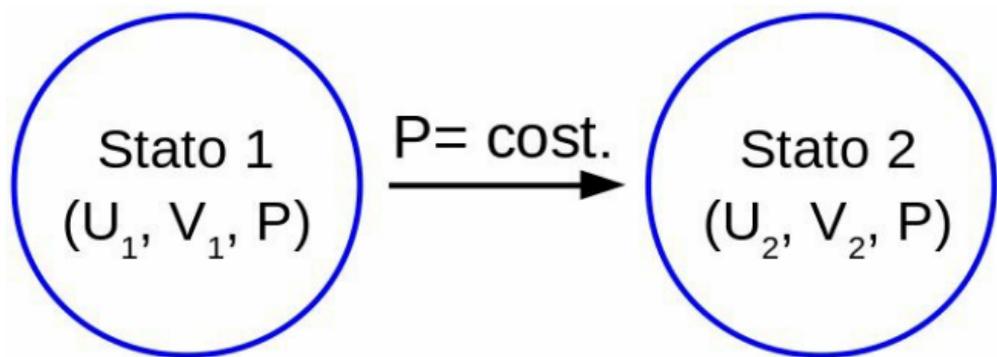
$$L = P_e \cdot \Delta V$$

(112)

## 1.8.6 Entalpia

Consideriamo un sistema termodinamico che, a pressione costante  $P$ , passa dallo stato 1 (caratterizzato dall'energia interna  $U_1$  e dal volume  $V_1$ ) allo stato 2 (caratterizzato dall'energia

interna  $U_2$  e dal volume  $V_2$ ) scambiando con l'ambiente esterno calore ( $Q_p$ ) e lavoro:



**Fig. 58**

Combinando le espressioni (110), dove  $\Delta U = U_2 - U_1$  e (112), dove  $\Delta V = V_2 - V_1$ ,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

**(113)**

Pertanto:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

**(114)**

A questo punto definiamo la funzione termodinamica entalpia:

# Entalpia

( $H$ )

In uno stato termodinamico, somma  
tra l'energia interna ed il prodotto  
pressione per volume

$$H = U + PV$$

(115)

Nel sistema S.I. l'entalpia si misura in  $J$

mentre l'entalpia molare si misura in  $J/mol$ .

**Poiché non possiamo conoscere il valore dell'energia interna di una sistema ( $U$ ) non possiamo conoscere neanche il valore dell'entalpia del sistema stesso ( $H=U+PV$ ).**

Possiamo quindi scrivere l'espressione (114) come:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

(116)

Il termine  $\Delta H$  è l'entalpia del processo considerato.

## **Entalpia di reazione ( $\Delta H$ )**

**Calore scambiato a pressione costante tra il sistema termodinamico e l'ambiente esterno durante una reazione chimica.**

$$Q_p = \Delta H$$

L'entalpia di reazione a pressione costante è molto importante poiché in chimica molte reazioni avvengono a pressione costante (pressione atmosferica).

Nell'espressione dell'entalpia,  $H=U+PV$ , compare l'energia interna (funzione di stato), ed il prodotto tra due variabili di stato ( $PV$ ).

Possiamo quindi affermare che **l'entalpia è una funzione termodinamica di stato.**

A pressione costante il primo

principio della termodinamica,  $\Delta U = Q - P\Delta V$ , può essere quindi riscritto nel seguente modo:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

(118)

La formula precedente rappresenta la variazione di energia interna dovuta ad un qualsiasi processo che avviene a pressione costante.

Inoltre, per la (118):

---

$$\Delta V = 0$$

(es.: reazioni in soluzione)

$$\Delta U = \Delta H$$

(119)

**Tab. 7**

Si dimostra che l'entalpia molare, espressa dalla relazione  $H=U+PV$ , dipende dalla temperatura e dalla pressione del sistema, pertanto viene

riferita ad uno stato standard:

## **Stato standard di una sostanza**

**Stato termodinamico di una sostanza pura, nella sua forma più stabile, alla pressione di  $10^5 \text{ Pa}$ <sup>[7]</sup>.**

Possiamo pertanto definire l'entalpia standard:

## **Entalpia standard**

$$(H^0)$$

**Entalpia di un sistema che si trova  
nello stato standard ( $P=10^5 Pa$ ).**

l'entalpia standard di reazione:

**Entalpia standard di  
reazione**

$$(\Delta H^0)$$

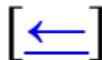
**Entalpia di una reazione in cui tutti i  
componenti si trovano nel loro stato  
standard.**

e l'entalpia standard di formazione:

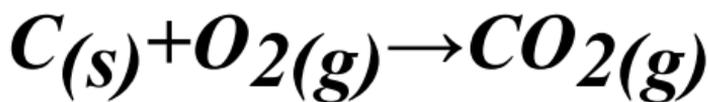
## **Entalpia standard di formazione**

$$(H^0_f)$$

**Entalpia della reazione di  
formazione di una mole di sostanza  
pura, nel suo stato standard,  
partendo dai suoi elementi nel loro  
stato standard.**



Ad esempio, l'entalpia standard di formazione dell'anidride carbonica è l'entalpia standard della reazione:



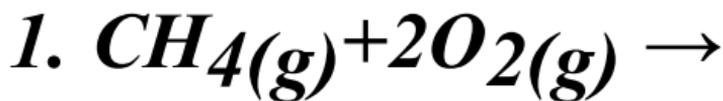
Il carbonio presente nella reazione precedente si riferisce alla grafite in quanto alla pressione di  $10^5 Pa$  ed alla temperatura di  $25\text{ }^{\circ}C$  gli atomi di carbonio formano proprio la grafite.

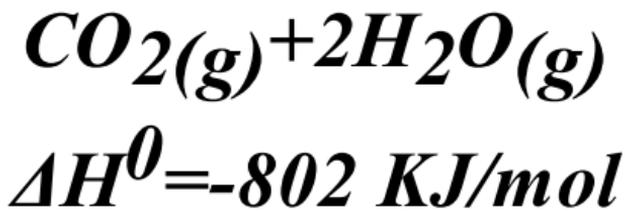
Alcune molecole come ossigeno, idrogeno ed azoto hanno un'entalpia di formazione nulla perché tali molecole nel loro stato standard si trovano già nella loro forma più stabile. Ad esempio

la reazione  $2H \rightarrow H_{2(g)}$  non è la reazione di formazione dell'idrogeno molecolare perché alla pressione di  $10^5 Pa$  l'idrogeno è più stabile come molecola (esiste già come molecola).

## 1.8.7 Legge di Hess

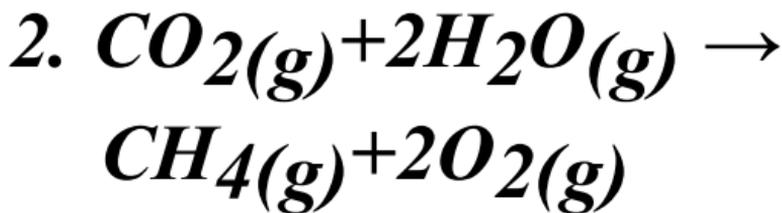
Consideriamo la reazione di combustione del metano riferita allo stato standard (i reagenti si trovano all'inizio a  $P=10^5 Pa$  ed i prodotti sono portati a tale pressione al termine della reazione):





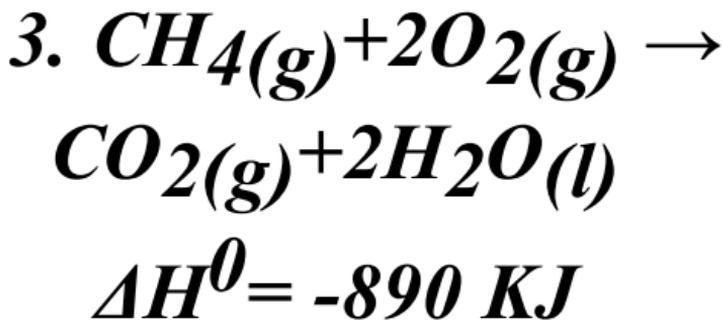
Questa reazione è esotermica (l'entalpia di reazione è infatti negativa).

Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la reazione contraria è quindi endotermica e comporta l'assorbimento di 802 KJ:



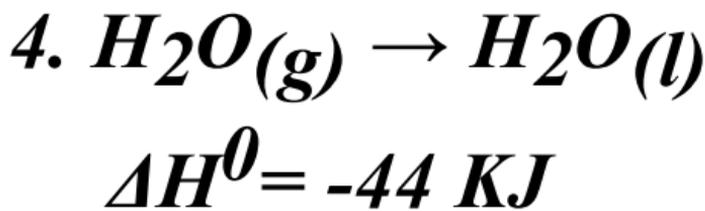
$$\Delta H^0 = +802 \text{ KJ}$$

Se consideriamo la seguente reazione, in cui il vapore acqueo viene portato allo stato liquido,



l'entalpia di reazione è maggiore in modulo di quella relativa alla reazione 1., infatti la differenza tra le reazioni 1. e 3. consiste nella reazione di condensazione del vapore acqueo,

processo esotermico.



Sommando le reazioni 1. e 4. otteniamo ovviamente la reazione 3. [\[8\]](#)

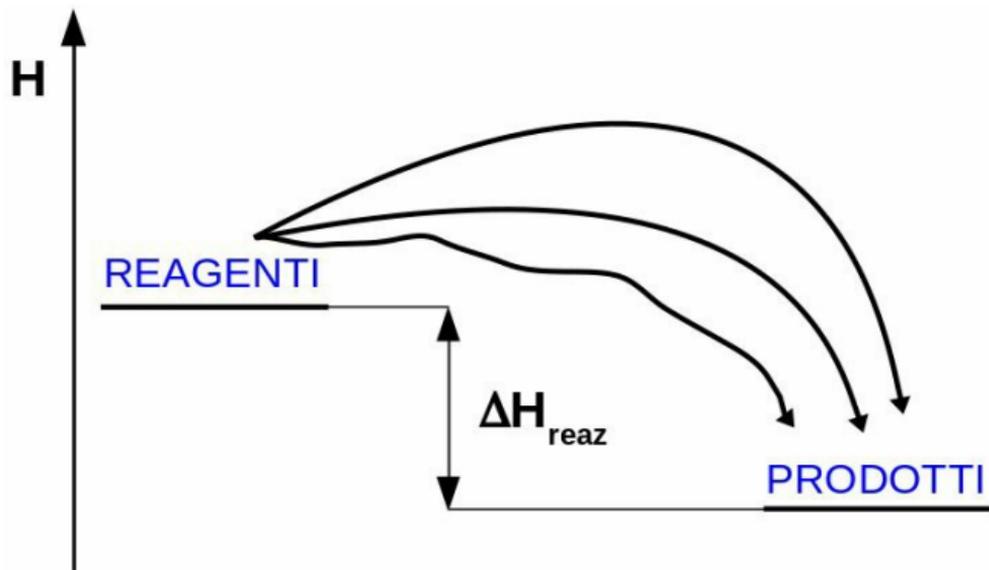
In pratica i prodotti  $\text{CO}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  possono essere ottenuti o con la reazione 3. oppure con la successione di reazioni 1. e 4..

Questo aspetto introduce la legge di Hess:

# **Legge di Hess**

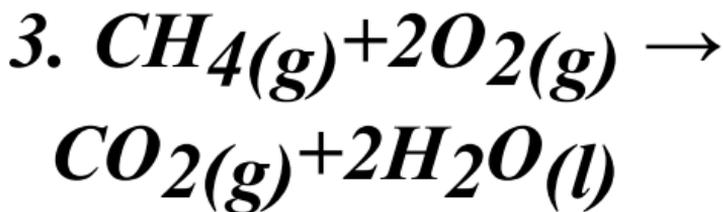
**L'entalpia di reazione non dipende dal cammino seguito per passare dai reagenti ai prodotti ma solo dagli stati iniziale e finale.**

cioè:



**Fig. 59**

Ad esempio, consideriamo ancora la reazione 3.:

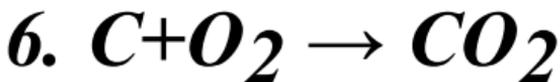


$$\Delta H^0 = -890 \text{ KJ}$$

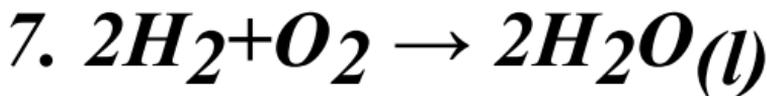
e le reazioni di formazione (quindi le entalpie di reazione saranno quelle di formazione) di  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2O_{(l)}$ :



$$\Delta H^0_f = -75,1 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H^0_f = -393,5 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_f = -571,6 \text{ KJ/mol}$$

Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la reazione opposta alla 5. avrà un'entalpia di reazione opposta a quella della stessa reazione 5.:



$$\Delta H^0 = -\Delta H^0_f = 75,1 \text{ KJ/mol}$$

Sommando le reazioni 8., 6. e 7. otteniamo la reazione 3..

Il  $\Delta H^0$  della reazione 3. ( $-890 \text{ KJ}$ ) viene ottenuto facendo la differenza tra le

entalpie di formazione dei prodotti e le entalpie di formazione dei reagenti (per [definizione](#) di entalpia di formazione, quella dell'ossigeno molecolare è nulla):

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0 \text{ CO}_2 + 2\Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O} - \Delta H_f^0 \text{ CH}_4$$

Di conseguenza possiamo enunciare la legge di Hess anche in questo modo:

## **Legge di Hess**

**L'entalpia di reazione è la somma**

**delle entalpie di formazione dei prodotti meno la somma delle entalpie di formazione dei reagenti.**

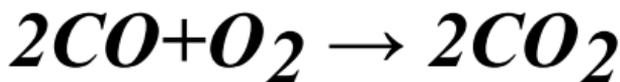
$$\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ Prod.} - \sum \Delta H_f \text{ Reag.}$$

**(120)**

## **Utilità della legge di Hess**

Consideriamo la seguente reazione

chimica che avviene a  $10^5 \text{ Pa}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :



la cui entalpia di reazione è  $\Delta H^0 = -566 \text{ KJ/mol}$ .

Per la legge di Hess (120) possiamo scrivere:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2\Delta H_f^0 \text{ CO}_2 - 2\Delta H_f^0 \text{ CO} = \\ &= -566 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

Di conseguenza, se conosciamo il  $\Delta H^0_f$  dell'anidride carbonica o del monossido di carbonio ( $\Delta H^0_f$  di  $O_2$  è zero perché a  $1 \text{ atm}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  l'ossigeno molecolare è stabile e pronto per essere respirato) possiamo conoscere facilmente il  $\Delta H^0_f$  dell'altra sostanza chimica.

Ad esempio, siccome il  $\Delta H^0_f$  di  $CO$  è  $-110,5 \text{ KJ/mol}$  il  $\Delta H^0_f$  di  $CO_2$  non può che essere  $-393,5 \text{ KJ/mol}$ .

## **1.8.8 Calore e lavoro non sono funzioni di stato**

Abbiamo visto che l'energia interna e l'entalpia sono funzioni termodinamiche di stato e le loro variazioni dipendono quindi **solo** dagli stati iniziale e finale.

Dimostreremo adesso che, invece, il calore ed il lavoro non sono funzioni di stato, infatti il loro valore cambia a seconda che il processo che genera il cambio di stato sia reversibile o irreversibile.

Consideriamo due espansioni, a temperatura costante (isoterme), di un gas ideale all'interno di un recipiente: una reversibile ed una irreversibile. Ricordiamo che in generale il lavoro svolto da un gas durante un'espansione è

data dalla pressione esterna, contro la quale il lavoro viene svolto, per la variazione di volume (lavoro di tipo meccanico):

$$L = P_e \cdot \Delta V$$

(112)

### **Espansione reversibile**

Poiché il **processo è reversibile** esso avviene in maniera estremamente lenta, attraverso cioè una successione

**di stati di quasi equilibrio (ciò significa che in qualunque momento il processo si può non solo interrompere ma anche invertire aumentando la pressione esterna).**

L'espansione viene condotta in questo modo: all'inizio la pressione del gas (pressione interna,  $P_i$ ) è uguale a quella esterna ( $P_e$ ), poi quest'ultima viene lentamente diminuita di un valore infinitesimo ( $dP$ ) per volta per consentire al gas di espandersi. Alla fine del processo le due pressioni saranno eguali.

Praticamente in ciascuno step:

$$P_i = P_e + dP$$

(121)

e poiché  $dP$  è infinitesimo:

$$P_i \approx P_e$$

(122)

Poiché la temperatura è costante possiamo scrivere, per ogni step di espansione, due relazioni:

- per il primo principio della termodinamica, siccome  $\Delta U=0$  (ricordiamo che l'energia interna molare è funzione della sola temperatura):

$$Q = L$$

(123)

$$P_i V = nRT = \text{cost.}$$

•  
ovvero  $PV = \text{cost.}$  (legge di Boyle).

Per la regola dei segni il gas compie lavoro (positivo) se assorbe calore dall'esterno (positivo), come affermato dalla (123).

Quindi, in ciascuno step, la pressione esterna del gas è:

$$P_e \approx P_i = \frac{nRT}{V}$$

(125)

mentre il lavoro infinitesimo di espansione ( $dL$ ) di espansione è:

$$dL = P_e dV \approx P_i dV$$

(126)

Il lavoro complessivo di espansione è dato dalla somma di tutti i lavori infinitesimi dei vari step, quindi:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

(127)

dove  $V_i$  e  $V_f$  sono rispettivamente il volume iniziale ed il volume finale del gas (da notare che essendo l'argomento del logaritmo positivo il lavoro è positivo).

Inoltre, per la legge di Boyle:

$$\frac{P_i^i}{P_i^f} = \frac{V_f}{V_i}$$

(128)

quindi:

$$L = nRT \ln \frac{P_i^i}{P_i^f}$$

(129)

### **Espansione irreversibile**

Poiché il **processo** è **irreversibile** esso **avviene in maniera estremamente veloce**, ciò significa che il **processo non si può interrompere**.

L'espansione viene condotta in questo modo: all'inizio la pressione  $P_i$  del gas è

molto più grande di quella esterna  $P_e$  (questa volta costante), pertanto l'espansione avviene molto velocemente e la pressione  $P_i$  diminuisce anch'essa velocemente fino ad eguagliare  $P_e$ . Tutto il ragionamento fatto nel caso precedente non è quindi più valido.

Pertanto il lavoro di espansione è dato dalla semplice espressione:

$$L = P_e \Delta V = P_e (V_f - V_i)$$

**(130)**

Se confrontiamo le relazioni (127)

(valida per l'espansione reversibile) e (130) possiamo affermare che il lavoro non dipende solo dagli stati iniziale e finale ma anche dal tipo di percorso seguito (reversibile o irreversibile).

Di conseguenza, ricordando che  $Q=L$  ( $T=cost.$ ), **il calore ed il lavoro non sono funzioni di stato ma sono funzioni di percorso.**

Inoltre, le variazioni infinitesime di funzioni di stato si indicano con  $d$  ( $dU$ ,  $dH$ , ecc...) e prendono il nome di **differenziali esatti** mentre le variazioni infinitesime di funzioni di percorso si indicano con  $\delta$  ( $\delta Q$ ,  $\delta L$ ) e prendono il nome di **differenziali inesatti**.

## 1.8.9 Lavoro e variazione delle moli gassose del sistema

Consideriamo un reazione chimica, a pressione e temperatura costanti, che coinvolge un gas.

Indichiamo con  $n_i$  ed  $n_f$  le moli totali di gas nello stato iniziale e finale rispettivamente e con  $V_i$  e  $V_f$  il volume iniziale e finale del gas stesso.

Per il primo principio della termodinamica:  $\Delta U = Q - L$  dove  $Q = \Delta H$  (perché la pressione è costante) e  $L = P \cdot \Delta V$ . Quindi:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

(118)

Se il gas si comporta idealmente, per l'equazione di stato dei gas:

$$V_i = \frac{n_i RT}{P}$$

(131)

$$V_f = \frac{n_f RT}{P}$$

(132)

quindi:

$$\Delta V = V_f - V_i = \frac{\Delta n RT}{P}$$

(133)

e siccome  $L=P \cdot \Delta V$ :

$$L = P \Delta V = \Delta n RT$$

(134)

Pertanto, se in seguito alla reazione le moli gassose aumentano ( $\Delta n > 0$ ) allora il gas svolge un lavoro (positivo), ovvero il gas si espande. Invece, se le moli

gassose diminuiscono ( $\Delta n < 0$ ) il gas subisce un lavoro (negativo), ovvero il gas si comprime.

Alla fine, per la (118) otteniamo:

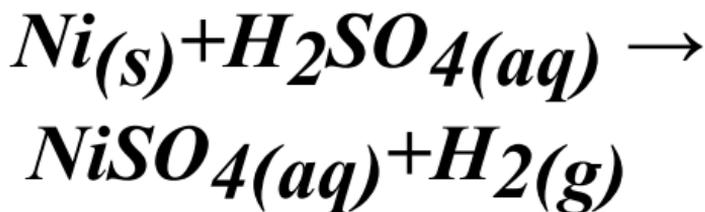
$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

(135)

In base all'ultima espressione, se una reazione non comporta una modifica nel numero totale di moli gassose ( $\Delta n = 0$ ) il gas non compie né subisce un lavoro (cioè il gas non si espande e non si comprime).

## Esempio

Consideriamo la reazione:



che avviene in condizioni standard (quindi alla pressione di  $10^5 \text{ Pa}$  e alla temperatura di  $398 \text{ K}$ ) e per la quale l'entalpia standard di reazione è  $\Delta H^0 = -64 \text{ KJ}$ .

Siccome  $n_i = 0$  e  $n_f = 1$  abbiamo una variazione del numero di moli gassose

pari a  $\Delta n=1$  e quindi il gas compie un lavoro (positivo), cioè si espande.

Per la (135) la variazione di energia interna è, in  $KJ$ ,

$$\Delta U = \Delta H^0 - \Delta nRT = -66,5 \text{ KJ}$$

Notiamo che  $\Delta U < \Delta H^0$ , infatti il gas non solo rilascia calore ( $\Delta H^0$  negativo) ma compie anche un lavoro ed entrambi questi eventi si svolgono a spese della sua energia interna.

## 1.8.10 Capacità termica

### Capacità termica ( $C$ )

Calore ( $\delta Q$ ) rilasciato o assorbito da una sostanza per avere una variazione infinitesima di temperatura  $dT$  della sostanza stessa.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

(136)

Se la capacità termica è costante in un ampio intervallo di temperatura ( $\Delta T$ ) allora possiamo scrivere:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

(137)

La capacità termica è sempre positiva: se il calore è fornito al sistema sia  $\delta Q$  che  $dT$  sono positivi mentre se il calore è rilasciato dal sistema entrambi questi termini sono negativi.

L'unità di misura della capacità termica è  $J/K$  nel sistema  $SI$ . Se si

considera una mole di sostanza l'unità di misura è  $J mol^{-1} K^{-1}$ .

Distinguiamo il caso in cui la sostanza si trova allo stato solido o liquido dal caso in cui la sostanza è allo stato gassoso.

## **Solidi e liquidi**

I solidi e i liquidi non si possono né espandere né comprimere, pertanto il loro volume è costante. In questo caso il sistema non compie/subisce un lavoro ( $L=P \cdot \Delta V=0$ ). Si parla pertanto di **capacità termica a volume costante**

$(C_v)$ .

Per il primo principio della termodinamica (ricordiamo ancora che  $L=0$ ):

$$dU = \delta Q$$

(138)

e dividendo per  $dT$ :

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\delta Q}{dT}$$

(139)

infine:

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

(140)

## Gas

I gas possono espandersi o comprimersi ed hanno quindi un volume variabile, il sistema può quindi compiere/subire un lavoro ( $L=P \cdot \Delta V$ ). Si parla pertanto di **capacità termica a**

**volume costante ( $C_v$ ) e di capacità termica a pressione costante ( $C_p$ ) a seconda delle condizioni sperimentali.**

Se il volume del gas è costante vale la relazione precedente.

A pressione costante, per la (136):

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

(141)

Se la pressione è costante ed il volume è variabile ( $L=P \cdot \Delta V \neq 0$ ) per il primo principio della termodinamica:

$$dU = dH - P dV$$

(142)

e dividendo per  $dT$ :

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dH}{dT} - P \frac{dV}{dT}$$

(143)

Il termine  $dH/dT$  è proprio il calore scambiato tra sistema ed ambiente esterno ( $dH$ ) per avere la variazione di temperatura  $dT$ , ovvero la capacità termica a pressione costante  $C_p$  (vedi la relazione (141)). Inoltre, per la (140), il primo termine della (143) è  $C_v$ .

Se il gas è a comportamento ideale allora  $P \cdot dV = nR \cdot dT$ , quindi:

$$C_v = C_p - nR$$

(144)

Riassumendo:

**Calore specifico a volume costante**  
**( $C_v$ )**

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

**(140)**

$$C_v = C_p - R$$

(14)

**Tab. 8**

Per la relazione precedente  $C_p > C_v$ , infatti, ricordando che  $C_p$  e  $C_v$  sono sempre positivi, a pressione costante (il volume è variabile quindi il gas può compiere/subire un lavoro) per avere lo stesso valore di  $dT$ :

- in caso di espansione bisogna

fornire più calore al gas rispetto al caso in cui il volume è costante perché **una parte del calore viene utilizzato dal gas per compiere il lavoro di espansione** e solo la **restante** parte aumenta la temperatura del gas di  $dT$ ;

- in caso di compressione **il gas deve rilasciare più calore** rispetto al caso in cui il volume è costante **perché** il sistema, oltre a diminuire la sua temperatura di  $dT$ , **deve anche comprimersi**.

## 1.8.11 Capacità termica

# **molare**

## **Capacità termica molare**

**Calore ( $\delta Q$ ) rilasciato o assorbito da una mole di sostanza per avere una variazione di temperatura  $dT$  della sostanza stessa.**

$$C = \frac{\delta Q}{n dT}$$

(145)

La capacità termica molare si riferisce ad una mole di sostanza e pertanto si misura in  $J K^{-1} mol^{-1}$ .

La definizione di calore specifico è invece la seguente:

## 1.8.12 Calore specifico

### Calore specifico

**Calore ( $\delta Q$ ) rilasciato o assorbito da un chilogrammo di sostanza per avere una variazione di temperatura  $dT$  della sostanza stessa.**

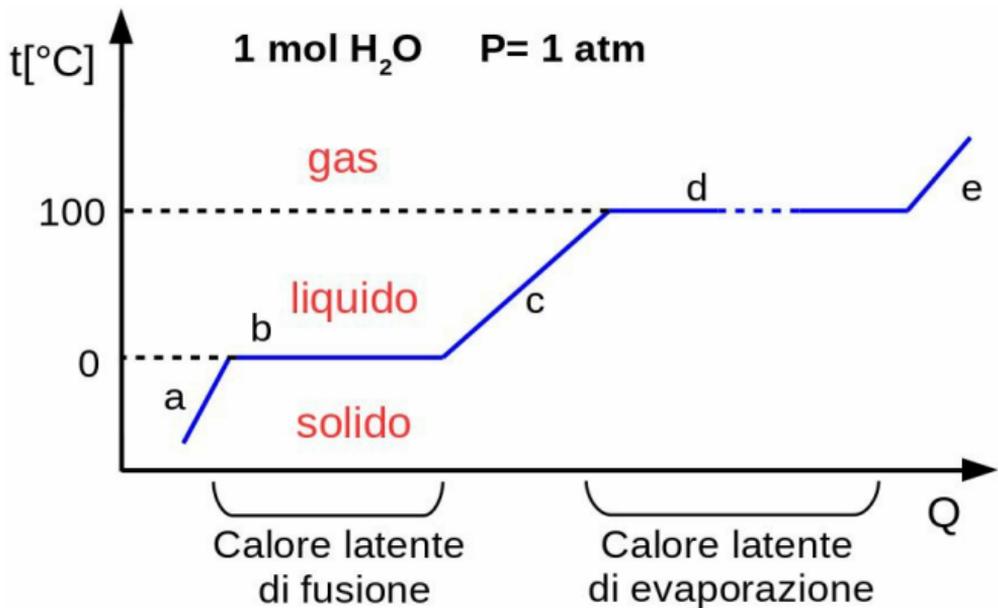
$$C = \frac{\delta Q}{m dT}$$

(146)

Il calore specifico molare si riferisce ad un chilogrammo di sostanza e pertanto si misura in  $J K^{-1} Kg^{-1}$ . nel sistema *S.I.*.

Possiamo ora spiegare le diverse

pendenze dei tratti  $a$ ,  $c$  ed  $e$  della fig. 39.



**Fig. 39**

Poiché viene fornito calore ad ogni fase e si registra un aumento della temperatura di quest'ultima, la pendenza di ciascun tratto è relazionata al calore specifico della fase relativa al tratto stesso (per la (146) maggiore è il calore

specifico minore è la variazione di temperatura ottenuta e quindi minore è la pendenza del tratto considerato). I valori del calore specifico delle fasi solida, liquida e gassosa per l'acqua sono rispettivamente  $2,040 \text{ KJ}/(\text{Kg } ^\circ\text{C})$ ,  $4,186 \text{ KJ}/(\text{Kg } ^\circ\text{C})$  e  $1,940 \text{ KJ}/(\text{Kg } ^\circ\text{C})$ , pertanto il tratto  $a$ , per esempio, ha una pendenza maggiore del tratto  $c$ .

Ciò si spiega anche considerando il fatto che nella fase solida si ha un reticolo cristallino e pertanto le molecole non hanno una grande libertà di movimento. Quindi il calore fornito aumenta essenzialmente la temperatura della fase e non l'energia cinetica delle molecole. Nella fase liquida, invece, le

molecole hanno molta più libertà di movimento ed il calore fornito, rispetto alla fase solida, viene maggiormente convertito in energia cinetica e si ha un minor aumento di temperatura. Il tratto *e* ha una pendenza minore rispetto al tratto *c* perché la fase vapore ha un volume specifico notevolmente maggiore rispetto a quello della fase liquida e quindi, a parità di variazione di temperatura, è necessario fornire più calore.

[←]

---

[7]  $10^5 \text{ Pa}$  equivalgono a circa  $1 \text{ atm}$  cioè la pressione alla quale vengono condotte molte reazioni chimiche.

Per una definizione più dettagliata clicca [qui](#).

Generalmente viene anche inclusa la temperatura di 25 °C.

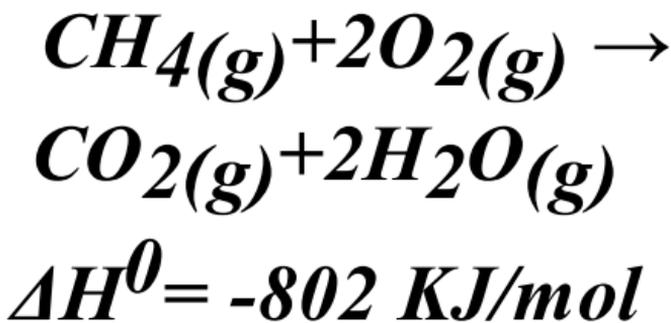
[8] Nella reazione 4. si forma una sola mole di acqua mentre nella 1. se ne formano due, quindi il  $\Delta H^0$  di quest'ultima reazione deve essere sommato a  $-44 \text{ KJ/mol} \cdot 2 = -88 \text{ KJ/mol}$ .

# 1.9 Secondo principio della termodinamica (entropia)

Quando abbiamo studiato i legami chimici<sup>[9]</sup> abbiamo detto che il concetto chiave è l'energia potenziale elettrostatica: il sistema genera spontaneamente un legame chimico perché cede all'ambiente esterno parte della sua energia potenziale sotto forma di calore.

Consideriamo la reazione di

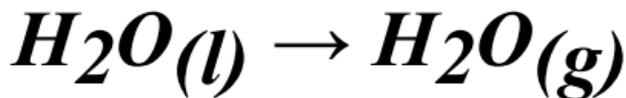
combustione che avviene a ( $P=1 \text{ atm}$ ):



Questa reazione è spontanea ed esotermica perché i reagenti, trasformandosi nei prodotti, rilasciano energia potenziale sotto forma di calore.

**Possiamo quindi affermare che una reazione spontanea è una reazione esotermica? La risposta è no!.**

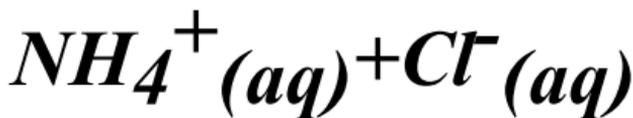
Infatti, l'evaporazione dell'acqua



$$\Delta H^0 = 44 \text{ KJ/mol}$$

avviene spontaneamente assorbendo calore dall'esterno.

Un'altra reazione spontanea ed endotermica è lo scioglimento del cloruro di ammonio in acqua (*aq*):



$$\Delta H^0 = 14 \text{ KJ/mol}$$

Pertanto, per prevedere la spontaneità di un processo la valutazione di  $\Delta H$  non è sufficiente ed occorre quindi introdurre altre funzioni termodinamiche (entropia ed energia libera di Gibbs).

Supponiamo di lanciare due dadi. Esiste una sola combinazione per totalizzare 2:  $1+1$ . Per totalizzare 6 esistono invece cinque combinazioni:  $1+5$ ,  $2+4$ ,  $3+3$ ,  $4+2$  e  $5+1$ . Tutte le combinazioni rappresentano il medesimo punteggio e sono equivalenti le une alle altre. Pertanto il punteggio 6, essendo

ottenibile con un maggior numero di combinazioni rispetto al punteggio 2, è un risultato più probabile rispetto a 2.

Tornando ai sistemi termodinamici possiamo affermare che **un determinato stato termodinamico ha una probabilità di manifestarsi tanto maggiore quanto maggiore è il numero possibile di combinazioni che rappresentano il medesimo stato.**

Ad esempio maggiore è l'energia cinetica di un gas maggiore sarà il numero di modi con cui questa può essere ripartita tra le varie particelle. Oppure, maggiore è il volume occupato da un gas maggiore sarà il numero di posizioni spaziali che le particelle

potranno occupare; ciò spiega la spontaneità con cui un gas tende ad espandersi.

Definiamo:

**Macrostatò**

**Il sistema termodinamico  
considerato.**

e

**Microstatò**

**Una delle possibili combinazioni con cui può esistere il macrostato considerato.**

Nell'esempio dei dadi il punteggio 6 è il macrostato e le cinque combinazioni sono i microstati.

**I termini microstato e macrostato sono utilizzati nella termodinamica statistica.** Ad esempio l'energia cinetica di un gas è distribuita tra le varie particelle (secondo la funzione  $f(E)$ ) e queste non hanno quindi tutte la stessa velocità.

Nella termodinamica classica, invece, non si considerano i possibili microstati

che possono rappresentare il sistema considerato ed a tutte le le particelle viene data la stessa energia cinetica, quella media.

Inoltre, il numero di microstati possibili che corrispondono ad un macrostato è il *disordine* del macrostato stesso.

Possiamo adesso introdurre la funzione termodinamica entropia, che ha due definizioni per la termodinamica classica e statistica.

**Entropia**

**(S)**

**Nella termodinamica statistica è la funzione che misura il livello di disordine del sistema.**

$$S = k \cdot \ln n$$

**(147)**

**(Formula di Boltzmann)**

dove:

$k$  = costante di Boltzmann.

$n$  = numero di possibili microstati.

L'unità di misura dell'entropia è quindi  $J/K$ .

Quindi, **maggiore è l'entropia di un sistema maggiore è il numero di microstati possibili per quel sistema e maggiore sarà pertanto la probabilità di ottenerlo. L'entropia è quindi una funzione che permette di prevedere la spontaneità di un processo.**

Ad esempio, due molecole biatomiche  $AB$  che si trovano in prossimità di  $0 K$  (energia cinetica trascurabile) possono

assumere solo quattro combinazioni, cioè abbiamo quattro microstati:  $n=2^2=4$ .

La base che compare nell'espressione precedente è 2 perché la molecola è biatomica e l'esponente è anch'esso pari a 2 perché sono state considerate due molecole.

I quattro microstati possibili sono i seguenti:

**A-B A-B**

**A-B B-A**

**B-A A-B**

**B-A B-A**

Se invece consideriamo una mole di molecole  $AB$ , sempre alla stessa temperatura, avremo il numero di microstati  $n=2^{N_A}$ , dove  $N_A= 6,022 \cdot 10^{23}$  (numero di Avogadro).

Sebbene il numero di microstati sia straordinariamente elevato esso non è infinito e l'entropia corrispondente è la misura del disordine (finito) del sistema:  $S=k \ln n= 5,76 \text{ J/K}$ .

Poiché l'energia totale del sistema (energia interna, cinetica+potenziale) dipende dalla temperatura possiamo affermare che anche l'entropia dipende

dalla temperatura (maggiore è la temperatura maggiore è l'energia cinetica e maggiore sarà il disordine del sistema, cioè il numero di microstati).

[←]

Pertanto, per confrontare l'entropia di vari sistemi è necessario riferirsi alle condizioni standard e si parla quindi di entropia standard ( $S^0$ ). Inoltre bisogna considerare la stessa quantità di materia (una mole) per i vari sistemi perché il numero di microstati dipende anche, come abbiamo appena visto, dal numero di particelle presenti nel sistema.

La seguente tabella mostra i valori di entropia molare standard ( $1 \text{ atm}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) per vari sistemi:

**Sostanza**

**$S^0$   
[J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]**

**Diamante**

**2,4**

**Grafite**

**5,8**

**H<sub>2</sub>O**

**70,0**

**H<sub>2</sub>**

**130,6**

**CH<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
(n-Butano)**

**310,1**

## Tab. 9

Per la formula di Boltzmann (vedi la (147)) anche ad un piccolo valore di  $S^0$  (ad esempio  $2,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) corrisponde un enorme numero di microstati  $n$ .

L'entropia molare standard della grafite è maggiore di quella del diamante perché la grafite è composta da piani paralleli, formati da atomi di carbonio ibridati  $sp^2$ , che si muovono longitudinalmente mentre il diamante è formato da atomi di carbonio ibridati  $sp^3$  e ciò rende il sistema molto più rigido (il diamante ha, infatti, un'estrema durezza).

L'entropia molare standard dell'acqua è sensibilmente più alta rispetto alle due sostanze precedentemente considerate perché queste ultime sono in fase solida (in condizioni standard) mentre l'acqua, essendo in fase liquida, sarà caratterizzata da un disordine molto più grande in quanto le sue molecole sono dotate di una maggiore libertà di movimento.

Ovviamente il valore di  $S^0$  per l'idrogeno gassoso è maggiore di quello dell'acqua perché le particelle del gas hanno una libertà di movimento maggiore rispetto alle molecole di acqua.

Per il n-butano ("n" sta per "normale" ed indica il fatto che la molecola è lineare:

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ ), sostanza in fase gas nelle condizioni standard, si ha un valore di  $S^0$  ancora maggiore rispetto all'idrogeno perché bisogna considerare anche le rotazioni interne di parti di molecole, che avvengono lungo i legami C-C, che aumentano il disordine del sistema rispetto alla semplice molecola  $H_2$ .

**In termodinamica classica, quando alla temperatura  $T$  un sistema scambia reversibilmente [\[10\]](#) il calore  $Q_{rev}$  con l'ambiente esterno, la variazione conseguente di entropia del sistema stesso ( $\Delta S$ ) viene**

calcolata con la formula di Clausius:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

(148)

Ad esempio, se  $Q_{rev}$  è positivo il sistema aumenta la sua entropia (se l'energia del sistema aumenta aumentano anche i modi per ripartirla e quindi il

disordine del sistema).

Come spiegato nel paragrafo *Terzo principio della termodinamica* lo stato termodinamico utilizzato come riferimento per il calcolo dell'entropia è quello in cui il sistema si trova alla temperatura ipotetica  $T=0 K$ .

Inoltre, definiamo **universo**:

## **Universo**

**Insieme formato dal sistema termodinamico considerato e dall'ambiente esterno.**

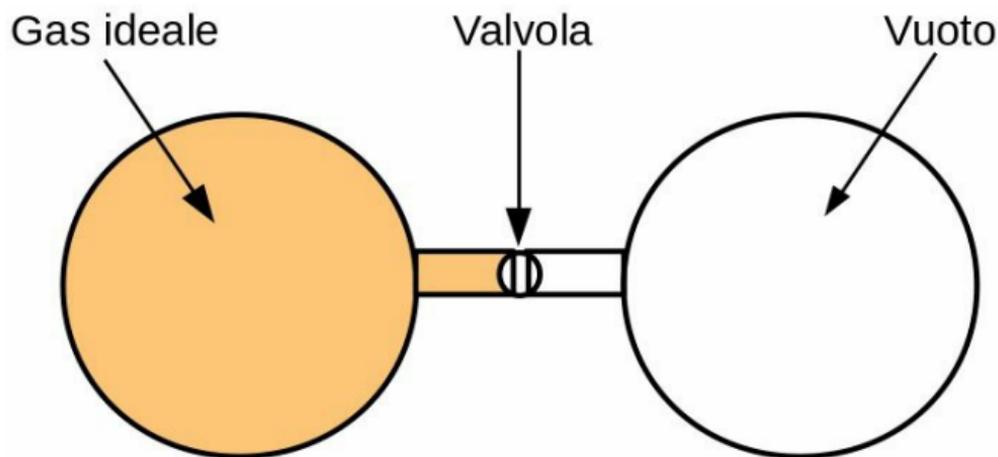
Per valutare la spontaneità di un processo bisogna considerare la variazione di entropia dell'universo ( $\Delta S_{univ}$ ), data dalla somma tra la variazione di entropia del sistema ( $\Delta S_{sist}$ ) e quella dell'ambiente esterno ( $\Delta S_{a.e.}$ ).  $\Delta S_{univ}$  e  $\Delta S_{a.e.}$  si calcolano con la (148).

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{a.e.}$$

(149)

Adoperiamo la funzione entropia per spiegare la spontaneità dell'espansione libera (cioè nel vuoto) di un gas che si

svolge in un sistema isolato (fig. 60).



**Fig. 60**

Per il primo principio della termodinamica ( $\Delta U=Q-L$ ) la variazione di energia interna dovuta all'espansione è zero: il calore ( $Q$ ) scambiato con l'ambiente esterno è zero (il sistema è

isolato) ed il lavoro di espansione ( $L=P\cdot\Delta V$ ) è nullo perché la pressione esterna contro la quale bisogna compiere tale lavoro è zero (l'espansione è libera).

Essendo quindi la variazione di energia interna nulla, il primo principio della termodinamica non ci consente di spiegare la spontaneità di questa espansione libera (perché il gas si dovrebbe espandere visto che non cambia niente?).

Proviamo adesso a spiegare il processo con la funzione entropia.

La variazione di entropia dell'ambiente esterno ( $\Delta S_{a.e.}$ ) è zero perché il sistema è isolato (nella formula di Clausius

$Q=0$ ) mentre all'interno del sistema, siccome il volume aumenta, si verifica un conseguente aumento del numero  $n$  di microstati (le particelle hanno a disposizione più posizioni da occupare mentre l'energia cinetica è costante). Pertanto l'espansione libera provoca, per la formula di Boltzmann, un aumento dell'entropia del sistema (e quindi dell'universo, secondo la (149)) e ciò rende spontaneo il processo: il gas espanso ha molte più probabilità di esistere rispetto allo stato in cui il gas non si espande.

In generale, **una reazione spontanea è caratterizzata da un aumento dell'entropia dell'universo.**

# **Secondo principio della termodinamica**

**In un processo spontaneo la variazione di entropia dell'universo è positiva.**

Quindi:

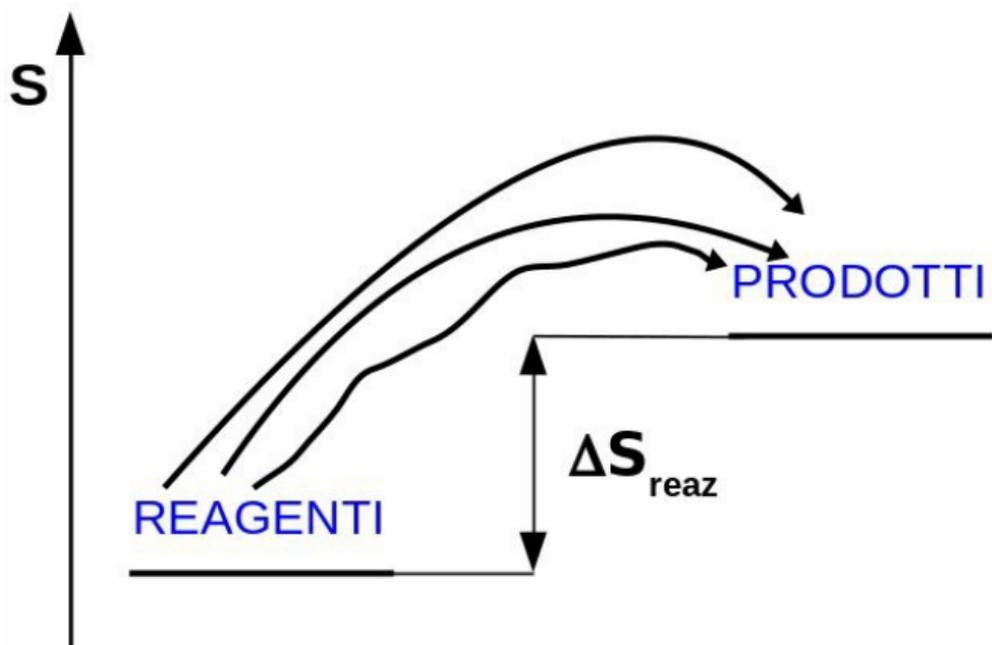
<b><math>\Delta S &gt; 0</math></b>	<b>Processo spontaneo</b>
	<b>Processo non spontaneo</b>

$\Delta S < 0$	(il processo avviene spendendo energia)
$\Delta S = 0$	Equilibrio

Tab. 10

Nella formula di Boltzmann l'entropia dipende solo dal numero  $n$  di microstati del sistema, pertanto **l'entropia è una funzione termodinamica di stato.**

Di conseguenza, come si deduce anche dalla formula di Clausius  $\Delta S = \Delta Q_{rev}/T$ , **la variazione di entropia dovuta ad un processo dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dal percorso seguito:**



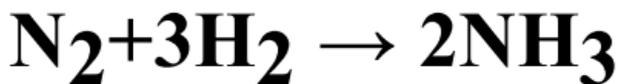
**Fig. 61**

legame chimico".

[\[10\]](#) Ricordiamo (*par. 1.8.8*) che **il calore (come il lavoro) non è una funzione di stato**, bisogna specificare quindi il tipo di percorso seguito per passare dallo stato iniziale a quello finale.

## *Esercizio 1*

*Valutare se la seguente reazione, a 25 °C e 1 atm, sia spontanea o no.*



*Dati a disposizione:*

$$\Delta H^0_{f\text{NH}_3} = -46,11 \text{ KJ/mol},$$

$$S^0_{\text{NH}_3} = 192,45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$S^0_{\text{H}_2} = 130,68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$S^0_{\text{N}_2} = 191,61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

**Per il secondo principio della termodinamica un processo è spontaneo se comporta un aumento dell'entropia dell'universo ( $\Delta S_{univ} > 0$ ).**

Essendo tale variazione, per definizione, uguale alla somma tra la variazione di entropia del sistema ( $\Delta S_{sist}$ ) e quella dell'ambiente esterno ( $\Delta S_{amb}$ ), dobbiamo calcolare separatamente questi due termini.

### **Calcolo di $\Delta S_{sist}$**

La variazione di entropia del sistema è la variazione di entropia della reazione chimica ( $\Delta S_{reaz}$ ), infatti essa

avviene nel sistema considerato.  
Pertanto (vedi fig. 61):

$$\Delta S_{sist} = \Delta S_{reaz} = S^0_{prodotti} - S^0_{reagenti},$$

cioè:

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{sist} &= 2S^0_{NH_3} - (S^0_{N_2} + 3S^0_{H_2}) = \\ &= -198,75 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Il sistema, in seguito alla reazione, diminuisce la sua entropia sia perché le moli totali diminuiscono (partendo da quattro moli di reagenti si ottengono

solo due moli di prodotti) sia perché da due specie chimiche di partenza (azoto ed idrogeno) si ottiene una sola specie chimica (ammoniaca). Tutto ciò provoca un minor numero di microstati con cui rappresentare il macrostato.

### **Calcolo di $\Delta S_{amb}$**

La variazione di entropia dell'ambiente esterno si calcola con l'equazione di Clausius:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

(148)

dove compare il termine  $Q_{rev}$ , cioè il calore scambiato **reversibilmente** tra sistema ed ambiente esterno.

**Siccome l'entropia è una funzione termodinamica di stato** il termine  $\Delta S_{amb}$  non dipende dal percorso seguito per passare dai reagenti ai prodotti, **quindi scegliamo un percorso**

**reversibile in modo da applicare l'equazione di Clausius.**

Inoltre, siccome la pressione di lavoro è costante, per definizione di entalpia di reazione, il calore  $Q_{rev}$  è proprio l'entalpia di reazione:

$$Q_{rev} = \Delta H^0_{reaz.}$$

L'entalpia di reazione è data, come già visto (*par. 1.8.7*), dalla differenza tra l'entalpia dei prodotti e quella dei reagenti (l'entalpia di formazione dell'idrogeno e dell'azoto molecolari sono ovviamente nulle perché nelle condizioni standard essi sono proprio nella loro forma più stabile):

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reaz}}^0 &= 2\Delta H_f^0 \text{ NH}_3 = \\ &= 2 \cdot (-46,11) \text{ KJ} = -92,22 \text{ KJ}\end{aligned}$$

Per la convenzione dei segni possiamo affermare che il sistema cede calore ( $-92,22 \text{ KJ}$ ) all'ambiente esterno, ovvero quest'ultimo assorbe calore ( $+92,22 \text{ KJ}$ ) dal sistema.

Pertanto:  $Q_{\text{rev}} = +92,22 \text{ KJ}$ .

A questo punto possiamo calcolare il termine  $\Delta S_{\text{amb}}^0$ :

$$\Delta S_{amb}^0 = \frac{Q_{rev}}{T} =$$
$$= \frac{92,22 \text{ KJ}}{298,15 \text{ K}} \cdot 1000 \text{ J/KJ} = 309,31 \text{ J/K}$$

L'ambiente esterno, in seguito alla reazione avvenuta nel sistema, aumenta la sua entropia, infatti esso assorbe calore e pertanto esistono più microstati per ripartire l'energia delle sue particelle.

In conclusione:

$$\begin{aligned}\Delta S_{univ}^0 &= \Delta S_{sist}^0 + \Delta S_{amb}^0 = \\ &= -198,75 \text{ J/K} + 309,31 \text{ J/K} = 110,56 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Siccome la variazione di entropia dell'universo è positiva, per il secondo principio della termodinamica, possiamo affermare che la reazione considerata è spontanea.

**N.B.:** il fatto che la reazione sia spontanea non significa che la stessa sia veloce. La termodinamica, infatti, siccome non considera la struttura intima della materia (quantità e tipi di legami

chimici) non può stabilire il cammino seguito da una reazione chimica.

La reazione considerata, nelle condizioni standard, è estremamente lenta.

## *Esercizio 2*

*L'entropia molare standard dell'elio liquido a 4,22 K (pari alla sua temperatura di ebollizione) è  $17,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .*

*Sapendo che l'entalpia molare standard di vaporizzazione e la capacità termica molare a volume costante dell'elio sono rispettivamente  $84 \text{ J/mol}$  e  $12,62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , calcolare l'entropia molare standard a 298,15 K per l'elio ( $S^0_{298,15 \text{ K}}$ ) considerando il gas a comportamento ideale.*

Riepiloghiamo i dati:

$$T_{eb} = 4,22 \text{ K},$$

$$S^0_{4,22 \text{ K}} = 17,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$\Delta H^0_{vap} = 84 \text{ J/mol},$$

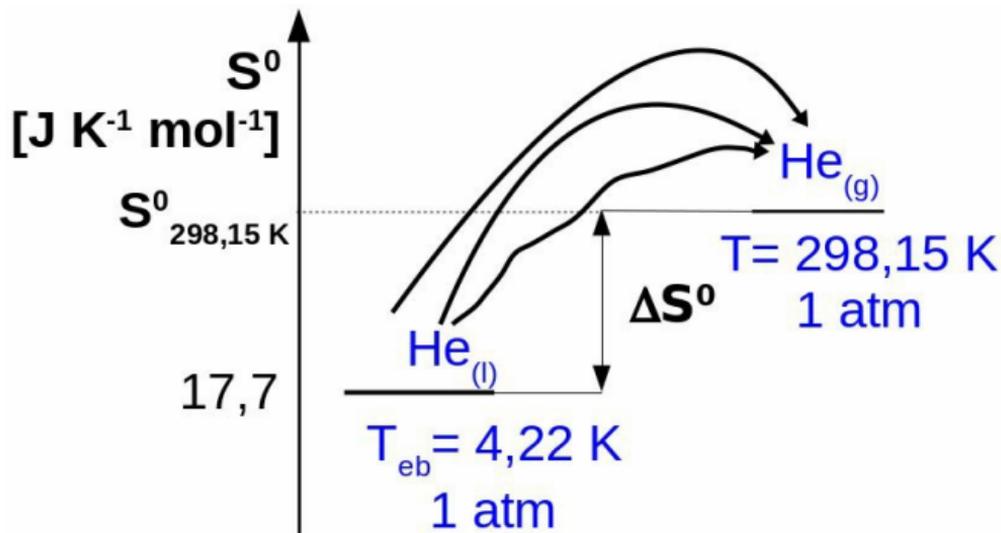
$$C_v = 12,62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Poiché i dati si riferiscono ad una mole di elio considereremo proprio una mole di sostanza.

Inoltre siccome la temperatura di ebollizione è riferita a  $1 \text{ atm}$ , si sottintende proprio tale valore di pressione.

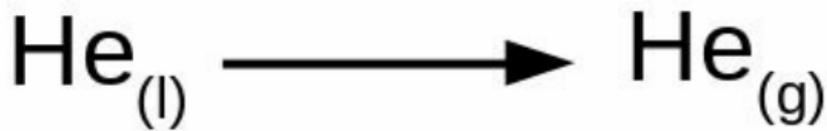
Come mostra la figura seguente,





**Fig. 62**

l'entropia a  $298,15 \text{ K}$  è data dal valore della stessa a  $4,22 \text{ K}$  sommato alla variazione di entropia ( $\Delta S^0$ ) relativa al processo:



$$T_{\text{eb}} = 4,22 \text{ K}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

**Fig. 63**

cioè:

$$S_{298,15K}^0 = S_{4,22K}^0 + \Delta S^0$$

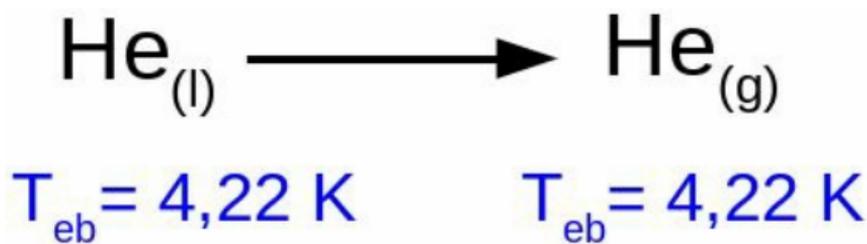
Il termine che non conosciamo è  $\Delta S^0$  e lo calcoleremo con la solita espressione

di Clausius  $\Delta S^0 = Q_{rev}/T$ , quindi il processo indicato in fig. (62) sarà considerato reversibile (la variazione di entropia non è influenzata dal percorso seguito dal sistema per passare dallo stato iniziale a quello finale).

Tuttavia nell'espressione di Clausius il termine  $T$  è la temperatura, costante, alla quale viene scambiato il calore  $Q_{rev}$ , mentre nel nostro caso la temperatura varia da  $4,22\text{ K}$  a  $298,15\text{ K}$ . Vedremo a breve come applicare l'equazione di Clausius in questo caso.

Il processo in questione può essere suddiviso in due step:

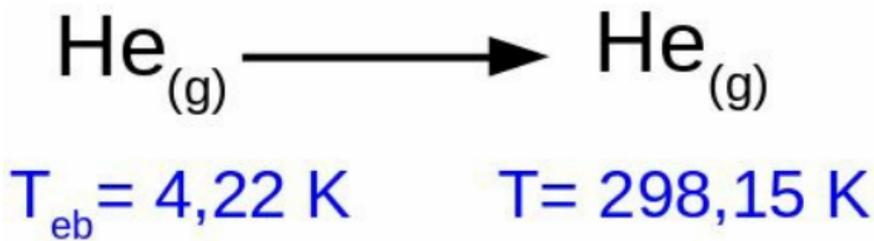
1. **vaporizzazione (o evaporazione):** l'elio liquido, che si trova alla temperatura di ebollizione, viene vaporizzato e passa quindi totalmente nella fase gassosa. La temperatura è chiaramente costante e pari a quella di ebollizione (4,22 K).



**Fig. 64**

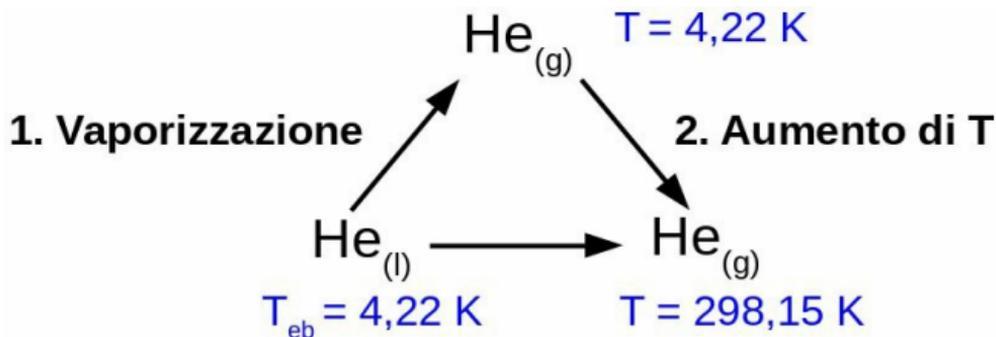
2. **riscaldamento:** il gas viene portato

d a  $4,22\text{ K}$  a  $298,15\text{ K}$  giungendo quindi allo stato finale.



**Fig. 65**

La fig. 66 mostra il tutto:



**Fig. 66**

Ovviamente è possibile scegliere qualsiasi percorso per passare dallo stato iniziale a quello finale, quello scelto (evaporazione e successivo riscaldamento) rappresenta il percorso più semplice.

La variazione di entropia dell'intero processo ( $\Delta S^0$ ) sarà la somma tra la variazione di entropia relativa alla

vaporizzazione dell'elio ( $\Delta S^0_{vap}$ ) e quella relativa al riscaldamento del gas ( $\Delta S^0_T$ ):

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{vap} + \Delta S^0_T$$

### Calcolo di $\Delta S^0_{vap}$

La variazione di entropia relativa al processo di vaporizzazione è facilmente calcolabile: nella formula di Clausius il termine  $Q_{rev}$  è l'entalpia di evaporazione

$(\Delta H^0_{vap})$  e  $T$  è la temperatura di ebollizione ( $T_{eb}$ ):

$$\Delta S^0_{vap} = \frac{\Delta H^0_{vap}}{T_{eb}}$$

### Calcolo di $\Delta S^0_{risc}$

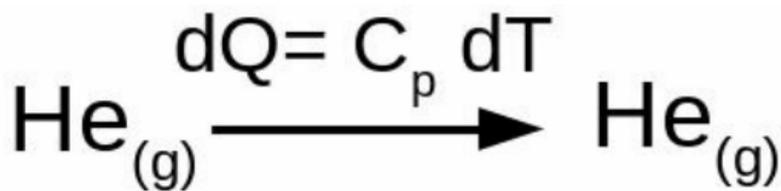
Nel processo di riscaldamento del gas la temperatura varia e l'applicazione della formula di Clausius è più difficile.

Il termine  $\Delta S^0_{risc}$  si calcola in questo modo: si fa aumentare la temperatura di un valore infinitesimo ( $dT$ ) per volta somministrando al gas il calore  $dQ_{rev}$  (ricordiamo che  $C_p = C_v + R$ ):

$$dQ_{rev} = C_p dT = (C_v + R) dT$$

Siccome  $dT$  è infinitesimo possiamo ritenere costante la temperatura durante ogni intervallo. Ogni volta che la temperatura aumenta di  $dT$  l'entropia del gas aumenta di  $dS = dQ/T = C_p dT/T$  (indichiamo  $dQ_{rev}$  semplicemente

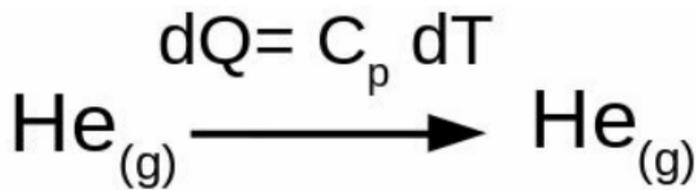
con  $dQ$ ):



$$T_{\text{eb}} = 4,22 \text{ K}$$

$$T = 4,22 + dT \text{ K}$$

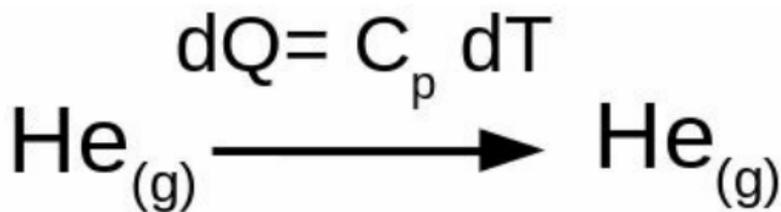
**Fig. 67**



$$T = 4,22 + dT \text{ K}$$

$$T = 4,22 + 2 dT \text{ K}$$

**Fig. 68**



$$T = 298 - dT \text{ K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

**Fig. 69**

La variazione di entropia  $\Delta S^0_{risc}$  sarà la somma dei vari  $dS$  che si ottengono ogni volta che aumentiamo la temperatura di  $dT$ , pertanto:

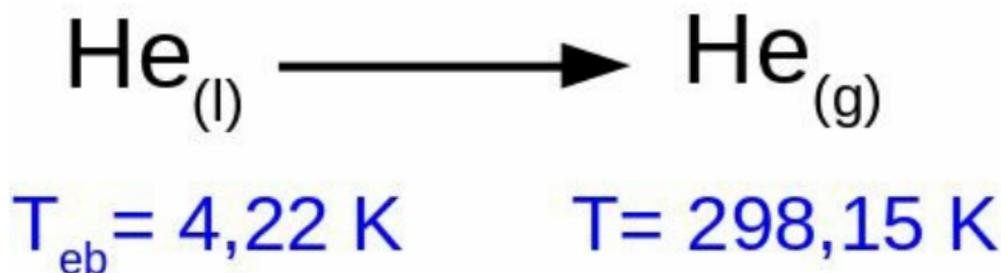
$$\Delta S_{risc}^0 = \int_{4,22}^{298,15} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \left( \frac{298,15}{4,22} \right)$$

Il termine  $\Delta S^0$  è quindi (ricordiamo ancora che  $C_p = C_v + R$ ):

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{eb}} + (C_v + R) \ln \left( \frac{298,15}{4,22} \right)$$

Ricapitolando: ci è stato chiesto il valore di entropia dell'elio a  $298,15 K$ . Esso è dato dalla somma tra il valore di

entropia dell'elio liquido all'ebollizione ( $S^0_{4,22\text{ K}}$ ) e la variazione di entropia ( $\Delta S^0$ ) del processo



**Fig. 63**

Pertanto:

$$\begin{aligned} S_{298,15K}^0 &= S_{4,22K}^0 + \Delta S^0 = \\ &= S_{4,22K}^0 + \Delta S_{vap}^0 + \Delta S_{risc}^0 = \\ &= 17,7 + \frac{84}{4,22} + (12,62 + 8,31) \ln \left( \frac{298,15}{4,22} \right) = \\ &= 126,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

# 1.10 Terzo principio della termodinamica

Per la relazione di Boltzmann  $S = k \cdot \ln n$  se il sistema termodinamico considerato può essere rappresentato da un solo microstato ( $n=1$ ) l'entropia del sistema stesso è zero. Ciò si verifica alla temperatura  $T=0$  K.

**Terzo principio della**

# termodinamica

**In un cristallo puro e perfetto, a  $T=0$  K l'entropia è nulla.**

Possiamo quindi usare lo stato termodinamico ipotetico in cui  $T=0$  K come riferimento ( $S(0 \text{ K})=0$ ) per il calcolo dell'entropia di un sistema ad una certa temperatura  $T$ :

$$\Delta S = \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T} = S(T) - S(0) = S(T)$$

(150)

e come avevamo già visto l'entropia dipende dalla temperatura del sistema.

# 1.11 Energia libera di Gibbs

Per valutare la spontaneità di un processo bisogna calcolare la variazione di entropia dell'universo provocata dal processo stesso:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{a.e.}$$

(149)

e pertanto siamo costretti a calcolare la

variazione di entropia dell'ambiente esterno.

Esiste però una funzione termodinamica che ci permette di prevedere la spontaneità di un processo considerando **solo** il sistema.

Consideriamo un sistema non isolato nel quale avviene, a pressione e temperatura costanti, una reazione.

Il calore eventualmente scambiato tra il sistema e l'ambiente esterno ( $\Delta H_{sist}$ ) è, per definizione, l'entalpia della reazione.

La variazione di entalpia

dell'ambiente esterno ( $\Delta H_{a.e.}$ ) è ovviamente opposta a quella del sistema:

$$\Delta H_{a.e.} = -\Delta H_{sist}$$

(151)

La variazione di entropia dell'ambiente esterno ( $\Delta S_{a.e.}$ ) è pertanto, applicando la formula di Clausius  $\Delta S = Q_{rev}/T$ :

$$\Delta S_{a.e.} = \frac{-\Delta H_{sist}}{T}$$

(152)

Possiamo quindi scrivere la variazione di entropia dell'universo ( $\Delta S_{univ}$ ) come:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T}$$

(153)

Moltiplicando a destra e a sinistra per  $-T$ :

$$-T\Delta S_{univ} = -T\Delta S_{sist} + \Delta H_{sist}$$

(154)

Se indichiamo con  $\Delta G$  il termine  $-T\Delta S_{univ}$ :

$$\Delta G = -T\Delta S_{univ}$$

(155)

otteniamo la variazione di una nuova funzione termodinamica:

**Variazione dell'energia  
libera di Gibbs  
( $\Delta G$ )**

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

(156)

dove l'energia libera di Gibbs è:

# Energia libera di Gibbs ( $G$ )

$$G = H - TS$$

(157)

Nell'espressione (156)  $\Delta H$  e  $\Delta S$  si riferiscono **solo** al sistema.

Inoltre, come dimostra la (155), il termine  $\Delta G$  contiene il termine  $-\Delta S_{univ}$ ,

quindi:

$\Delta G < 0$	<b>Processo spontaneo</b>
$\Delta G > 0$	<b>Processo non spontaneo (il processo avviene spendendo energia)</b>
$\Delta G = 0$	<b>Equilibrio</b>

**Tab. 11**

Nell'espressione (157) compaiono due funzioni di stato ( $H$  e  $S$ ) ed una variabile di stato ( $T$ ), quindi **l'energia libera di Gibbs è una funzione di stato.**

**Se il processo considerato avviene alla pressione di  $1 \text{ atm}$  si parla di variazione di energia libera standard ( $\Delta G^0$ ).**

È facile adesso comprendere il perché l'evaporazione dell'acqua, processo endotermico ( $\Delta H^0$  positivo), sia spontaneo: il forte aumento dell'entropia rende il  $\Delta G^0$  negativo (vedi relazione (156)).

Consideriamo ancora l'espressione (156)

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

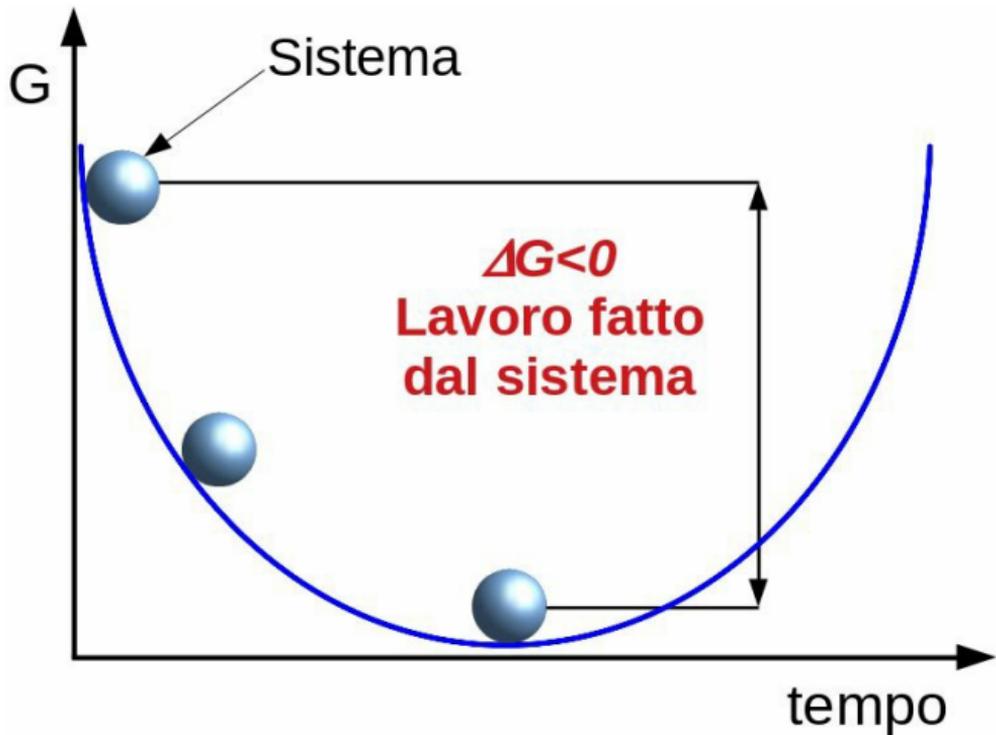
(156)

e supponiamo che il processo in questione sia esotermico e che termini con un equilibrio. Il termine  $\Delta H$  rappresenta quindi il calore ceduto dal sistema all'ambiente esterno (se il sistema non è isolato), convertibile in lavoro, mentre il prodotto  $T\Delta S$  contiene l'eventuale aumento dell'entropia (ad esempio un'espansione di un gas) del sistema stesso.

Possiamo pertanto affermare che **la variazione di energia libera è il lavoro massimo utile che si può estrarre dal**

**sistema** (per questo si parla di energia libera):  $\Delta G = -L_{\text{utile}}$ .

La fig. 70 mostra quanto appena detto. Il sistema è rappresentato da una sfera che si muove spontaneamente verso il basso e dopo un certo tempo questa sarà immobile, in equilibrio, nel punto più basso del percorso (il movimento della sfera rappresenta un processo chimico).



**Fig. 70**

La differenza di energia libera è il lavoro fatto dal sistema per passare dallo stato iniziale a quello finale. Nello stato finale (equilibrio) risulta  $\Delta G=0$  ed infatti il sistema non produce

lavoro e la sfera non si muove più.

Come abbiamo visto per l'entalpia di reazione, la variazione di energia libera per una generica reazione si esprime in termini di energia libera di formazione dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta G = \sum \Delta G_f \text{ Prod} - \sum \Delta G_f \text{ Reag}$$

(158)

# 1.12 Costante di equilibrio per gli equilibri omogenei

## **Equilibrio omogeneo**

**Equilibrio chimico nel quale tutte le sostanze coinvolte appartengono alla stessa fase.**

Abbiamo visto che la variazione di energia libera di un processo ci rivela la

spontaneità di quest'ultimo ed il lavoro massimo utile ottenibile.

Adesso vedremo che nel caso degli equilibri chimici la variazione di energia libera standard è correlata ad un termine (**costante di equilibrio**) che fornisce informazioni di natura quantitativa sugli equilibri stessi.

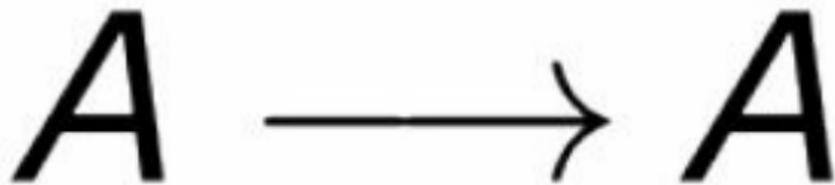
Si dimostra che a temperatura costante quando una mole di gas passa da uno stato iniziale ad uno finale la variazione di energia libera corrispondente è:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

(159)

dove  $P_f$  e  $P_i$  sono rispettivamente la pressione finale ed iniziale del gas.

Quindi, se una mole di gas  $A$  passa dalla pressione di  $1 \text{ atm}$  alla pressione  $P_A$



$$P^0 = 1 \text{ atm}$$

$$T$$

$$P_A$$

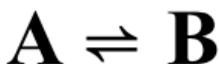
$$T$$

**Fig. 71**

la variazione di energia libera è:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

Consideriamo adesso il seguente equilibrio, in fase gas, che si svolge a temperatura costante  $T$ :



ed indichiamo le pressioni parziali di equilibrio di  $A$  e  $B$  rispettivamente con  $P_A$  e  $P_B$ .

Un modo per raggiungere questo equilibrio è di partire da  $A$  e  $B$ , entrambi alla pressione  $P^0 = 1 \text{ atm}$ , separati. Successivamente i due gas vengono portati alle pressioni  $P_A$  e  $P_B$  e quindi

miscelati.

La variazione di energia libera per il processo indicato in fig. 71 è:

$$\Delta G = G_A - G_A^0 = RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

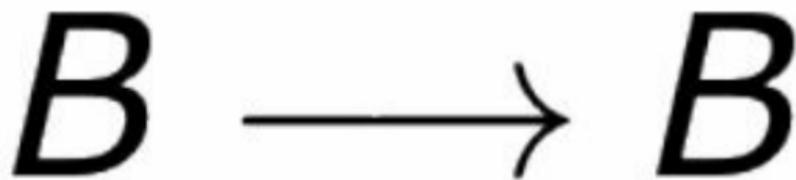
(161)

dove  $G_A^0$  è l'energia libera del gas  $A$  nel suo stato standard, quindi:

$$G_A = G_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

(162-1)

mentre la variazione di energia libera per il processo



$P^0 = 1 \text{ atm}$

$T$

$P_A$

$T$

**Fig. 72**

è

$$\Delta G = G_B - G_B^0 = RT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

**(163)**

dove  $G_B^0$  è l'energia libera del gas  $B$  nel suo stato standard, quindi:

$$G_B = G_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

(162-2)

Sottraendo la (162-1) dalla (162-2) otteniamo proprio la variazione di energia libera per l'equilibrio considerato  $A \rightleftharpoons B$  (ricordiamo che, trattandosi di un equilibrio,  $\Delta G = 0$ ):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_B}{P_A} = 0$$

(164)

dove  $\Delta G^0 = G_B^0 - G_A^0$ .

Dalla (164) otteniamo:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_B}{P_A}$$

(165)

Se indichiamo con  $K_{eq}$  (**costante di equilibrio**) il rapporto tra le pressioni

$P_B$  e  $P_A$ :

$$K_{eq} = \frac{P_B}{P_A}$$

(166)

otteniamo infine:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

(167)

Da notare, come dimostra la (166), che **la costante di equilibrio contiene informazioni quantitative** (nell'equilibrio considerato le pressioni parziali delle specie coinvolte).

In generale, per un equilibrio in fase

gassosa del tipo



dove  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono coefficienti stechiometrici, indicando con  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  e  $P_D$  le pressioni parziali all'equilibrio dei gas  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  rispettivamente, otteniamo una relazione analoga alla (165):

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Nell'espressione della costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali dei gas coinvolti ( $K_p$ ), al numeratore c'è il prodotto delle pressioni parziali dei prodotti ed al denominatore c'è il prodotto delle pressioni parziali dei reagenti. Tutti i termini sono elevati al coefficiente stechiometrico con cui le sostanze corrispondenti compaiono nell'equilibrio chimico.

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

(169)

---

**ATTENZIONE**



L'espressione

~~$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$~~

(170)- Formula SBAGLIATA

è **sbagliata** perché siccome compare la costante di equilibrio vuol dire che stiamo considerando un equilibrio chimico e pertanto  $\Delta G=0$ .

L'espressione corretta è invece la (167):  
 $\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$ .

---

Conoscendo il  $\Delta G^0$  dell'equilibrio chimico in questione è possibile, con la (167), calcolare la costante di equilibrio:

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

(171)

Prima che l'equilibrio sia stato raggiunto il rapporto tra le pressioni che compare nella (169) prende il nome di **quoziente di reazione**:

$$Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

(172)

Per l'equazione di stato dei gas ideali:  $P = cRT$ , dove  $c$  è la concentrazione del gas ( $c = n/V$  dove  $n$  e  $V$  sono rispettivamente il numero di moli ed il volume del gas). Possiamo pertanto scrivere:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

(173)

La relazione precedente è valida anche per gli equilibri che avvengono in soluzione. In questo caso il volume  $V$  è quello della soluzione.

Inoltre, come già visto per gli equilibri in fase gassosa, vale la relazione:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

(174)

e siccome compare  $\Delta G^0$  è necessario definire lo stato standard di una soluzione:

## **Stato standard di una soluzione**

**Stato termodinamico in cui la soluzione è alla pressione di *1 atm*, alla temperatura *25 °C* e alla concentrazione *1 M*.**

L'espressione della costante di equilibrio rappresenta la legge dell'azione di massa:

## **Legge dell'azione di massa**

**All'equilibrio, a temperatura costante, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni o pressioni parziali dei prodotti ed il prodotto delle concentrazioni o pressioni parziali dei reagenti, ciascun termine elevato al relativo coefficiente stechiometrico, è costante.**

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

(169)

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

(173)

In base alle relazioni (169) e (173) possiamo affermare che:

$K_{eq} > 1$	<b>Equilibrio spostato a destra</b> (□)
$K_{eq} < 1$	<b>Equilibrio spostato a sinistra</b> (□)

**Tab. 12**

Cerchiamo ora la correlazione tra  $K_p$  e  $K_c$ .

Per l'equilibrio in fase gassosa



l'espressione della costante di equilibrio  $K_c$  è la (173).

Poiché  $[A] = P_A/(RT)$ ,  $[B] = P_B/(RT)$ ,  $[C] = P_C/(RT)$  e  $[D] = P_D/(RT)$  possiamo scrivere:

$$K_c = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{-\Delta n}$$

(175)

dove  $\Delta n$  è la variazione del numero di moli secondo l'equazione stechiometrica:  $\Delta n = (c+d) - (a+b) = c+d-a-b$ .

Otteniamo infine:

$$K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

(176)

Inoltre, ricordando che per la legge di Dalton in una miscela di gas la

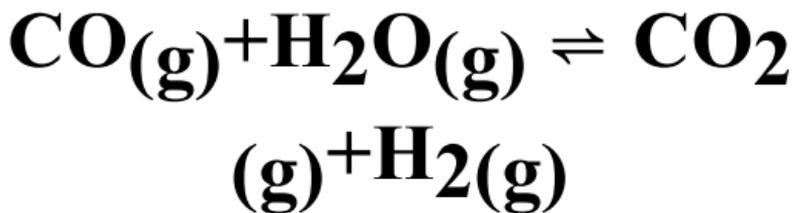
pressione parziale di un componente ( $P_i$ ) è data dalla pressione totale ( $P$ ) per la frazione molare di quel componente ( $P_i = P \chi_i$ ), possiamo scrivere la (169) anche in questo modo:

$$K_p = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} P^{\Delta n}$$

(177)

## *Esercizio 3*

*Ad una certa temperatura costante,  
per l'equilibrio*



*la costante  $K_c$  vale 3,2. Partendo da 4,5 mol di CO, 4 mol di CO<sub>2</sub> e 7 mol di H<sub>2</sub>O calcolare quante moli di H<sub>2</sub> si ottengono all'equilibrio.*

Quando le sostanze iniziano a reagire

l'unica reazione che può avvenire è quella verso la formazione dei prodotti perché non essendoci idrogeno la reazione inversa non si può verificare. Quest'ultima reazione diviene sempre più veloce man mano che si forma idrogeno mentre invece la reazione diretta (quella verso destra) diviene sempre più lenta man mano che si consumano i reagenti. Dopo un certo tempo (che la termodinamica, siccome non considera la struttura della materia, non è in grado di calcolare perché non può studiare il meccanismo di una reazione; *te lo ricordi, vero?*) le due reazioni avvengono alla stessa velocità e si ha quindi un equilibrio nel quale le moli delle quattro specie chimiche non

cambiano nel tempo.

All'equilibrio le moli di  $CO$  e  $H_2O$  saranno minori di quelle iniziali ( $4,5-x$  mol e  $7-x$  mol rispettivamente) mentre le moli di  $CO_2$  e  $H_2$  saranno maggiori di quelle iniziali ( $4+x$  mol e  $x$  mol rispettivamente):

	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>
<b>Inizio</b>	<b>4,5 mol</b>	<b>7 mol</b>	<b>4 mol</b>	<b>0 mol</b>

<b>Equilibrio</b>	<b>4,5-x mol</b>	<b>7-x mol</b>	<b>4+x mol</b>	<b>x mol</b>
-------------------	----------------------	--------------------	--------------------	------------------

**Tab. 13**

Siccome i coefficienti stechiometrici sono uguali (variazione del numero di moli:  $\Delta n = 2 - 2 = 0$ ) il numero totale di moli non cambia (*15,5 mol*), infatti se due moli di reagenti si consumano se ne formano due di prodotti e viceversa.

Poiché sappiamo il valore della costante  $K_c$  scriviamo la sua espressione:

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = 3,2$$

e sostituiamo i quattro termini con i rispettivi rapporti moli su volume:

$$K_c = \frac{\frac{(4+x)}{V} \frac{x}{V}}{\frac{(4,5-x)}{V} \frac{(7-x)}{V}} = 3,2$$

ovvero:

$$K_c = \frac{(4 + x)x}{(4,5 - x)(7 - x)} = 3,2$$

**Notiamo quindi che se  $\Delta n=0$  il volume non influenza l'equilibrio, quindi se variamo il volume il numero di moli delle quattro specie chimiche coinvolte non cambia.**

Alla fine si ottiene l'equazione di secondo grado:

$$2,2x^2 - 40,8x + 100,8 = 0$$

che ammette due soluzioni, ma solo una avrà significato dal punto di vista chimico:

$$x_1 = 15,6 \text{ mol}$$

$$x_2 = 2,9 \text{ mol}$$

Il valore  $15,6 \text{ mol}$  non ha senso (partendo da  $4,5 \text{ mol}$  di  $CO$  e da  $7 \text{ mol}$  di  $H_2O$  non se ne possono consumare  $15,6$ ) quindi il risultato corretto è  $2,9 \text{ mol}$ .

In base alla tabella precedente vediamo che il numero di moli di idrogeno che si ottengono all'equilibrio è proprio pari a  $x$ , quindi  $n_{H_2} = 2,9 \text{ mol}$ .

# 1.13 Costante di equilibrio per gli equilibri eterogenei

## **Equilibrio eterogeneo**

**Equilibrio chimico nel quale tutte le sostanze coinvolte non appartengono alla stessa fase.**

Gli equilibri eterogenei sono più facili da trattare rispetto a quelli

omogenei. Infatti mentre i gas si possono espandere e comprimere, **i solidi ed i liquidi hanno invece un volume costante e pertanto la loro concentrazione è costante**: se indichiamo con  $n_A$ ,  $V$ ,  $m_A$  e  $M_A$  rispettivamente il numero di moli, il volume, la massa e la massa molare di una sostanza pura  $A$  la concentrazione di quest'ultima è costante, infatti:

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A} \frac{1}{V}$$

(178)

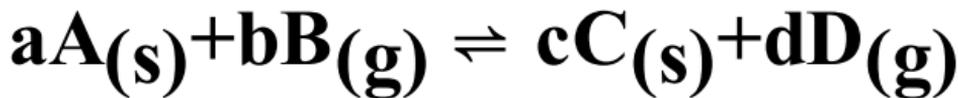
ovvero, siccome il rapporto  $m_A/V$  è la densità della specie  $A$ :

$$[A] = \frac{m_A}{V} \frac{1}{M_A} = \text{cost.}$$

(179)

Quindi le concentrazioni di solidi e liquidi puri sono incluse nei valori delle costanti di equilibrio  $K_c$ .

Ad esempio nell'equilibrio:



la costante di equilibrio  $K'_c$  è:

$$K'_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

(180)

e siccome le concentrazioni di  $A$  e  $C$  sono costanti possiamo scrivere:

$$K_c = \frac{[D]^d}{[B]^b}$$

(181)

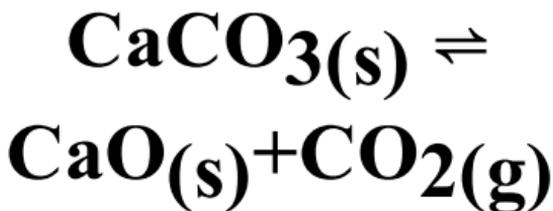
dove  $K_c = K'_c \cdot [A]^a / [C]^c$

Inoltre anche le pressioni di vapore dei solidi e dei liquidi sono costanti e quindi, per il medesimo equilibrio possiamo scrivere:

$$K_p = \frac{p_D^d}{p_B^b}$$

(182)

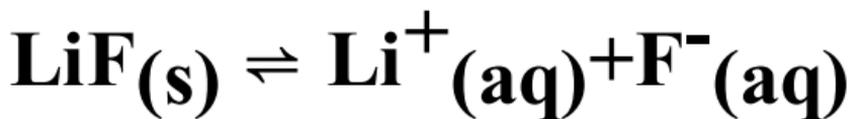
Per l'equilibrio:



l'unica specie gassosa è l'anidride carbonica e quindi l'espressione della costante  $K_p$  è:

$$K_p = P_{CO_2}$$

Nell'equilibrio in fase acquosa:



la costante  $K_c$  è:

$$K_c = [Li^+][F^-]$$

# 1.14 Principio di Le Châtelier

Ricordiamo che a temperatura costante per un equilibrio omogeneo del tipo:



l'espressione della costante di equilibrio  $K_c$  è la seguente:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

(173)

e quindi, ricordando che la concentrazione è il rapporto  $n/V$ ;

$$K_c = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} V^{-\Delta n}$$

(183)

dove  $\Delta n$  è la variazione del numero di moli:  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ .

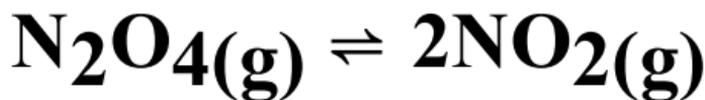
Per il medesimo equilibrio l'espressione della  $K_p$  in funzione delle frazioni molari è, come già visto:

$$K_p = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} P^{\Delta n}$$

(177)

## Esempio

Consideriamo l'equilibrio, a temperatura costante,



dove  $\Delta n = 2 - 1 = 1 > 0$ .

Per la (183) l'espressione della costante  $K_c$  è:

$$K_c = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}} \frac{1}{V}$$

Poiché la temperatura è costante anche  $K_c$  lo è, pertanto in base alla formula precedente possiamo affermare che:

**Per gli equilibri caratterizzati da un aumento del numero totale di moli ( $\Delta n > 0$ ):**

- un aumento di volume provoca un aumento delle moli di prodotto e quindi una diminuzione delle moli dei reagenti (equilibrio spostato a destra);
- una diminuzione di volume provoca una diminuzione delle moli dei prodotti e quindi un aumento delle moli dei reagenti (equilibrio spostato a sinistra).

Ad esempio, un aumento di volume favorisce la reazione diretta perché questa produce più moli.

Per questo equilibrio la formula

relativa alla costante  $K_p$  in funzione delle frazioni molari è invece:

$$K_p = \frac{\chi_{NO_2}^2}{\chi_{N_2O_4}} P$$

Siccome la costante  $K_p$  non cambia, in base alla formula precedente:

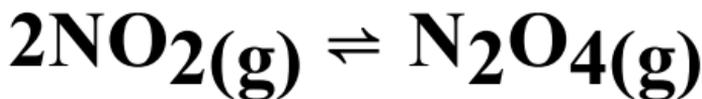


**Per gli equilibri caratterizzati da un aumento del numero totale di moli ( $\Delta n > 0$ ):**

- un aumento della pressione provoca una diminuzione delle moli di prodotto (equilibrio spostato a sinistra);**
- una diminuzione della pressione provoca un aumento delle moli di prodotto (equilibrio spostato a destra).**

Ad esempio, una diminuzione di pressione favorisce la reazione diretta perché questa produce più moli.

Consideriamo l'equilibrio, a temperatura costante,:



dove  $\Delta n = 1 - 2 = -1 < 0$ .

L'espressione della costante  $K_c$  è:

$$K_c = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2}^2} V$$

e pertanto:

**Per gli equilibri caratterizzati da una diminuzione del numero totale di moli ( $\Delta n < 0$ ):**

- **un aumento di volume provoca una diminuzione delle moli di prodotto (equilibrio spostato a sinistra);**
- **una diminuzione di volume provoca un aumento delle moli di prodotto (equilibrio spostato a destra).**

Ad esempio, una diminuzione di

volume favorisce la reazione diretta perché questa produce una diminuzione del numero totale di moli.

Per quanto riguarda invece l'espressione della  $K_p$  in funzione delle frazioni molari:

$$K_p = \frac{\chi_{N_2O_4}}{\chi_{NO_2}^2} \frac{1}{P}$$

quindi

---

**Per gli equilibri caratterizzati da una diminuzione del numero totale di moli ( $\Delta n < 0$ ):**

- un aumento della pressione provoca un aumento delle moli di prodotto (equilibrio spostato a destra);**
- una diminuzione di pressione provoca una diminuzione delle moli di prodotto (equilibrio spostato a sinistra).**

Ricapitolando:

$$\Delta n > 0$$

<b>Diminuzione della pressione</b>	<b>Equilibrio spostato a destra</b>
<b>Aumento della pressione</b>	<b>Equilibrio spostato a sinistra</b>
<b>Diminuzione del volume</b>	<b>Equilibrio spostato a sinistra</b>
<b>Aumento del volume</b>	<b>Equilibrio spostato a destra</b>

**Tab. 14**

$$\Delta n < 0$$

<b>Diminuzione della pressione</b>	<b>Equilibrio spostato a sinistra</b>
<b>Aumento della pressione</b>	<b>Equilibrio spostato a destra</b>
<b>Diminuzione del volume</b>	<b>Equilibrio spostato a destra</b>
<b>Aumento del volume</b>	<b>Equilibrio spostato a sinistra</b>

**Tab. 15**

Notiamo che, ad esempio, se l'equilibrio genera più moli di quelle iniziali ( $\Delta n > 0$ ) un incremento del volume tende ad essere compensato da uno spostamento a destra dell'equilibrio (si forma più prodotto).

Anche una diminuzione della pressione tende ad essere annullata da uno spostamento a destra dell'equilibrio.

In generale, **un'azione esterna che rompe l'equilibrio tende ad essere annullata dal sistema in modo da ripristinare l'equilibrio stesso (principio di Le Châtelier).**

**Principio di Le Châtelier**

**Se un sistema all'equilibrio viene perturbato mediante variazione di una o più variabili termodinamiche, esso reagirà cambiando almeno un'altra variabile per cercare di annullare la perturbazione ripristinando quindi l'equilibrio.**

Negli esempi citati abbiamo visto che cambiando la pressione o il volume del sistema quest'ultimo ripristina l'equilibrio cambiando altre variabili, cioè il numero di moli dei prodotti e quindi anche dei reagenti.

Abbiamo incontrato nuovamente il principio di Le Châtelier. La volta precedente (vedi *par. 1.5*) abbiamo usato questo principio per spiegare altri tipi di **equilibri**, quelli multifasici costituiti da una sola specie chimica (equilibri solido-liquido, liquido-gas, ecc...).

Con il principio di Le Châtelier è possibile prevedere anche l'andamento degli equilibri che assorbono/sviluppano calore ( $Q$ ) quando viene aggiunto o sottratto calore al sistema. Possiamo infatti trattare  $Q$  come un prodotto o come un reagente a seconda dei casi.

Ad esempio nell'equilibrio:



il calore può essere considerato come se fosse un reagente, pertanto se forniamo del calore al sistema verrà prodotto più  $B$ , a spese di parte di  $A$  e di  $Q$ , per eliminare il calore aggiunto e ristabilire quindi l'equilibrio. Quest'ultimo si sposterà pertanto a destra.

Se invece assorbiamo del calore dal sistema verranno prodotti più  $A$  e  $Q$ , a spese di una parte  $B$ , in modo da rigenerare il calore sottratto e quindi ristabilire l'equilibrio. Quest'ultimo si sposterà pertanto a sinistra.

Invece nell'equilibrio:



il calore può essere considerato come se fosse un prodotto, pertanto se forniamo del calore al sistema verrà prodotto più  $A$ , a spese di parte di  $B$  e di  $Q$ , in modo da consumare il calore aggiunto ed ottenere nuovamente l'equilibrio, che si sposterà pertanto a sinistra.

Se invece assorbiamo del calore dal sistema verranno prodotti più  $B$  e  $Q$ , a spese di parte di  $A$ , per rigenerare il calore sottratto e ristabilire l'equilibrio, che si sposterà pertanto a destra.

In sintesi:



**Sottrazione di  
calore**

**Equilibrio spostato a  
sinistra**

**Rilascio di  
calore**

**Equilibrio spostato a  
destra**

**Tab. 16**



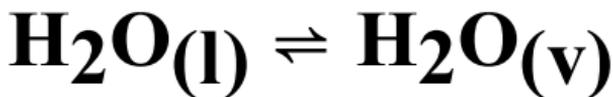
**Sottrazione di  
calore**

**Equilibrio spostato a  
destra**

<b>Rilascio di calore</b>	<b>Equilibrio spostato a sinistra</b>
---------------------------	---------------------------------------

**Tab. 17**

Nell'equilibrio



se forniamo del calore al sistema una parte di liquido evaporerà in maniera da eliminare il calore aggiunto e l'equilibrio sarà ripristinato.

Se assorbiamo del calore dal sistema una parte di vapore condenserà in maniera da rigenerare il calore perso

dal sistema stesso e si otterrà nuovamente l'equilibrio.

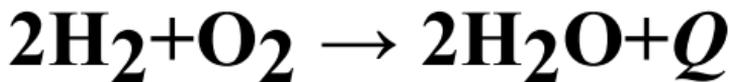
---

## ATTENZIONE!



Il principio di Le Châtelier riguarda solo gli equilibri chimici ( $\rightleftharpoons$ ) e non può essere applicato alle reazioni irreversibili ( $\rightarrow$ )!

**La reazione**



**non è impedita bensì accelerata se  
forniamo calore al sistema!**

---

# **2. Chimica cinetica**



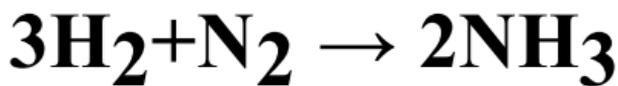
## 2.1 Introduzione

Grazie alla termodinamica è possibile prevedere l'evoluzione di un sistema, dovuta ad un processo, senza considerare la struttura della materia di cui è composto quel sistema.

Ad esempio, siccome la solubilizzazione di un gas in un liquido è un processo endotermico, possiamo facilmente prevedere che, per il principio di Le Châtelier, tale solubilità diminuisce se forniamo calore al sistema. Quest'informazione la deduciamo senza studiare la struttura delle molecole di quel gas.

Se però trascuriamo la struttura della materia siamo costretti ad ignorare il meccanismo di una reazione e non possiamo quindi prevedere la velocità della reazione stessa.

Ad esempio, la reazione



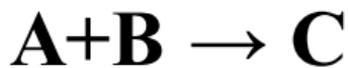
è spontanea a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1\text{ atm}$  perché  $\Delta G^0 < 0$  ma ignorando la struttura delle molecole di idrogeno e azoto (quest'ultima contiene un triplo legame!) non possiamo prevedere l'estrema lentezza di questa reazione nelle condizioni standard.

# **Reazione spontanea non vuol dire automaticamente veloce.**

Con la chimica cinetica è invece possibile, studiando la velocità di una reazione, ottenere informazioni sul meccanismo della reazione stessa e capire come agire per aumentare la sua velocità.

## 2.2 Definizione della velocità

Consideriamo la reazione



dove  $C$  è generato da un urto tra  $A$  e  $B$ .

Possiamo affermare intuitivamente che la velocità della reazione è data dalla variazione nel tempo delle quantità delle sostanze coinvolte.

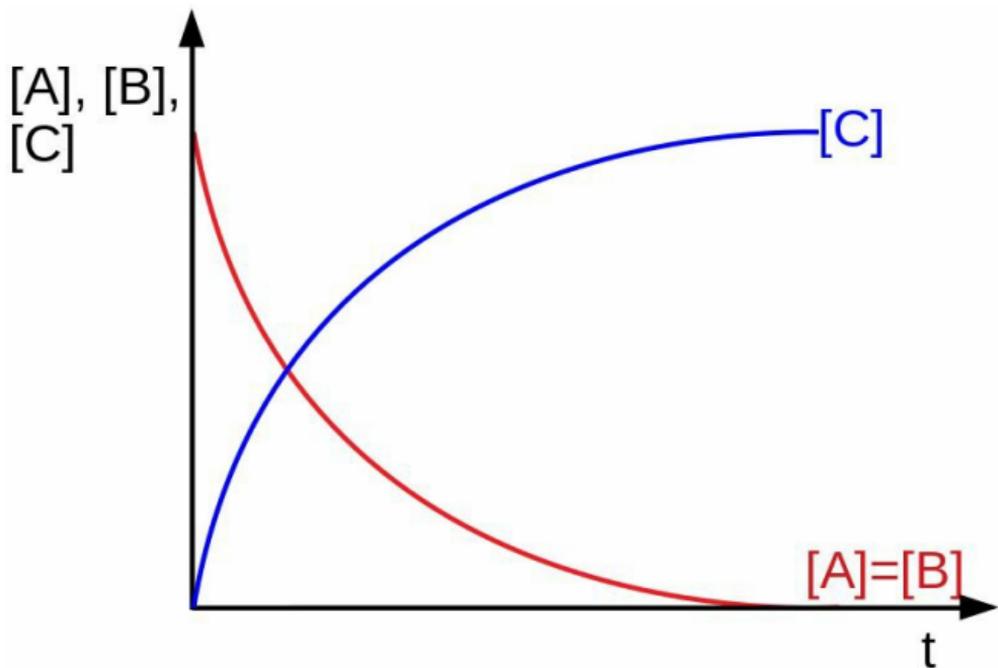
Dobbiamo però essere più chiari sulle parole "tempo" e "quantità".

È preferibile considerare la concentrazione e non le moli di una sostanza perché ad esempio, a parità di moli, maggiore è il volume di reazione minore è la probabilità di impatto tra le molecole dei reagenti e quindi minore sarà la velocità di reazione. Utilizzando invece le concentrazioni si possono confrontare valori di velocità senza considerare il volume di reazione.

Possiamo affermare che, siccome le concentrazioni di  $A$  e  $B$  diminuiscono nel tempo, anche la velocità con cui  $C$  è generato diminuirà nel tempo.

L'andamento nel tempo delle concentrazioni delle tre specie chimiche è mostrato in fig. 73:





**Fig. 73**

Se partiamo da quantità stechiometriche di reagenti (cioè nessun reagente è presente in eccesso), siccome questi reagiscono in rapporto  $1:1$ , le loro concentrazioni variano nel tempo allo stesso modo. In particolare, queste

concentrazioni diminuiscono sempre più lentamente perché al diminuire dei loro valori, a causa della reazione, diminuisce la probabilità di impatto tra particelle di  $A$  e  $B$ . Per tale motivo sia la velocità con cui i reagenti si consumano sia la velocità di formazione di  $C$  diminuiscono nel tempo.

Dopo un certo tempo le concentrazioni dei reagenti saranno nulle e quindi la concentrazione del prodotto sarà costante.

Il rapporto tra la concentrazione di  $C$  ottenuta alla fine della reazione ed il tempo necessario perché questa si svolga totalmente è la velocità media. Per avere la velocità istantanea al tempo

$t$  (che d'ora in poi chiameremo semplicemente "velocità") bisogna considerare l'intervallo infinitesimo di tempo che va da  $t$  a  $t+dt$  perché in tale intervallo la velocità è sicuramente costante.

La velocità in funzione della concentrazione di  $C$  è quindi:

$$v = \frac{[C]_{t+dt} - [C]_t}{(t + dt) - t} = \frac{d[C]}{dt}$$

(184)

La variazione di concentrazione di  $C$  ( $d[C]$ ) è sicuramente infinitesima perché

avviene in un intervallo di tempo infinitesimo ( $dt$ ).

Ovviamente possiamo esprimere la velocità anche in funzione della concentrazione dei reagenti, bisogna però utilizzare il segno meno perché altrimenti si ottiene una velocità negativa (ad esempio  $[A]_{t+dt} < [A]_t$ ):

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

(185)

Se invece la reazione è del tipo:



il rapporto  $d[C]/dt$  va diviso per due altrimenti otteniamo una velocità doppia rispetto a quella ottenuta considerando i reagenti:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

(186)

In conclusione:

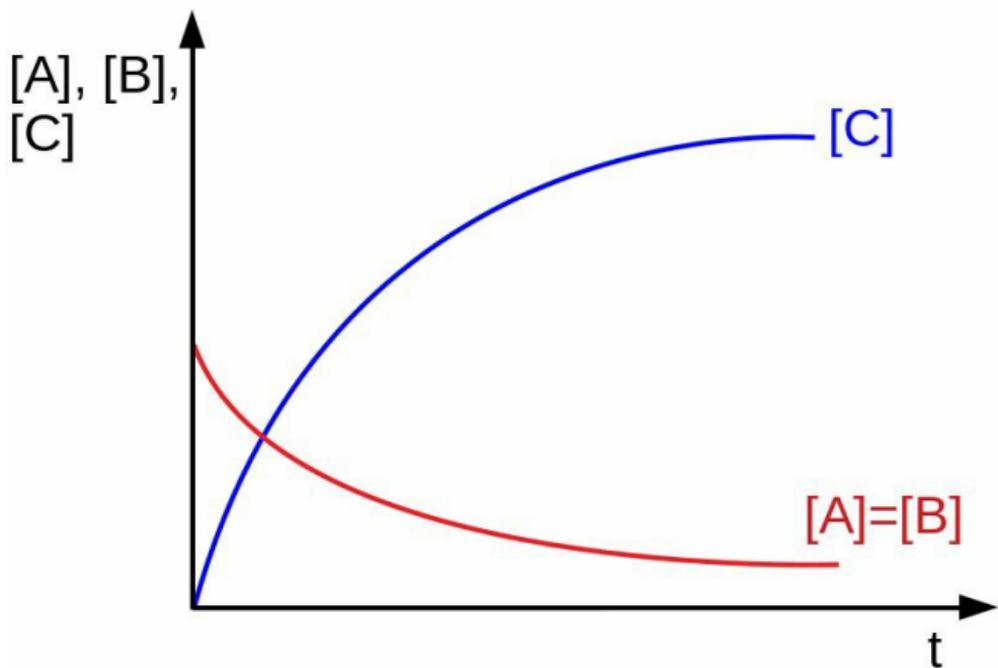
**La velocità di una reazione è la variazione di concentrazione di una sostanza, in un intervallo infinitesimo di tempo, coinvolta nella reazione stessa. Il rapporto va diviso per il coefficiente stechiometrico della sostanza considerata e va posto il segno meno se si**

**tratta di un reagente.**

Se invece la reazione considerata è un equilibrio:



la concentrazione finale di  $C$  è minore rispetto al caso precedente perché i reagenti non si consumano totalmente:

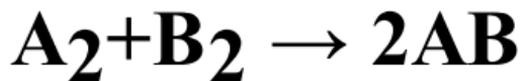


**Fig. 74**

## 2.3 Espressione della velocità

Per ottenere l'espressione della velocità bisogna capire da quali fattori è influenzata.

Consideriamo la reazione:



e supponiamo che si tratti di una reazione elementare, la cui definizione è la seguente:

# Reazione elementare

**Reazione che avviene con un unico atto reattivo (impatto) e che pertanto non è la somma di più reazioni.**

I fattori che determinano la velocità di una reazione sono: la frequenza degli urti, il fattore sterico ed il fattore energetico.

## Frequenza degli urti

Maggiore è la concentrazione dei reagenti maggiore è la frequenza degli urti e quindi la probabilità (non la certezza, bisogna considerare infatti gli altri due fattori prima menzionati) di avere i prodotti.

Possiamo pertanto scrivere:

$$v = k[A_2][B_2]$$

(187)

Quando la reazione è elementare, nell'espressione della velocità ogni concentrazione di reagente è elevata ad un numero pari al coefficiente stechiometrico con cui quel reagente compare nella reazione.

Nel nostro caso le concentrazioni di  $A_2$  e  $B_2$  sono elevate quindi ad uno.

## Fattore sterico

Gli urti devono coinvolgere parti reattive delle molecole, cioè è necessaria una geometria favorevole d'impatto.

La reazione considerata potrebbe (perché bisogna considerare anche il terzo fattore) generare il prodotto  $AB$  solo se l'urto avviene secondo la seguente geometria:



**Fig. 75**

dove le linee tratteggiate in fig. 75 rappresentano legami chimici

parzialmente formati o rotti nel **complesso attivato** (insieme di intermedi di reazione molto reattivi, vedi fig. 76). Chiaramente l'energia potenziale del complesso attivato è maggiore (infatti è molto instabile) sia di quella dei reagenti sia di quella dei prodotti.

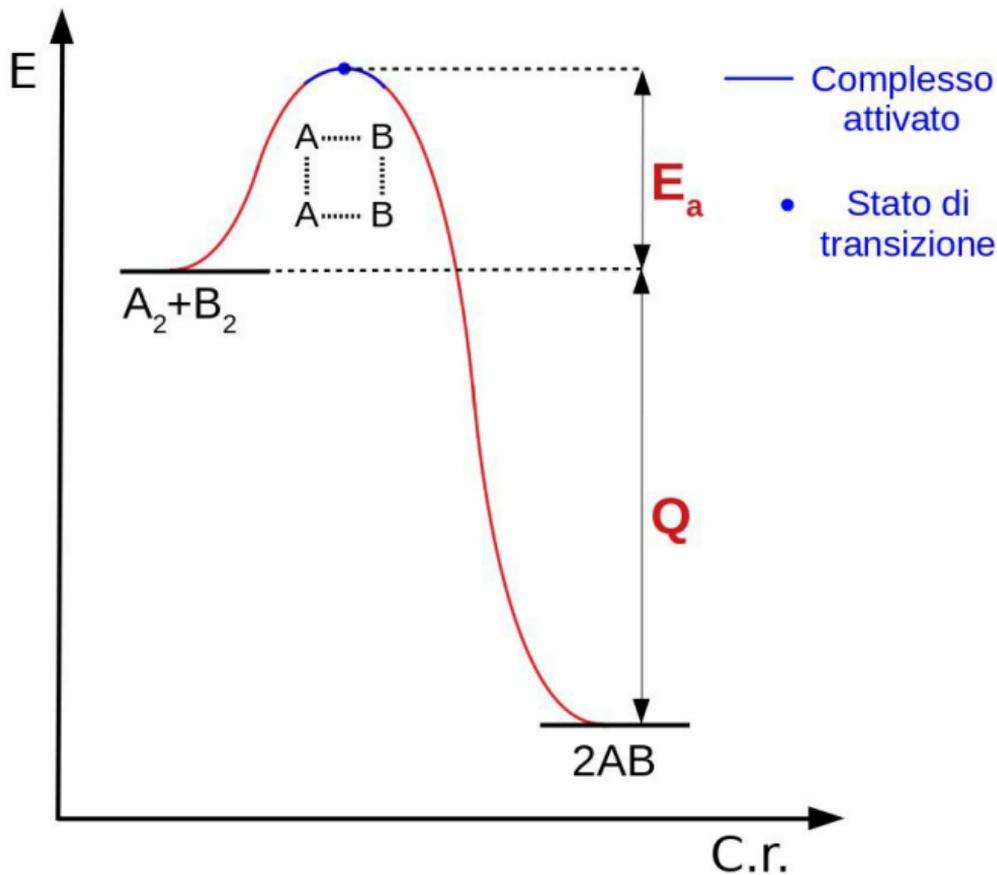
L'intermedio di reazione avente il massimo valore di energia potenziale è lo **stato di transizione**.

## **Stato di transizione**

**Intermedio di reazione che possiede il massimo valore di energia potenziale (quindi la massima**

**instabilità).**

Se riportiamo l'energia potenziale del sistema ( $E$ ) contro la **coordinata di reazione** (parametro che rappresenta lo stadio di avanzamento di una reazione) otteniamo:



**Fig. 76**

La differenza tra l'energia potenziale dei prodotti e quella dei reagenti è il calore coinvolto nella reazione.

Nell'esempio di fig. 76 la reazione è esotermica ( $Q < 0$ ).

Se invece la geometria d'impatto è la seguente:



**Fig. 77**

la molecola  $AB$  non si potrà generare.

**Fattore energetico**

Poiché bisogna rompere dei legami chimici nei reagenti per ottenere i prodotti, solo le molecole dei reagenti che hanno un'energia eguale o superiore ad un certo valore (**energia di attivazione,  $E_a$** ) potrebbero, in seguito all'urto, generare i prodotti.

## **Energia di attivazione ( $E_a$ )**

**Energia minima che le molecole dei reagenti coinvolte nell'urto devono avere per generare i prodotti ed è pari alla differenza tra l'energia potenziale dello stato di transizione**

**e quella dei reagenti.**

Le energie cinetiche delle molecole, come già visto, sono distribuite secondo la funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann e quindi la frazione di particelle aventi energia eguale o superiore a  $E_a$  è data dalla relazione:

$$\frac{N}{N_{tot}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(21-bis)

Sulla base dei tre fattori precedentemente menzionanti l'espressione della velocità per la reazione elementare  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  è:

$$v = A e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_2][B_2]$$

dove:

- **$A$  è il fattore pre-esponenziale** che tiene conto del fattore sterico e della frequenza degli urti mentre  $[A_2]$  e  $[B_2]$  sono le concentrazioni di  $A_2$  e  $B_2$  rispettivamente;
- l'esponenziale tiene conto del fattore energetico;
- il prodotto  $[A_2] \cdot [B_2]$  tiene conto della frequenza degli urti: maggiori sono le concentrazioni maggiori sono le probabilità che si verifichino urti.

Confrontando le espressioni (187) e (188) possiamo affermare che la costante  $k$  della (187) è il prodotto tra il fattore pre-esponenziale e l'esponenziale.

Se un urto soddisfa sia il fattore sterico che il fattore energetico prende il nome di **urto efficace** (per ottenere i prodotti).

L'unità di misura della velocità è  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (concentrazione al secondo).

Il prodotto tra il fattore pre-esponenziale e l'esponenziale ci dà l'**equazione di Arrhenius**:

## Equazione di Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(189)

La costante  $k$  prende il nome di **costante di velocità o velocità specifica di reazione**, infatti se le concentrazioni sono unitarie si ottiene

$$v=k.$$

## 2.3.1 Influenza dell'energia di attivazione sulla velocità

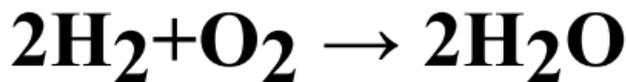
Come dimostra l'espressione (188) **una riduzione dell'energia di attivazione provoca un aumento esponenziale della velocità di reazione (aumentano gli urti efficaci).**

Dalla fig. 76 (ricordiamo che  $E$  è l'energia potenziale del sistema) notiamo che l'energia di attivazione è la differenza tra l'energia dello stato di

transizione e quella dei reagenti, quindi solo se le particelle dei reagenti hanno energia eguale o superiore a  $E_a$  potrebbero (c'è anche il fattore sterico da soddisfare) generare i prodotti.

**I catalizzatori** (ad esempio metalli, ioni  $H^+$  provenienti dalla dissociazione degli acidi, enzimi) **sono agenti che abbassano l'energia di attivazione velocizzando quindi la reazione.**

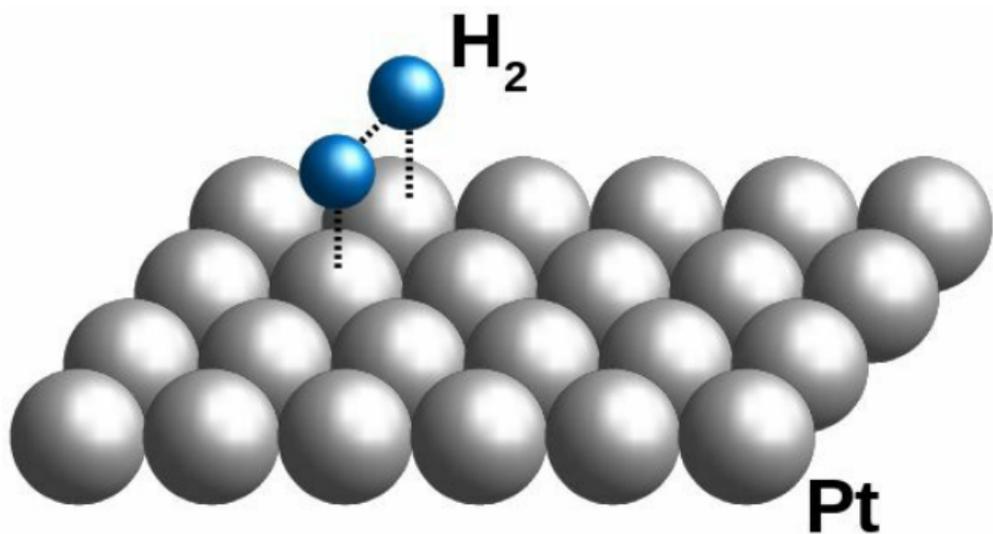
Ad esempio per la reazione esotermica



$\Delta G^0 < 0$ , la reazione è quindi spontanea

ma è estremamente lenta.

Utilizzando del platino come catalizzatore la reazione diventa invece molto veloce: per questioni geometriche le molecole di idrogeno si adsorbono sulla superficie del platino e le interazioni  $Pt-H_2$  indeboliscono il legame della molecola  $H_2$ :



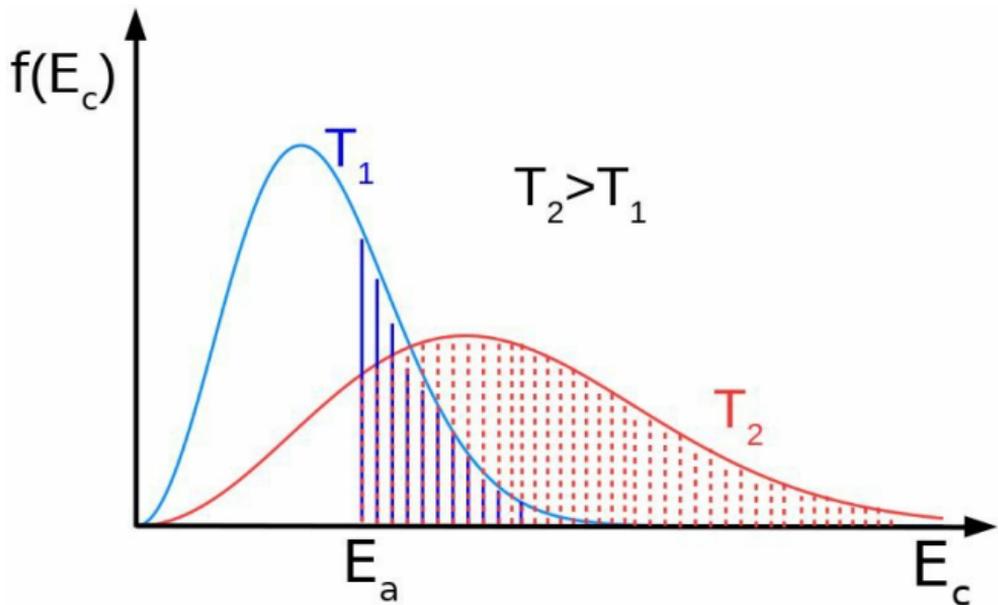
## Fig. 78

L'energia di attivazione di conseguenza diminuisce e la reazione considerata, in prossimità del catalizzatore, avviene velocemente. Il calore rilasciato aumenta localmente la temperatura e accelera la reazione (vedi la (188)) nei dintorni con rilascio di ulteriore calore e così via.

Si comprende quindi che, come avviene sempre nella catalisi, **il catalizzatore non si consuma durante la reazione ma resta inalterato**, per tale motivo la quantità di catalizzatore da utilizzare è sempre molto modesta.

## 2.3.2 Influenza della temperatura sulla velocità di reazione

Per l'equazione di Arrhenius, (189), un aumento della temperatura provoca un aumento esponenziale della velocità di reazione perché, per la (21-bis), aumenta il numero di molecole che può dare un urto efficace [\[11\]](#)[\[12\]](#), come già descritto anche nella figura seguente:



**Fig. 11**

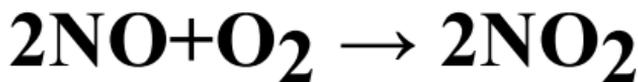
[11] Dall'espressione (12)

$$PV = \frac{1}{3} N m v^2 = \text{cost. } T$$

(12)

dove  $m$  e  $v$  sono rispettivamente la massa e la velocità di una particella, siccome  $v \propto T^{(1/2)}$ , un aumento di temperatura genera un aumento anche della frequenza degli urti e quindi anche del fattore pre-esponenziale. Ovviamente l'effetto maggiore si ha sull'esponenziale.

[\[12\]](#) In alcuni casi un aumento della temperatura porta ad una diminuzione della velocità della reazione, ad esempio nella reazione

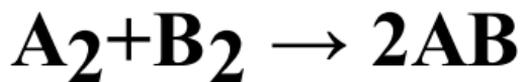


il complesso attivato ( $NO \cdot O_2$ ) si forma sempre più difficilmente all'aumentare della temperatura per la debolezza del legame tra  $NO$  e  $O_2$ .

## 2.4 Ordine della reazione

In questo paragrafo vedremo che **per ottenere informazioni sul meccanismo di una reazione è indispensabile conoscere l'ordine della reazione stessa.**

Abbiamo ipotizzato che la reazione:



avvenga con un unico atto reattivo (reazione elementare):



**Fig. 75**

pertanto l'espressione della velocità è:

$$v = k[A_2][B_2]$$

(187)

Definiamo adesso l'ordine di reazione:

## **Ordine di reazione**

**Somma degli esponenti delle concentrazioni che compaiono nell'espressione della velocità.**

Per la (187) possiamo quindi

affermare che la reazione considerata è del secondo ordine, inoltre essa è del primo ordine (o di ordine uno) sia rispetto ad  $A_2$  sia rispetto a  $B_2$ .

Consideriamo la reazione generica:



e supponiamo di voler conoscere, almeno parzialmente, il meccanismo della reazione stessa.

Poiché il processo coinvolge tre molecole di reagenti è estremamente improbabile che la reazione sia

elementare (tre particelle che, per caso, si urtano!), quindi l'espressione della velocità non sarà la seguente:

$$~~v = k[A][B][C]~~$$

(190)- Formula sbagliata

(Nella reazione  $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$  sono coinvolte quattro molecole, quindi sicuramente non è una reazione elementare e la velocità non è pertanto data dalla relazione  $v = k [H_2]^3 [N_2]$ )

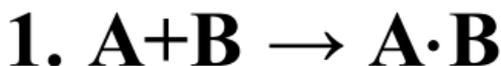
Ipotizziamo che l'espressione della

velocità sia la seguente:

$$v = k[A][B]$$

(191)

Se partendo da questa relazione otteniamo un'espressione che si adatta ai dati sperimentali (*fitting*), cioè le concentrazioni dei reagenti misurate in vari istanti, possiamo proporre questo meccanismo:



## 2. $A \cdot B + C \rightarrow D + E$

dove  $A \cdot B$  è un intermedio di reazione molto instabile (complesso attivato, alto valore di energia potenziale rispetto ad  $A$  e  $B$  separati) e quindi molto reattivo. Le velocità di questi due processi sono ovviamente:

$$v_1 = k[A][B]$$

(192)

$$v_2 = k[A \cdot B][C]$$

(193)

e confrontando la (191) con le due ultime espressioni deduciamo che, poiché la velocità della reazione coincide con quella del primo processo ( $v=v_1$ ), quest'ultimo è lo stadio lento della reazione, cioè:  $v_1 \ll v_2$ .

In generale:

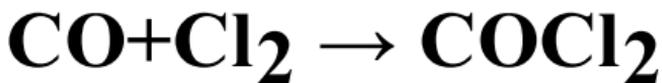
**Se una reazione è la somma di più processi la velocità della reazione è pari a quella del processo più lento.**

Dalla (191) notiamo che la reazione è di ordine zero rispetto a  $C$  e quindi è inutile cercare di lavorare con un eccesso di  $C$  per velocizzare la reazione, conviene invece, se possibile, lavorare con un eccesso di  $A$  e  $B$ .

Per avere informazioni del genere è necessario conoscere l'ordine della reazione e quindi l'espressione della velocità.

Inoltre, l'ordine di reazione può anche essere un numero decimale.

Ad esempio per la reazione:



( $\text{COCl}_2$ : dicloruro di carbonile, noto anche come fosgene) l'espressione della velocità è:

$$v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1,5}$$

(194)

l'ordine di reazione è pertanto 2,5 e la reazione non è quindi elementare (se lo fosse l'ordine di reazione sarebbe 2).

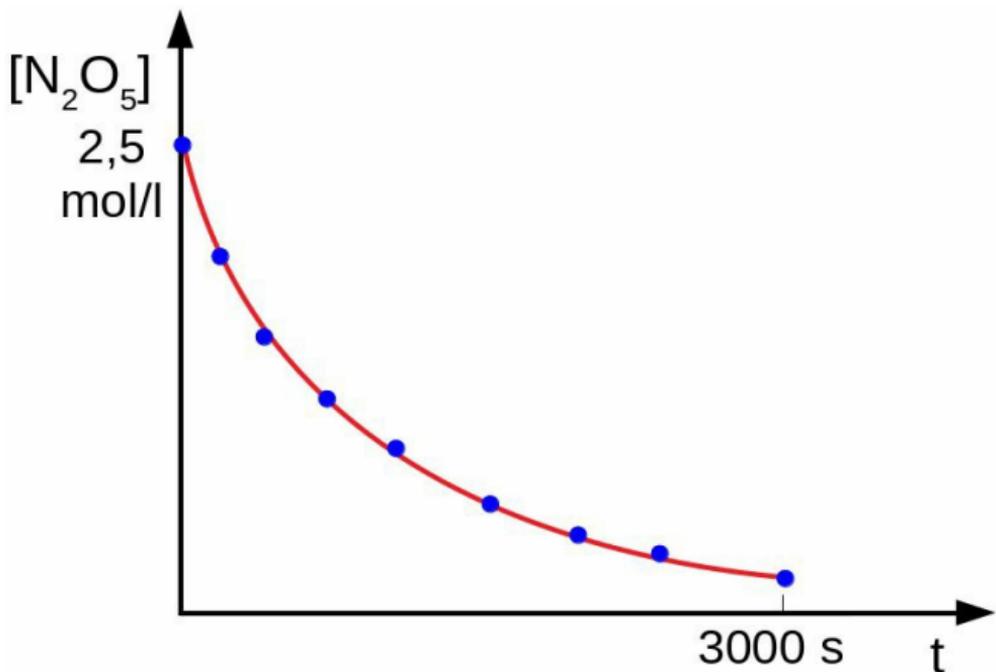


## *Esempio*

*Trovare l'ordine della seguente reazione:*



In fig. 80 riportiamo in grafico i dati sperimentali, ovvero le concentrazioni di reagente misurate in diversi istanti.



**Fig. 79**

Questa reazione potrebbe essere del secondo ordine perché è statisticamente probabile che due molecole di  $N_2O_5$  si urtino.

In tal caso la reazione sarebbe

elementare.

Tuttavia, per trovare l'espressione della velocità, e quindi l'ordine della reazione, si procede per tentativi.

Supponiamo che la reazione sia del primo ordine, scriviamo pertanto:

$$v = k[N_2O_5]$$

(195)

Per definizione (vedi *par. 2.2*) di velocità possiamo affermare che in ogni istante:

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

(196)

e riarrangiando:

$$v = \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k dt$$

(197)

Nell'espressione precedente la concentrazione  $[N_2O_5]$  è quella che si ha nell'istante considerato  $t$  mentre la variazione di concentrazione  $d[N_2O_5]$  si riferisce all'intervallo infinitesimo di tempo che va da  $t$  a  $t+dt$  (siccome  $dt$  è infinitesimo la variazione di concentrazione corrispondente deve essere infinitesima,  $d[N_2O_5]$ ).

Per avere l'espressione valida in un generico intervallo di tempo che va da  $0$  (istante iniziale per la reazione) ad un qualsiasi istante  $t$  bisogna integrare la relazione precedente sia a destra che a sinistra:

$$v = \int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k \int_0^t dt$$

(198)

d o v e  $[N_2O_5]_0$  è la concentrazione iniziale, che si ha per  $t=0$ , di reagente.

Otteniamo quindi:

$$v = \ln [N_2O_5] - \ln [N_2O_5]_0 = -kt$$

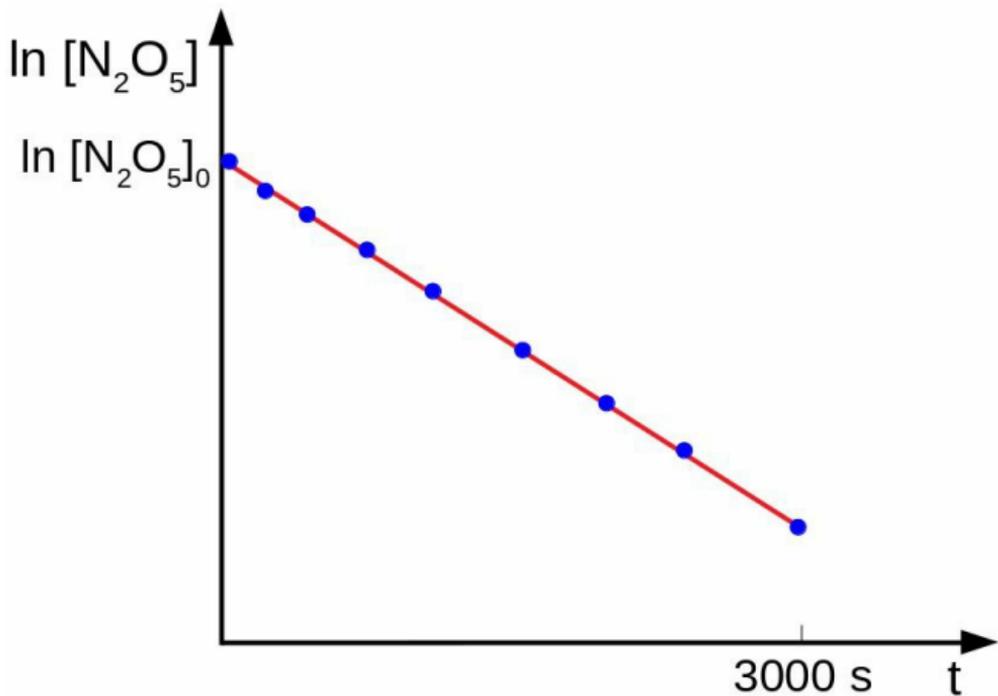
(199)

ovvero:

$$\ln [N_2O_5] = -kt + \ln [N_2O_5]_0$$

**(200)**

Come dimostra la fig. 80 questa retta si adatta perfettamente ai punti sperimentali:



**Fig. 80**

e siccome l'espressione (200) è stata ottenuta ipotizzando un ordine di reazione pari a 1 ( $v = k [N_2O_5]$ ) possiamo affermare che la reazione considerata è del primo ordine.

Inoltre, dalla relazione (200) otteniamo il valore della costante di velocità:  $k = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

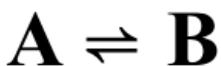
Per quanto riguarda il meccanismo della reazione, dall'espressione della velocità  $v = k [N_2O_5]$ , deduciamo che lo stadio lento della reazione stessa è il seguente:



## 2.5 Costante di velocità e costante di equilibrio

Come già detto un equilibrio chimico è di tipo dinamico e non statico: ci sono continuamente particelle di reagenti che si trasformano in prodotti e viceversa e queste due reazioni (diretta e inversa) si svolgono con la stessa velocità. Per tale motivo anche le quantità di reagenti e prodotti non cambiano nel tempo.

Consideriamo l'equilibrio



formato dalla reazione diretta  $A \rightarrow B$ , che si svolge con una velocità data dall'espressione:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]$$

(201)

e dalla reazione inversa  $B \rightarrow A$ , che avviene con una velocità data dall'espressione:

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [B]$$

(202)

Poiché si tratta di un equilibrio le due velocità devono essere uguali, quindi scriviamo:

$$K_{\rightarrow} [A] = K_{\leftarrow} [B]$$

(203)

quindi:

$$\frac{K_{\rightarrow}}{K_{\leftarrow}} = \frac{[B]}{[A]}$$

(204)

Siccome la costante di equilibrio è data dalla relazione:

$$K_{eq} = \frac{[B]}{[A]}$$

(205)

considerando la (205) e la (204) otteniamo:

$$K_{eq} = \frac{K_{\rightarrow}}{K_{\leftarrow}}$$

(206)

In base alla (206), come è intuibile:

- $K_{eq} > 1$  (quindi  $[B] > [A]$ ) se  $K_{\rightarrow} > K_{\leftarrow}$ ;
- $K_{eq} = 1$  (quindi  $[B] = [A]$ ) se  $K_{\rightarrow} = K_{\leftarrow}$ ;
- $K_{eq} < 1$  (quindi  $[B] < [A]$ ) se

$$K_{\rightarrow} < K_{\leftarrow}.$$

L'espressione (206) è valida per un equilibrio formato da due reazioni elementari perché mentre nell'espressione della costante di equilibrio compaiono tutte le specie coinvolte e ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, nelle due espressioni delle velocità, in base al meccanismo delle reazioni, alcune specie chimiche potrebbero non comparire (perché non coinvolte nello stadio lento dei processi) oppure essere elevate ad un esponente diverso dal coefficiente stechiometrico.

# *Software utilizzati*

I software impiegati, di seguito riportati, sono tutti gratuiti e *open source*.

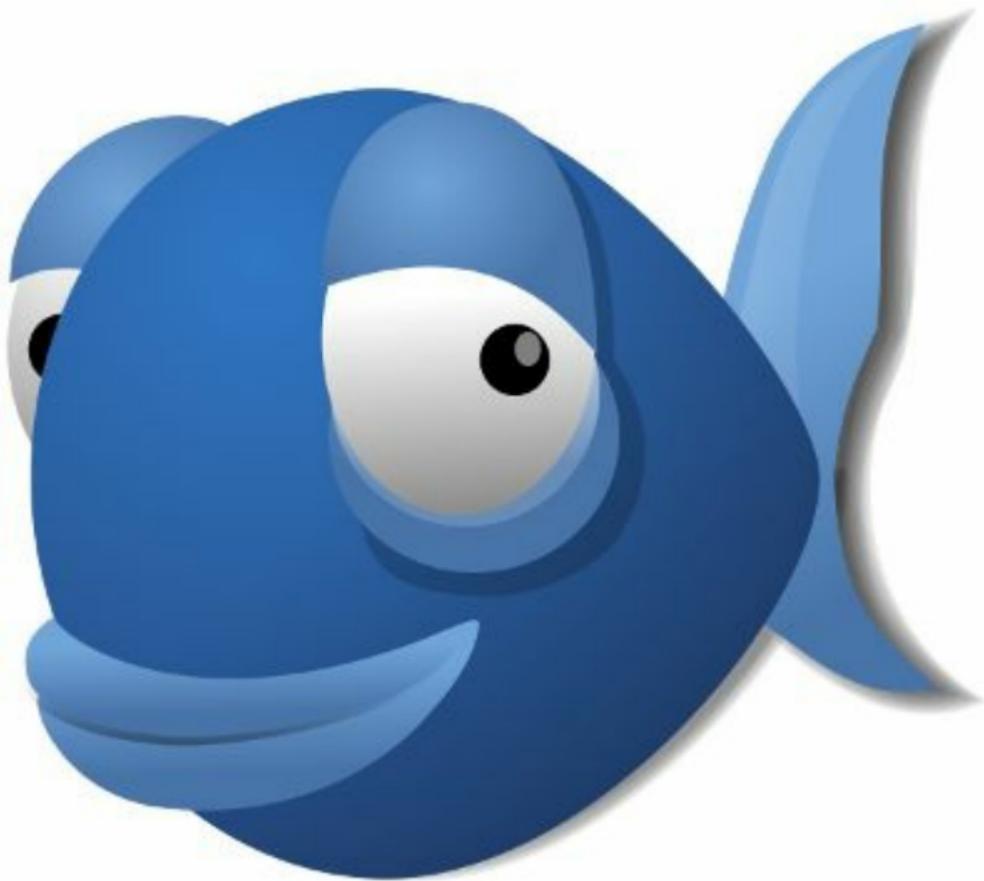
Tutti i marchi appartengono ai legittimi proprietari.



**Linux Mint**  
**([sito web](#))**



**LibreOffice Impress**  
([sito web](#))



**Bluefish**

**(sito web)**



**Sigil**  
**([sito web](#))**



**Gimp**  
([sito web](#))

Le equazioni sono state scritte utilizzando:

# LATEX

---

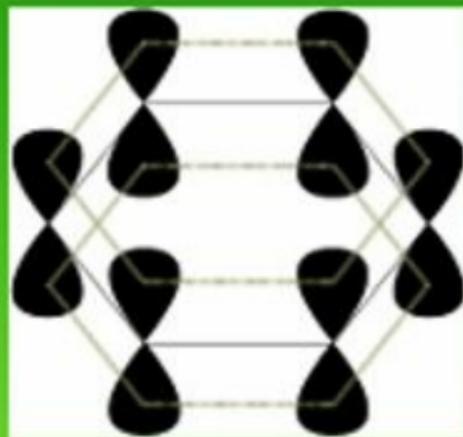
I grafici sono stati realizzati tramite il sito internet [GraphSketch](#).



# *Altre opere*

Cosimo Ancora

# Atomo e legame chimico



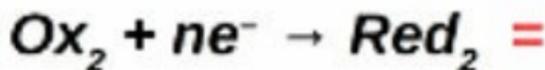
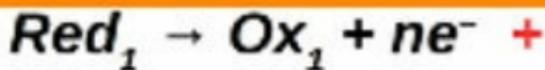
# **Atomo e legame chimico (ebook)**

# Cosimo Ancora

Nomenclatura chimica organica

Reazioni redox

Principi di stechiometria



**Nomenclatura chimica  
inorganica  
Reazioni redox  
Principi di stechiometria  
(ebook)**

Per visitare il mio canale YouTube  
clicca [qui](#).

Email  
cosimoancora@gmail.com

dell'autore: