

**Liquidi**

**Liquidi puri  
(proprietà)**

**Viscosità**

**Energia superficiale**

**Pressione di vapore**

**Temperatura di fusione**

**Temperatura di ebollizione**

**soluzioni  
(proprietà)**

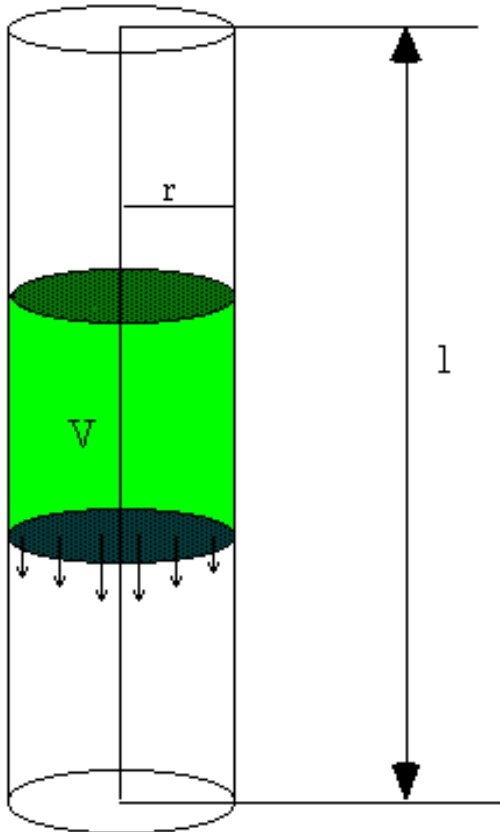
**Liquido + Liquido**

**Liquido + Gas**

**Liquido + Solido**

# Viscosità

Rappresenta l'attrito interno di un liquido, esprime la maggiore o minore facilità di scorrimento di uno strato del liquido rispetto ad uno strato adiacente.



$$\eta = \frac{\Delta P \pi r^4 t}{8 V l}$$

$t$  = tempo (sec) necessario perché il volume del liquido  $V$  (cm<sup>3</sup>) scorra, con velocità uniforme nel tratto ( $l$ ) di un tubo che ha raggio ( $r$ ).

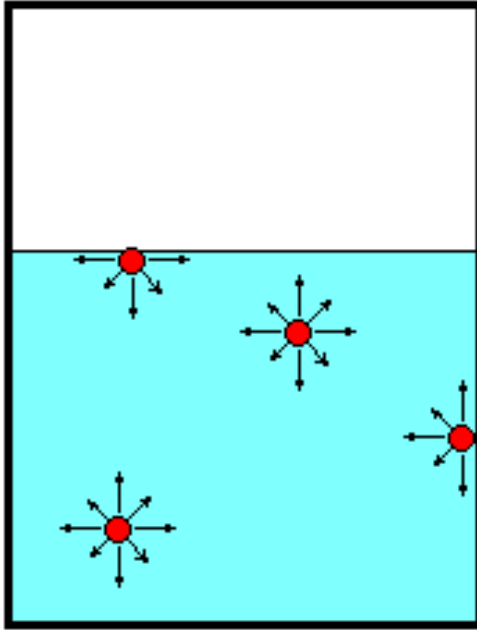
$\Delta P$  è la differenza di pressione fra i due estremi del tubo.

Le dimensioni del coefficiente di viscosità in unità c.g.s. sono “poise” (dine\*sec\* cm<sup>-2</sup>)

$$\eta = f(\text{MM, Interazioni})$$

Composto	Esano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	Ottano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	Decano (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )
Dimensioni (nm)	0.8	1.1	1.4
Coeff. Viscos. (cp)	0.33	0.54	0.92
Composto	Metanolo	Glicol etilenico	Glicerina
	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH- CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH-CHOH - CH <sub>2</sub> OH
Coeff. Viscos. (cp)	0.6	19.9	1490

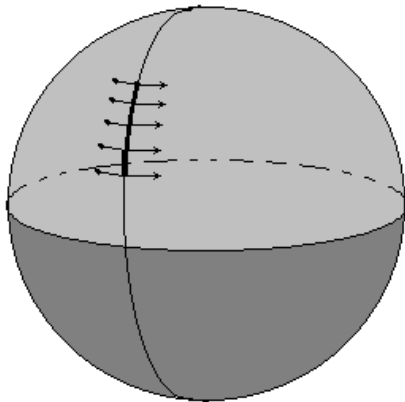
# Energia superficiale o tensione superficiale



Ciascuna molecola interna alla massa del liquido, circondata da ogni parte da altre molecole che la attraggono, è sollecitata in tutte le direzioni la risultante delle sollecitazioni è statisticamente nulla.

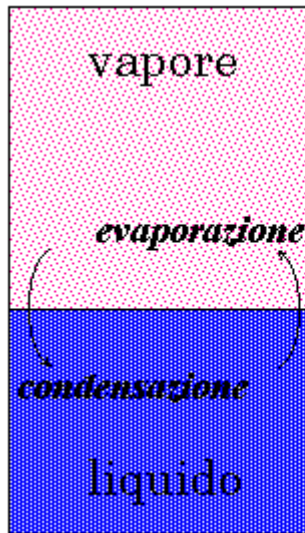
Per le molecole che costituiscono lo strato superficiale di un liquido, le sollecitazioni non sono ugualmente distribuite in tutte le direzioni, perché nella fase gassosa il numero di molecole presenti nell'unità di volume è assai minore che nella fase liquida.

**Le sollecitazioni che agiscono su ciascuna molecola presente in superficie hanno una risultante non nulla diretta verso l'interno del liquido e di conseguenza la superficie di un liquido tende a contrarsi**



Poiché all'aumento dell'area della superficie di un liquido corrisponde un aumento del contenuto di energia, la ricordata tendenza dei liquidi a contrarre la loro superficie è una manifestazione della tendenza di ogni sistema a portarsi allo stato con minor contenuto di energia.

# Pressione di vapore



*Alla temperatura  $T = \text{cost.}$   
si ha equilibrio quando:*

$$v_e = v_c$$

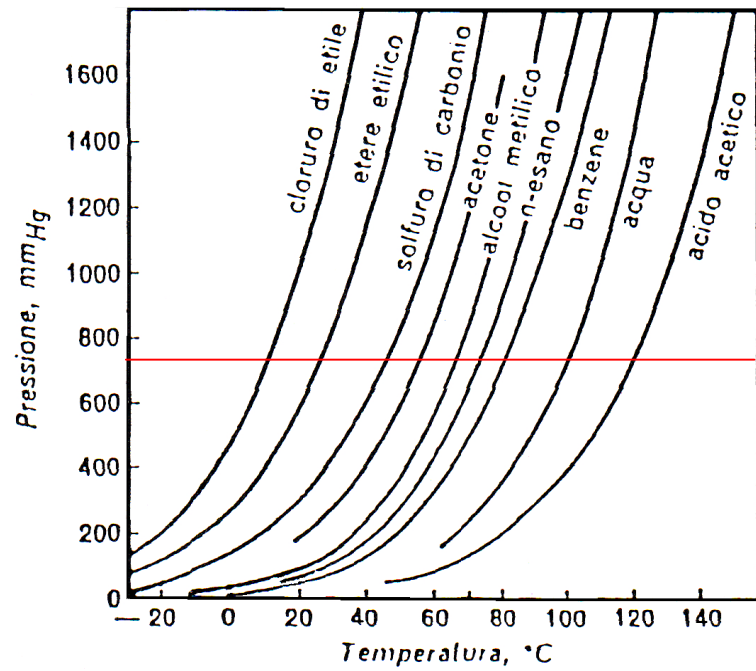
$$v_e = c_1 e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}}$$

$$v_c = c_2 P$$

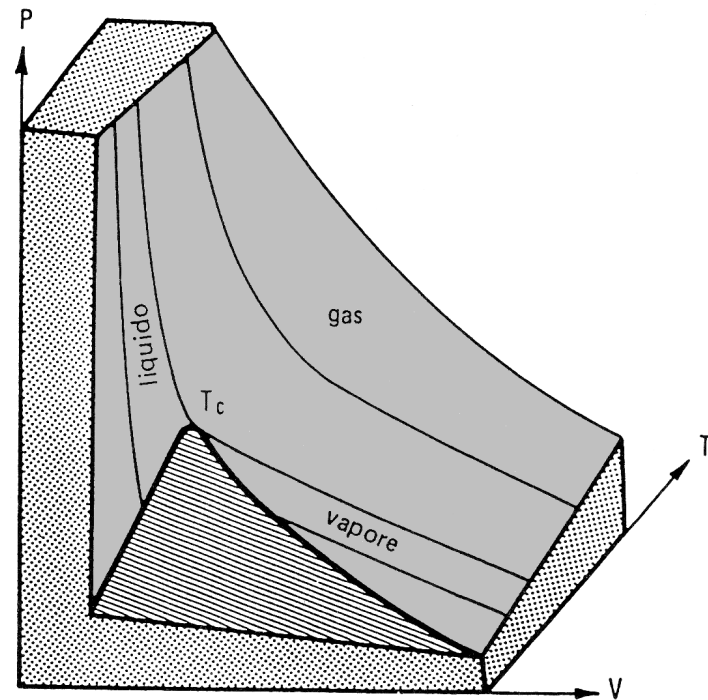
$$c_1 e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}} = c_2 P$$

$$P = \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}}$$

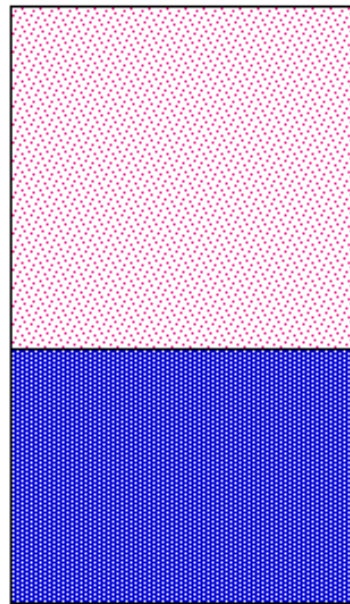
$$P = C e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}}$$



— Dipendenza della pressione di vapore di alcuni liquidi dalla temperatura.



Superficie di stato di un fluido. Le intersezioni della superficie con piani a  $T$  costante danno le curve isoterme.



vapore

liquido

Alla temperatura  $T$

Alla pressione  $P$

$$T_v = T_l ; P_v = P_l ; G_v = G_l$$

se si opera una variazione infinitesima di  $T$  si ha:

$$T \rightarrow T + dT$$

$$P \rightarrow P + dP$$

$$G \rightarrow G + dG$$

$$G_v + dG_v = G_l + dG_l$$

dato che l'energia libera dipende sia dalla pressione che dalla temperatura si ha:

Le nuove condizioni di equilibrio sono:

Ne risulta che:

$$dG_v = dG_l$$



$$G = H - TS$$

essendo  $H = U + PV$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica  $U = Q - L$  →

Per il II° principio della termodinamica  $dQ = TdS$  →

$$dU = dQ - dL$$
$$dU = TdS - PdV \text{ quindi}$$
$$dU - TdS + PdV = 0$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$V_V dP - S_V dT = V_l dP - S_l dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_V - S_l}{V_V - V_l}$$

Indicando  $(S_V - S_l) = \Delta S_{\text{evap}}$

$$\Delta S_{\text{evap}} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{T \Delta V}$$

Equazione di Clapeyron

## Equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{T \Delta V}$$

Per gli equilibri **Liquido-Vapore** e **Solido-Vapore** con buona approssimazione possiamo dire che:

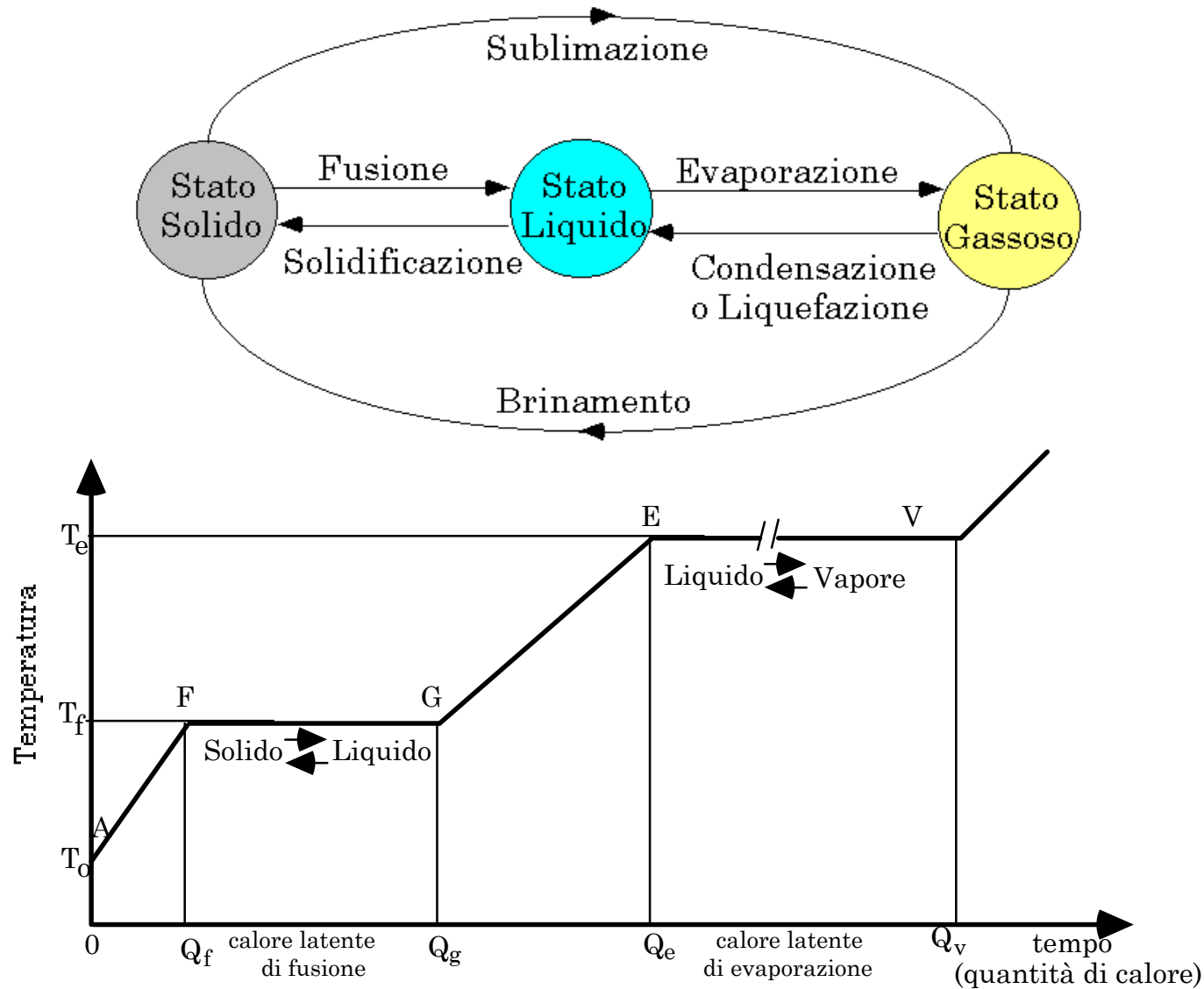
- 1)  $V_V - V_L = V_V$
- 2) il vapore abbia comportamento ideale  $V_V = RT/P$
- 3) i  $\Delta H_{\text{evap}}$  e  $\Delta H_{\text{subl}}$  ( $\Delta H_{\text{cond}}$  e  $\Delta H_{\text{brin}}$ ) siano costanti nel campo di temperatura considerata.

L'equazione di Clapeyron assume la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{\text{evap}}}{R T^2}$$

ed integrando fra  $T_1$  e  $T_2$  si ha:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad ; \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$



**Diagramma isobaro di riscaldamento**, relativo ai passaggi di stato Solido → Liquido → vapore. Si noti che la diversa lunghezza dei tratti FG e EV vuol mettere in evidenza, qualitativamente, che i calori latenti di fusione sono sempre minori dei calori latenti di evaporazione (ad es. per l'acqua  $6.0$  e  $41.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## Costruzione del diagramma di stato dell'acqua

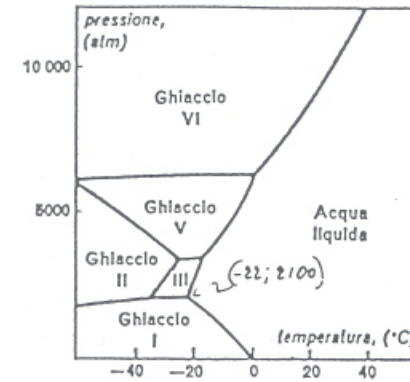
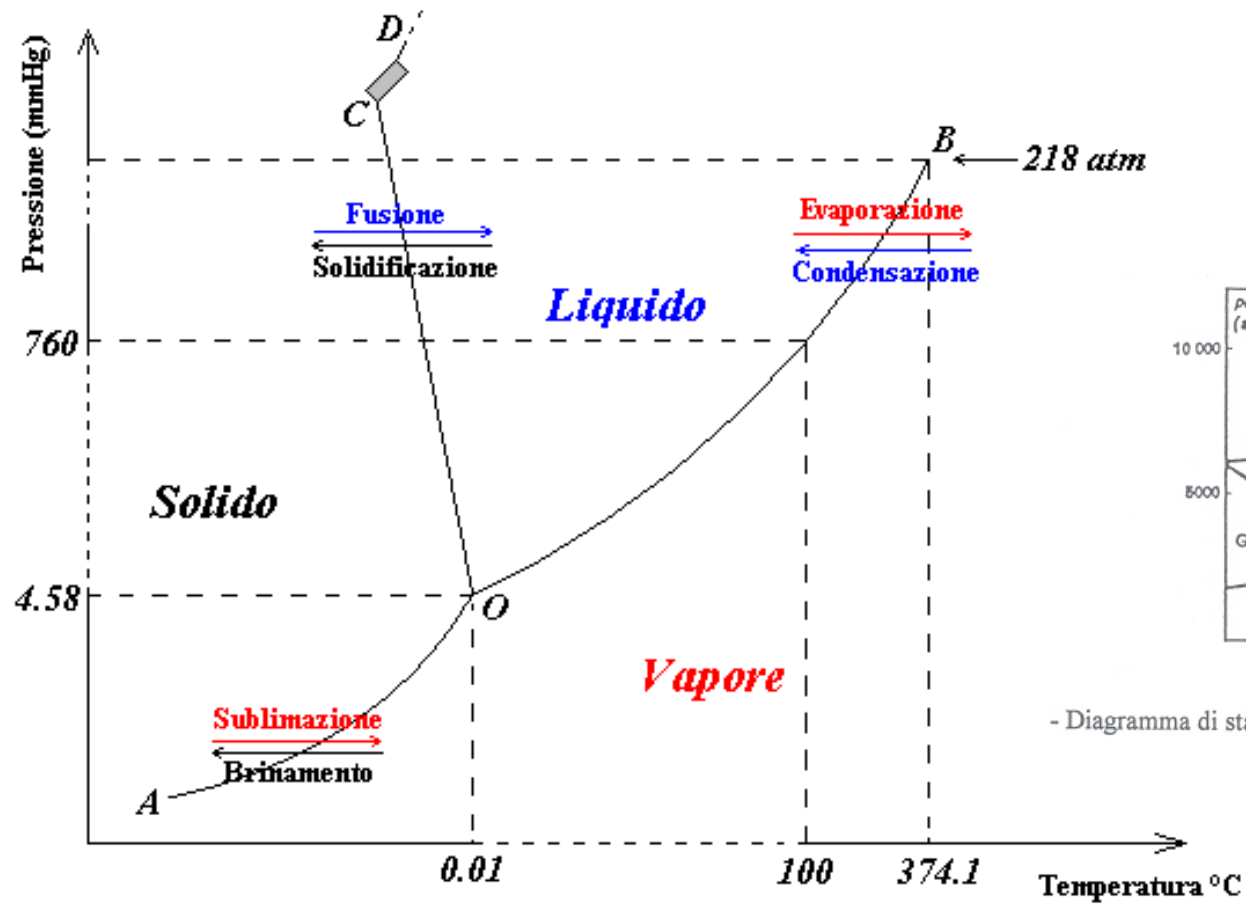
Valori della **pressione di vapore di H<sub>2</sub>O** fra – 60 °C e 374.1 °C (quest'ultima è la temperatura critica)

T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)
-60	1.05*10 <sup>-5</sup>	10	1.21*10 <sup>-2</sup>	150	4.74
-40	1.28*10 <sup>-4</sup>	30	4.19*10 <sup>-2</sup>	200	15.34
-25	6.26*10 <sup>-4</sup>	50	1.22*10 <sup>-1</sup>	250	39.24
-15	1.63*10 <sup>-3</sup>	70	3.08*10 <sup>-1</sup>	300	84.79
-5	3.95*10 <sup>-3</sup>	90	6.92*10 <sup>-1</sup>	350	163.19
0.01	6.03*10 <sup>-3</sup>	100	1.00	374.1	218.3 (estrapolato)

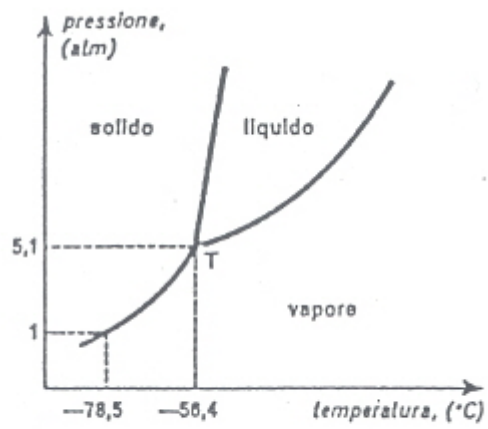
Valori della **temperatura di fusione del ghiaccio al variare della pressione** esercitata dall'esterno sul sistema *acqua - ghiaccio*

Pressione (atm)	Temperatura (°C)	Pressione (atm)	Temperatura (°C)
1	0.0	1600	-15
290	-2.0	1740	-17.5
580	-4.8	2030	-21.0
870	-7.6	~3500	~ -16
1160	-10.4	~20000	~ 100
1450	-13.0	~40000	~ 190

# Diagramma di stato dell'acqua



- Diagramma di stato dell'acqua nella regione delle alte pressioni.



- Diagramma di stato del diossido di carbonio.

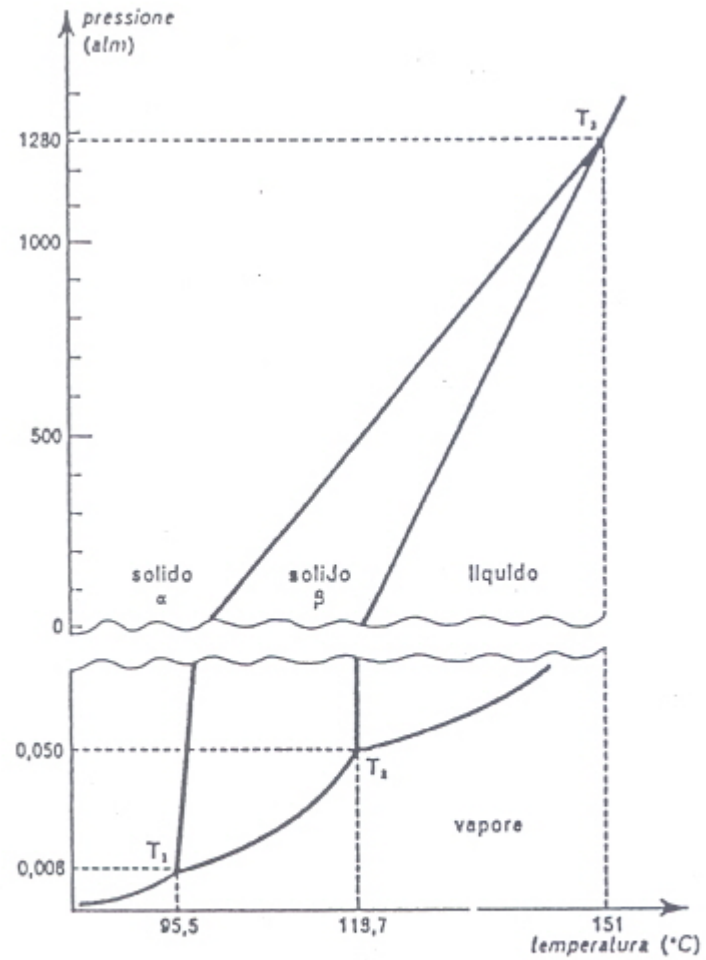


Diagramma di stato dello zolfo

# **Le soluzioni**

SOLUZIONE (S)= **soluto (s)** + *Solvente (S)*

Concentrazioni delle soluzioni

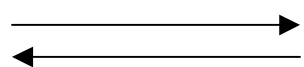
**Miscelamento di soluto + Solvente.** Rapporto peso/peso

<b>n° mol soluto</b> <i>V Solvente</i>	<b>n° mol soluto</b> <i>n° mol Solvente</i>	<b>n° mol soluto</b> <i>g Solvente</i>	<b>g soluto</b> <i>g Solvente</i>
	Frazione molare (x)	Molalità (m)	Percento in peso (%)
	$x_s = \frac{n_s^o}{n_s^o + n_S^o}$	$m_s = \frac{n_s^o}{1 \text{ kg}(S)}$	$\%_s = \frac{g_s * 100}{g_s + g_S}$



## Mescolamento di soluto + Solvente. Rapporto peso/volume

<b>n° mol soluto</b> <b>V Soluzione</b>	<b>n° mol soluto</b> <b>V Soluzione</b>	<b>g soluto</b> <b>V Soluzione</b>	<b>n° eq. soluto</b> <b>V Soluzione</b>
	Molarità (M)  $M = \frac{n_s^\circ}{1 \text{ litro (S)}}$		Normalità (N)  $N = \frac{n^\circ \text{ eq.}}{1 \text{ litro (S)}}$



Per passare dalle unità di misura peso/peso alle unità di misura peso/volume è necessario conoscere la **densità della soluzione**.

$$m = \frac{M}{d - \frac{M PF}{1000}}$$

## **Mescolamento Soluzione + Solvente**

**(si ottengono soluzioni più diluite) DILUIZIONE**

$$M_i V_i = M_f V_f$$

## **Mescolamento di due soluzioni dello stesso soluto**

Si ottengono soluzioni a concentrazione intermedia tra le due.

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = V_3 \\ M_1 V_1 + M_2 V_2 = M_3 V_3 \end{cases}$$

Gli equivalenti

$$n_{eq}^o = \frac{g}{M_{eq}}$$

$M_{eq}$  = massa equivalente

H <sub>2</sub> O	Analisi chimica
2 * 1.008 g di H si combinano con 16.00 g di O	H 11.19 %
1.008 g di H si combinano con 8.00 g di O	O 88.81 %
CaO	
40.00 g di Ca si combinano con 16.00 g di O	Ca 71.35 %
20.00 g di Ca si combinano con 8.00 g di O	O 28.65 %
CaH <sub>2</sub>	
Siccome 2.016g di H reagisce con 16.00 g di O ed anche 40.00 g di Ca reagiscono con 16.00g di O	Ca 95.30 %
2 * 1.008 g di H si combinano con 40.00 g di Ca	H 4.70 %

HCl	Analisi chimica
<p>1.008 g di H si combinano con 35.45 g di Cl</p>	<p>H 2.70 % Cl 97.30 %</p>
<p><math>Al_2O_3</math>  2*27.00 g di Al si combinano con 3*16.00 g di O  54.00 g di Al si combinano con 48.00 g di O  9.00 g di Al si combinano con 8.00 g di O</p>	<p>Al 52.90 % O 47.10 %</p>
<p><math>Al_xCl_y</math>  27.00 g di Al si combinano con 3 * 35.45 g di Cl</p>	<p>Al 22.40 % Cl 77.60 %</p>

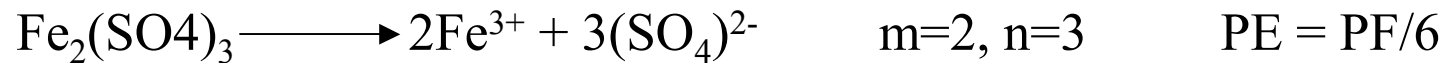
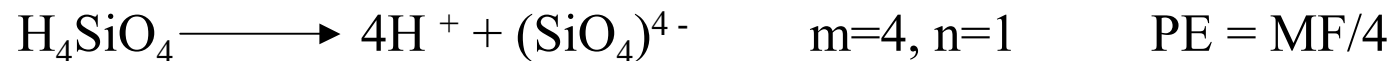


## Peso equivalente per un elettrolita

Indicando l'elettrolita nella generica forma:



$$M_{eq} = \frac{MF}{m \cdot n}$$



$$N = \frac{n^{\circ}_{eq}}{1 \text{ litro soluz.}}$$

$$N = \frac{n^{\circ}_{eq}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{\frac{g}{M_{eq}}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{\frac{g}{MF/Valenz}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{n^{\circ}_{mol} Valenz.}{1 \text{ litro soluz.}} = MValenz.$$