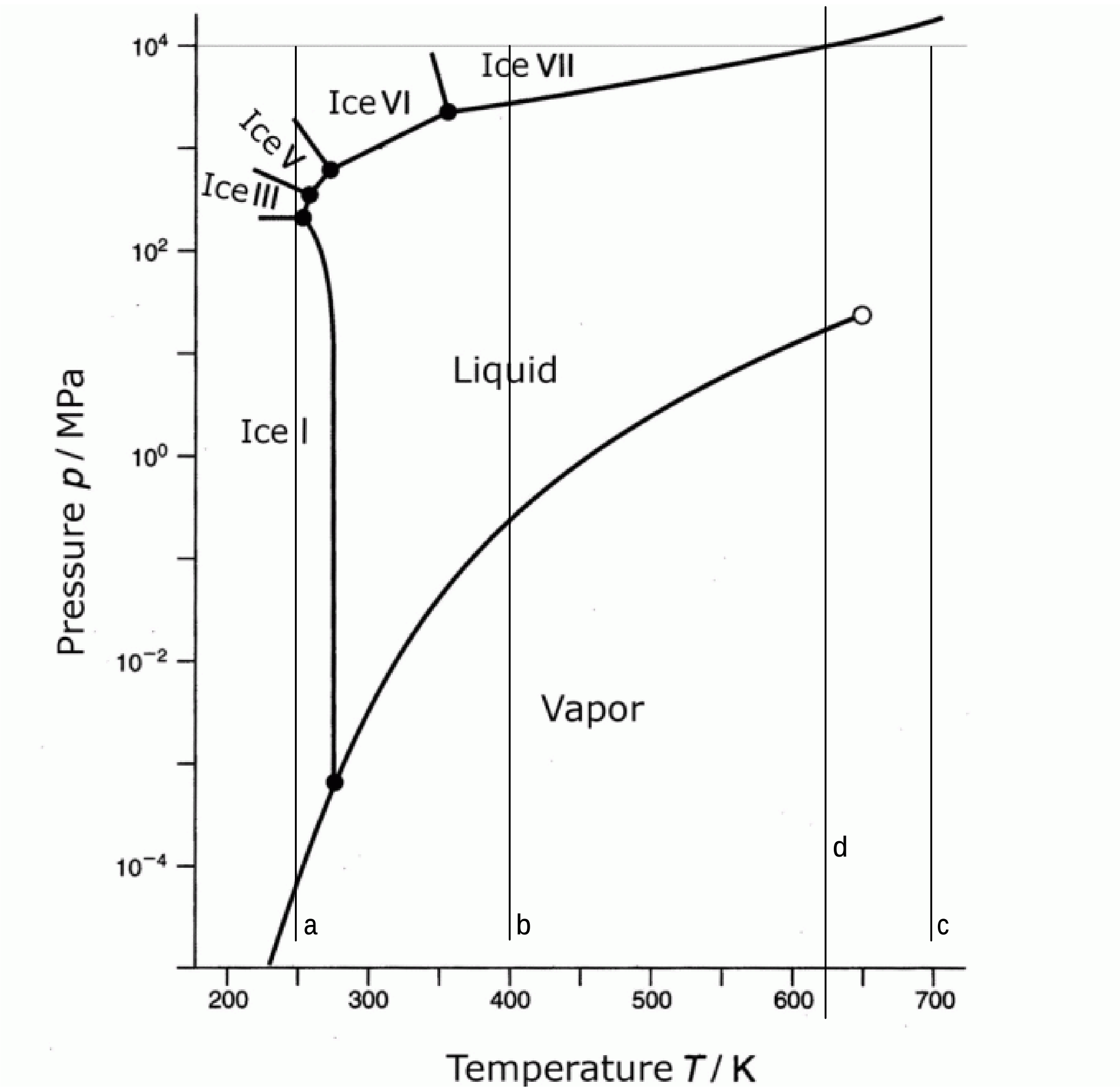
Problema 13 The dense and hot ice

1. Come variano il punto di ebollizione dell'acqua e il punto di fusione del ghiaccio ordinario (ghiaccio I) e del ghiaccio V con la pressione? Spiegalo qualitativamente applicando il principio di Le Chatelier.

Dall'equazione di Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ si deduce che la pendenza $\frac{dP}{dT}$ della linea di equilibrio di fase nel grafico P/T ha lo stesso segno della variazione di volume ΔV che si verifica durante la transizione di fase.

Nell'equilibrio **Liquido ⇄ Vapore** , $\Delta V > 0$ dato che il volume del vapore è molto maggiore di quello del liquido e quindi la linea di equilibrio liq/vap ha pendenza positiva cioè ha $\frac{dP}{dT} > 0$.
Secondo il principio di Le Chatelier, un aumento di pressione induce il sistema a spostarsi verso sinistra (verso il volume minore) e questo richiede un aumento di temperatura per indurre ancora il liquido a trasformarsi in vapore.



Nell'equilibrio **Ghiaccio I ⇄ Liquido** , $\Delta V < 0$ dato che il volume dell'acqua è un po' minore di quello del ghiaccio I e quindi la linea di equilibrio ghiaccio I/liquido ha pendenza negativa cioè ha $\frac{dP}{dT} < 0$. Secondo il principio di Le Chatelier, un aumento di pressione induce il sistema a spostarsi verso destra (verso il volume minore) e questo richiede una diminuzione di temperatura per indurre ancora il liquido a trasformarsi in ghiaccio.

Nell'equilibrio **Ghiaccio V ⇄ Liquido** , $\Delta V > 0$ cioè il volume dell'acqua è un po' maggiore di quello del ghiaccio V. Questo lo si deduce osservando, nel grafico, che la linea di equilibrio ghiaccio V/liquido ha pendenza positiva cioè ha $\frac{dP}{dT} > 0$. Secondo il principio di Le Chatelier, un aumento di pressione induce il sistema a spostarsi verso sinistra (verso il volume minore) e questo richiede un aumento di temperatura per indurre ancora il ghiaccio V a trasformarsi in liquido.

2. Cosa accade se del vapor d'acqua viene compresso gradualmente da 10 Pa fino a 10 GPa ad una temperatura: a) 250 K, b) 400 K, c) 700 K ?

Queste tre trasformazioni sono rappresentate nel grafico della pagina precedente dalle tre linee verticali a, b, c.
La linea a), a 250 K, termina a 10 GPa (10^4 MPa) nella zona del ghiaccio VI.
La linea b), a 400 K, termina a 10 GPa (10^4 MPa) nella zona del ghiaccio VII.
La linea c), a 700 K, termina a 10 GPa (10^4 MPa) nella zona del vapore supercritico infatti si trova ad una temperatura maggiore della temperatura critica oltre la quale non è più possibile trasformare il vapore in liquido per semplice compressione.

3. La temperatura più bassa alla quale si può avere acqua all'equilibrio è al punto triplo tra acqua, ghiaccio I e ghiaccio III. La pressione in questo punto è 210 MPa, stimare la temperatura.

Separando le variabili nell'equazione di Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ si ha $dP = \frac{\Delta H}{\Delta V}\frac{dT}{T}$
considerando ΔH e ΔV costanti al variare di pressione e temperatura si può scrivere
$\int_{P1}^{P2} dP = \frac{\Delta H}{\Delta V}\int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T}$ integrando si ottiene $P_2 - P_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} ln\frac{T_2}{T_1}$
Per ottenere ΔV si deve calcolare il volume molare del ghiaccio.
La densità del ghiaccio è $d_{ghiaccio} = 0{,}917$ g/cm^3, quindi V_{mol} = PM/d =18/0,917 = 19,629 cm^3/mol
$\Delta V = V_{H_2O} - V_{ghiaccio}$ = 18 - 19,629 = -1,629 cm^3/mol
$P_2 = 210\ 10^6$ Pa $P_1 = 1{,}013\ 10^5$ Pa $\Delta H = 6010$ J/mol $\Delta V = -1{,}629\ 10^{-6}$ m^3/mol $T_1 = 273$ K
vogliamo calcolare T_2 , la temperatura del punto triplo a 210 MPa
$ln\frac{T_2}{T_1} = (P_2 - P_1)\frac{\Delta V}{\Delta H} = \frac{209{,}9\ 10^6\ (-1{,}629\ 10^{-6})}{6010} = 5{,}689\ 10^{-2}$ $\frac{T_2}{T_1} = e^{5{,}689\ 10^{-2}}$
$\frac{T_2}{T_1} = 0{,}9447$ $T_2 = 0{,}9447 \cdot 273$ $T_2 = 257{,}9$ K quindi la temperatura richiesta è $T = 258$ K

4. Molte forme di ghiaccio possono esistere in equilibrio con l'acqua liquida. Supponendo che il calore di fusione sia circa lo stesso per tutte le forme, determina quale tipo di ghiaccio ha densità maggiore. Qual è il punto di fusione di questo ghiaccio a 10 GPa?

Tutte le forme di ghiaccio da III a VII hanno densità maggiore dell'acqua dato che hanno curve di equilibrio col liquido a pendenza positiva. Tra queste, la linea di equilibrio di fase ghiaccio VII / liquido è quella a minor pendenza. Dato che, nell'equazione di Clapeyron, $\frac{dP}{dT}$ è inversamente proporzionale a ΔV, la pendenza minore corrisponde al maggiore ΔV rispetto all'acqua liquida. Quindi il ghiaccio VII ha volume minore e quindi densità maggiore rispetto agli altri tipi di ghiaccio.
Non è possibile ottenere per calcolo la temperatura di fusione del ghiaccio VII a 10 GPa perchè non conosciamo il ΔV ghiaccio VII/acqua. Questa temperatura si può però stimare dal grafico precedente ed è individuata dalla retta (d) che passa per l'intercetta tra P = 10^4 MPa e la linea di fusione del ghiaccio VII. In basso, nel grafico, si legge T = 623 K.

5. Il ghiaccio più denso ha una struttura cristallina cubica che contiene 2 molecole di acqua per ogni cella elementare. Il lato della cella è 0,335 nm. Calcolare le densità del ghiaccio.

0,335 10^{-9} m = 0,335 10^{-7} cm

$$d = \frac{m}{V} = \frac{2\ PM}{N\ l^3} = \frac{2\ \ 18}{6{,}023\ \ 10^{23}\ \ (0{,}335\ \ 10^{-7})^3}$$

$$d = \frac{36}{22{,}64} = 1{,}59\ g/cm^3$$

6. Stima l'entalpia di fusione del ghiaccio più denso.

Il volume molare del ghiaccio VII è V_{mol} = PM/d = 18/1,59 = 11,32 cm^3/mol
$\Delta V = V_{H_2O} - V_{ghiaccio}$ = 18 - 11,32 = 6,679 cm^3/mol
Usando l'equazione di Clapeyron integrata al punto (3) possiamo ricavare ΔH

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H = \frac{(P_2 - P_1)\ \Delta V}{ln\frac{T_2}{T_1}}$$

$P_2 = 10^4$ MPa P_1 = 2200 MPa ΔV = 6,679 cm^3/mol T_2 = 623 K T_1 = 355 K

$$\Delta H = \frac{(10000 - 2200)\ 10^6\ 6{,}679\ 10^{-6}}{ln\frac{623}{355}} = \frac{7800\ 10^6\ 6{,}679\ 10^{-6}}{0{,}5624} = 92{,}63\ kJ/mol$$

Soluzione proposta da
Lorenzo Terenzi
3 CS - Liceo Marconi - Foligno