

# Transizioni di fase

Una sostanza può esistere in tre stati fisici:

**solido liquido gassoso**

Il processo in cui una sostanza passa da uno stato fisico ad un altro è noto come **transizione di fase** o **cambiamento di stato**

Vi sono sei possibili tipi di transizione di fase:

- |                    |  |
|--------------------|--|
| - solido → liquido | fusione                                  |
| - solido → gas     | sublimazione                             |
| - liquido → solido | congelamento o solidificazione           |
| - liquido → gas    | evaporazione                             |
| - gas → liquido    | condensazione o liquefazione             |
| - gas → solido     | condensazione o deposizione (brinamento) |

Scrittura in formule:

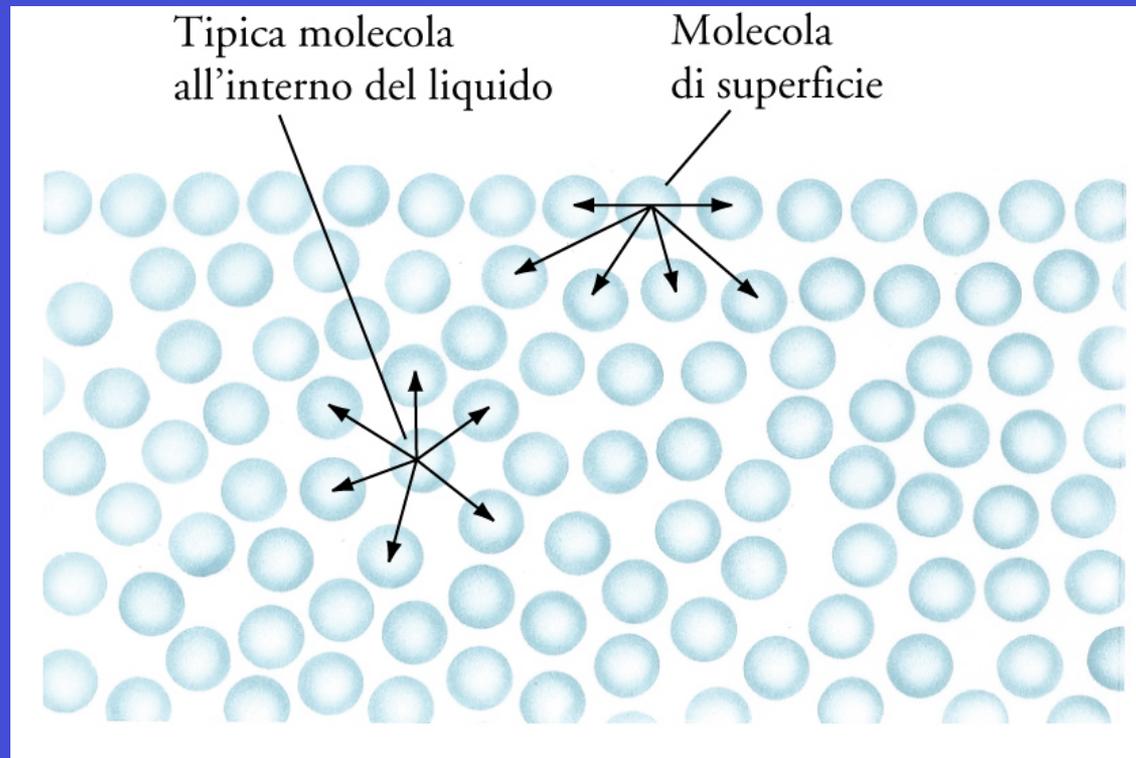
- |                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| - $H_2O (s) \rightarrow H_2O (l)$ | fusione      |
| - $H_2O (l) \rightarrow H_2O (g)$ | evaporazione |
| - $H_2O (s) \rightarrow H_2O (g)$ | sublimazione |

.....

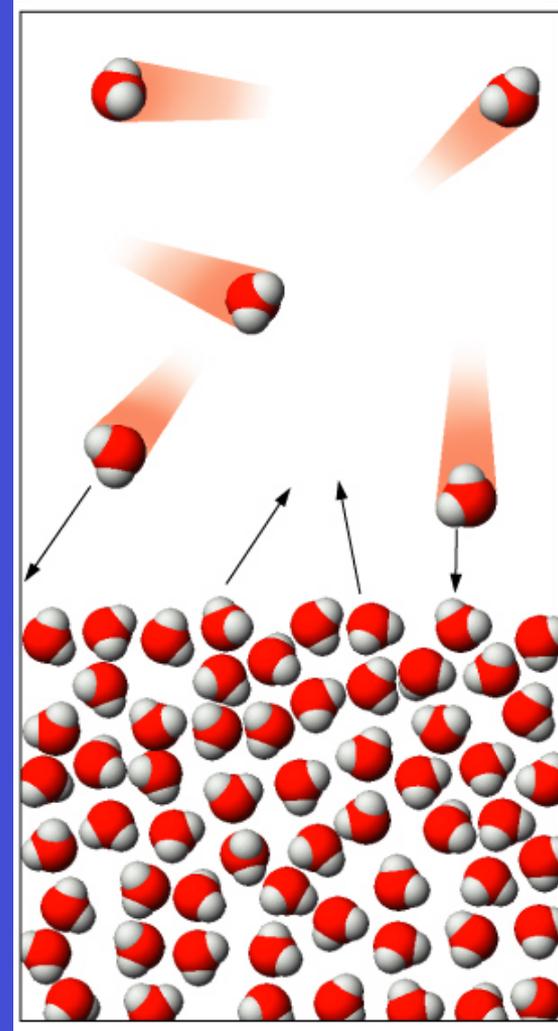
# Tensione di vapore

I liquidi ed alcuni solidi (quelli molecolari) subiscono un processo continuo di **evaporazione**.

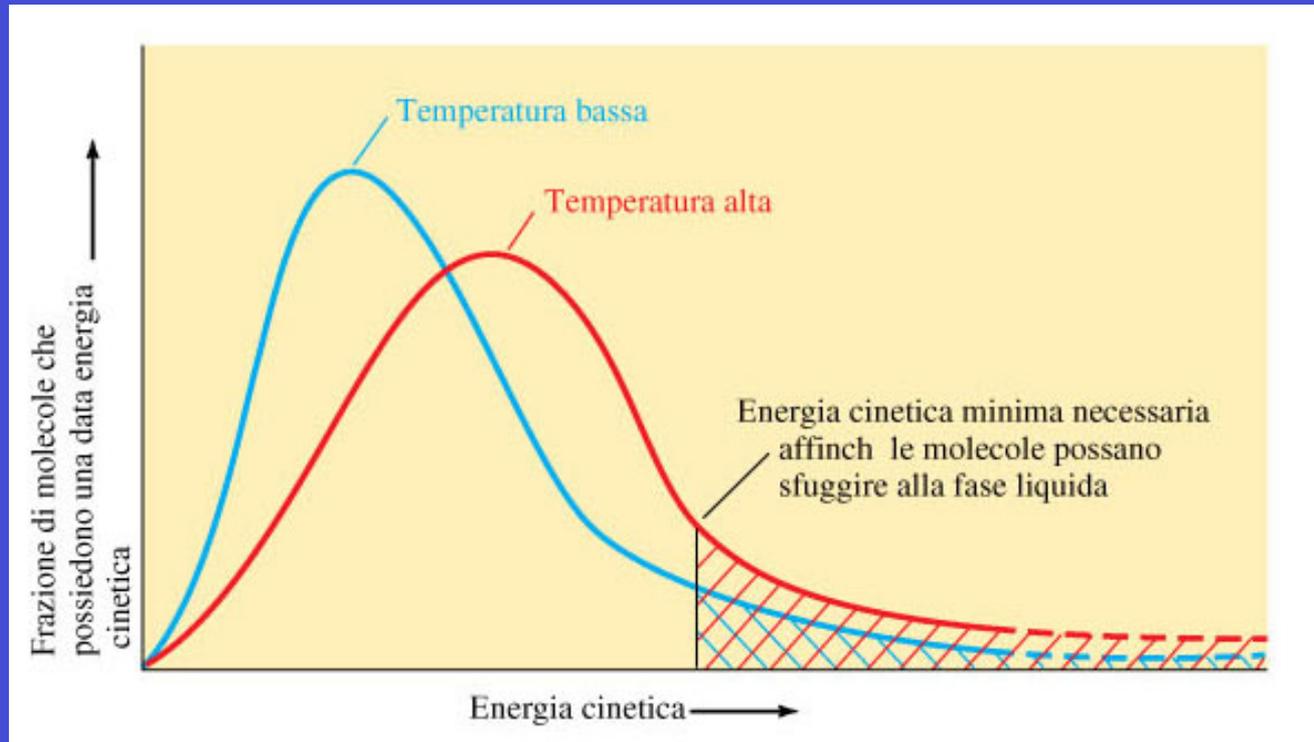
Le molecole sono trattenute nel corpo del liquido da una forza netta di attrazione verso l'interno. Le molecole con maggiore energia cinetica possono però sfuggire dalla superficie.



Le molecole possono sia sfuggire dalla superficie del liquido verso il vapore che ricondensare dal vapore verso la superficie del liquido.



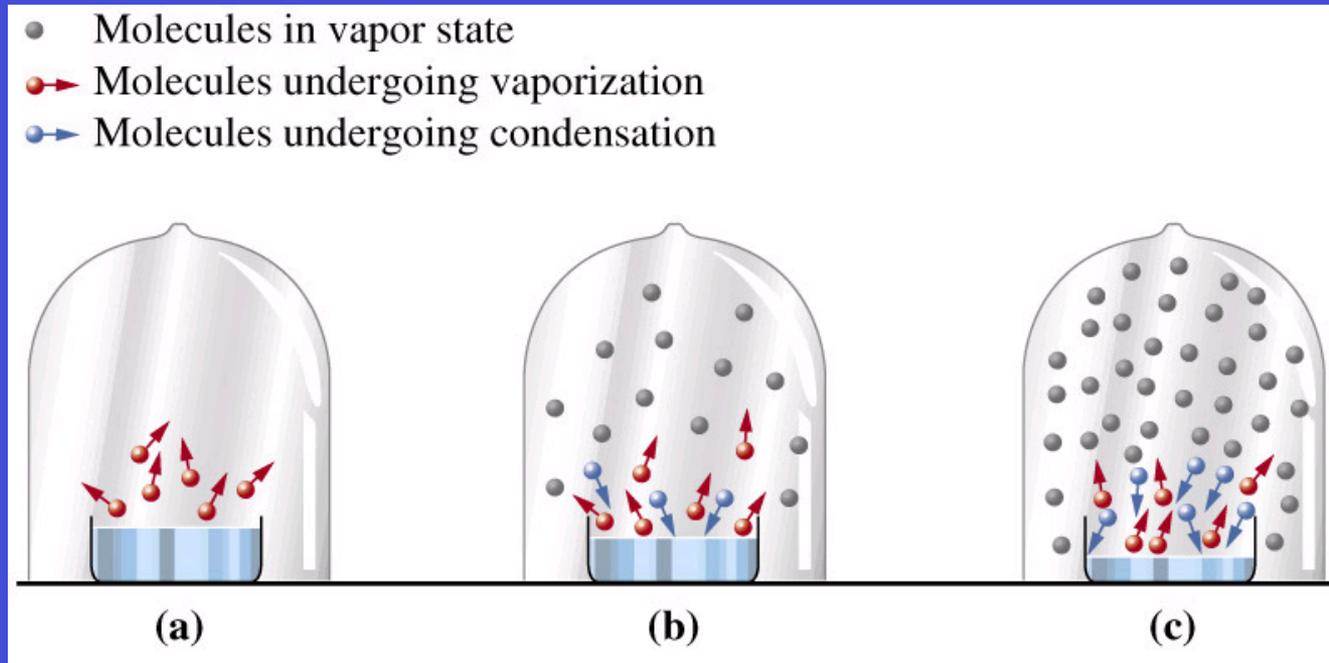
Parte delle molecole del liquido -quelle con energia cinetica maggiore- tenderanno a sfuggire dalla superficie del liquido per cui nello spazio sovrastante il liquido si forma del vapore.



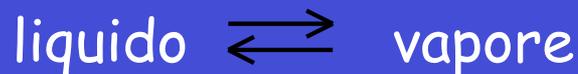
Se il liquido è lasciato in un recipiente aperto col tempo evaporerà completamente. Diverso è il comportamento in un recipiente chiuso

Consideriamo un liquido in un recipiente chiuso in cui sia stato fatto il vuoto (per evitare interferenze con altre molecole di gas)

La pressione parziale del vapore sovrastante il liquido aumenta progressivamente e con essa aumenta il numero di molecole presenti in fase vapore e, allo stesso tempo, la probabilità che molecole del vapore collidano con la superficie del liquido e ricondensino in fase liquida.



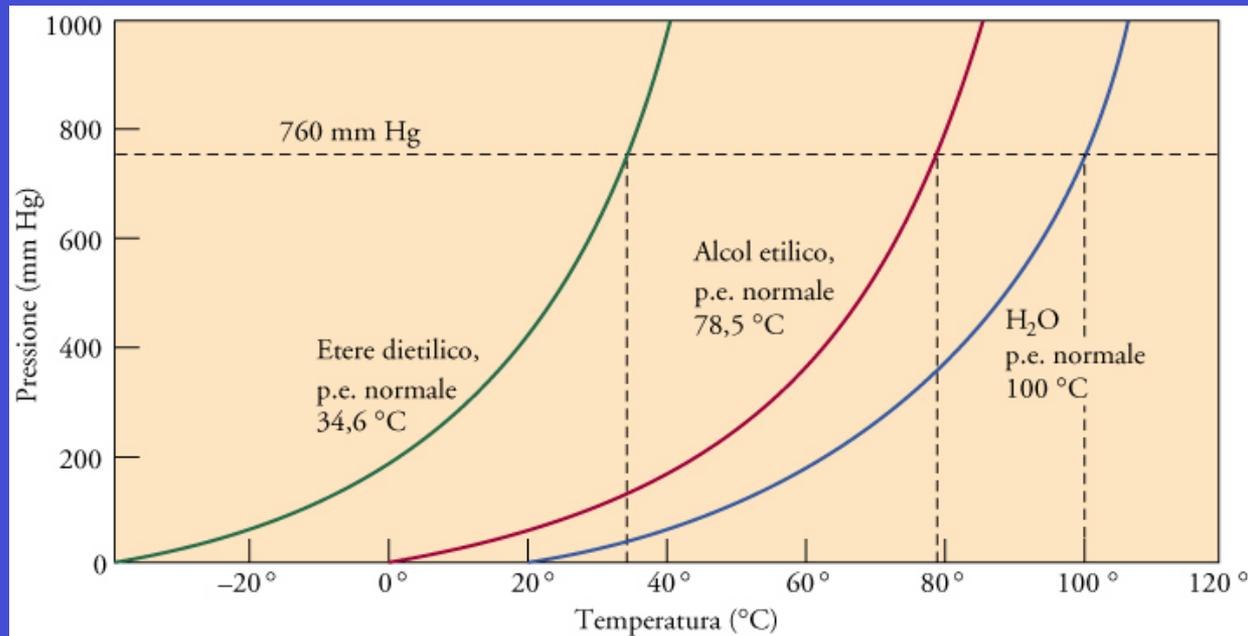
Quando la velocità di condensazione diventa uguale alla velocità di evaporazione si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico.



La pressione parziale esercitata dal vapore in condizioni di equilibrio con il suo liquido è chiamata **tensione di vapore**. Lo stato di equilibrio è una funzione di stato: non dipende dalla forma del recipiente, dalla quantità di liquido, ecc.

La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura.

Al crescere della temperatura aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido. Di conseguenza la tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.



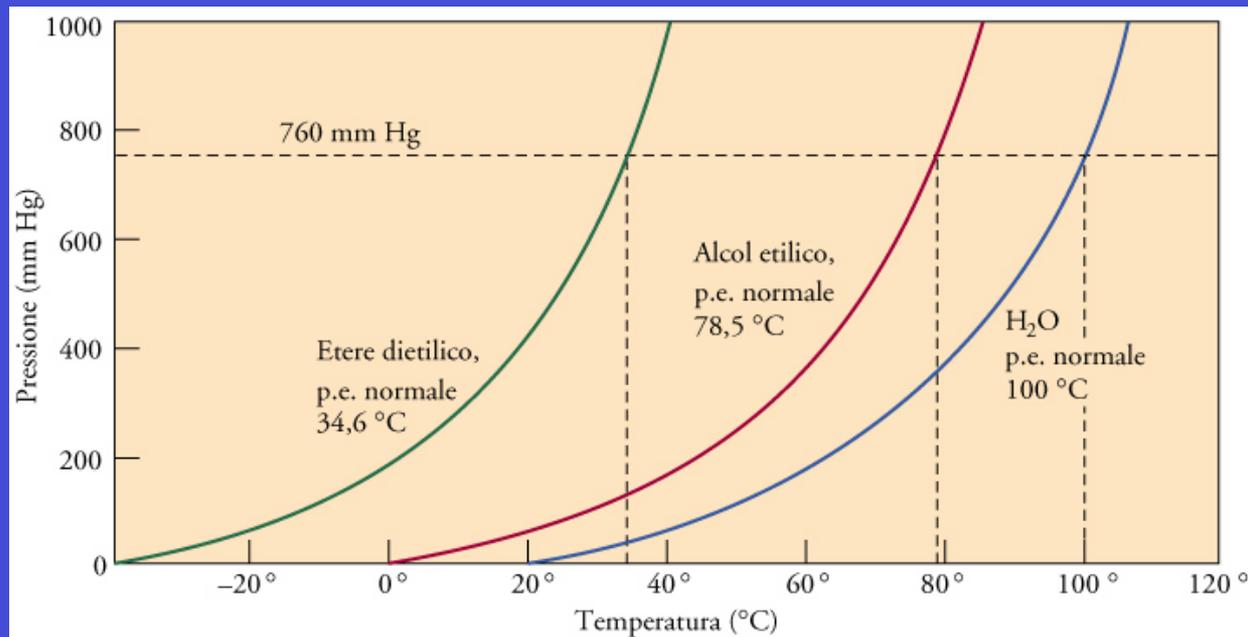
Un liquido (o un solido) è detto **volatile** se ha una elevata tensione di vapore a temperatura ambiente.

Si chiama **punto di ebollizione** la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (pressione atmosferica).

Il punto di ebollizione dipende dalla pressione esterna.

Ad esempio l'acqua bolle a  $100^{\circ}\text{C}$  ad 1 atm ma a  $95^{\circ}\text{C}$  a 0,83 atm.

Il **punto di ebollizione normale** di un liquido è il punto di ebollizione alla pressione esterna di 1 atmosfera.



Si chiama **punto di solidificazione o di congelamento** la temperatura alla quale un liquido si trasforma in un solido cristallino.

Si chiama **punto di fusione** la temperatura alla quale un solido cristallino si trasforma in un liquido.

Punto di congelamento e punto di fusione coincidono e corrispondono alla temperatura alla quale solido e liquido sono in equilibrio dinamico fra di loro:

solido  $\rightleftharpoons$  liquido

Contrariamente al punto di ebollizione il punto di fusione varia molto poco con la pressione.

Sia il punto di fusione che quello di ebollizione sono caratteristici di una data sostanza.

# Calore nelle transizioni di fase

Una qualsiasi transizione di fase implica liberazione o assorbimento di energia sottoforma di calore.

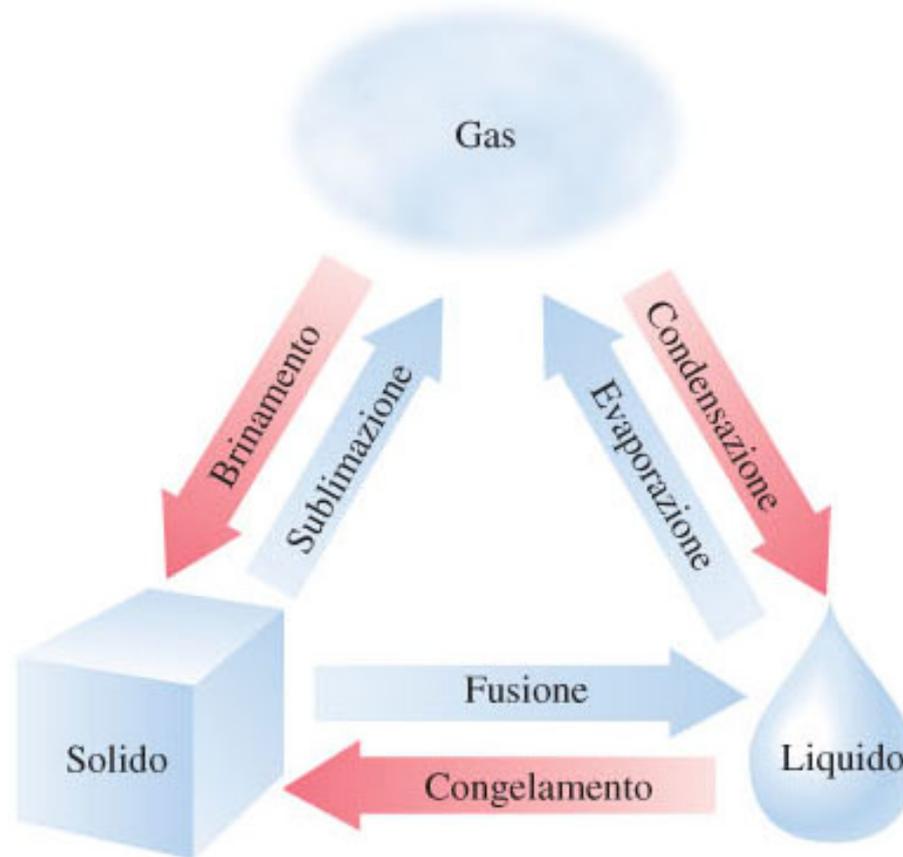
In particolare è richiesto calore per:

- far fondere un solido (fusione)
- far evaporare un liquido (evaporazione)
- far evaporare un solido (sublimazione)

Ovvero questi processi fisici sono **endotermici**

Al contrario i processi inversi sono **esotermici** e producono la stessa quantità di calore.

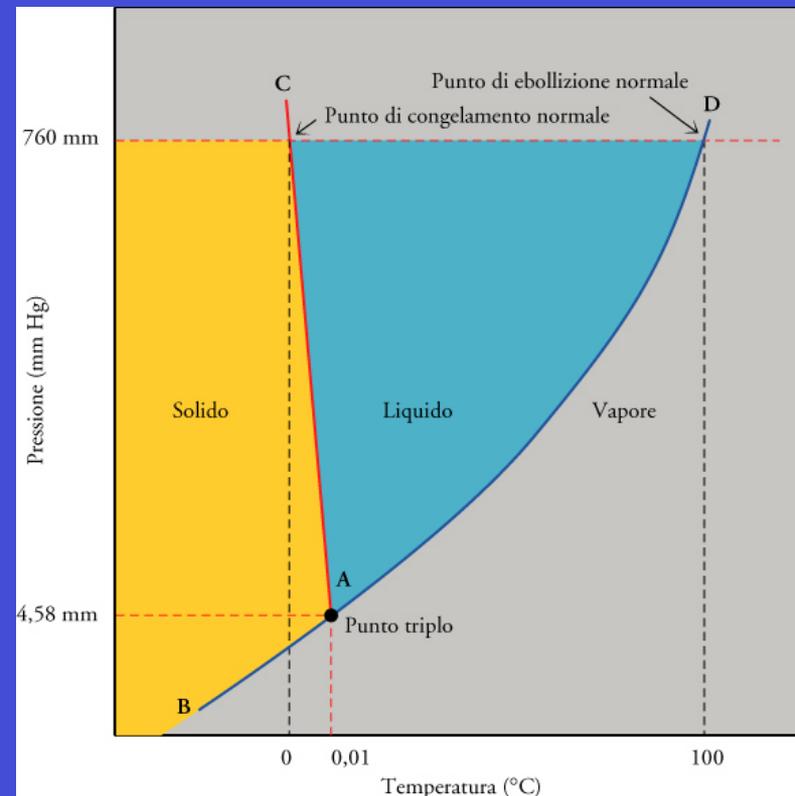
# Riassunto relazione tra calore e transizioni di fase



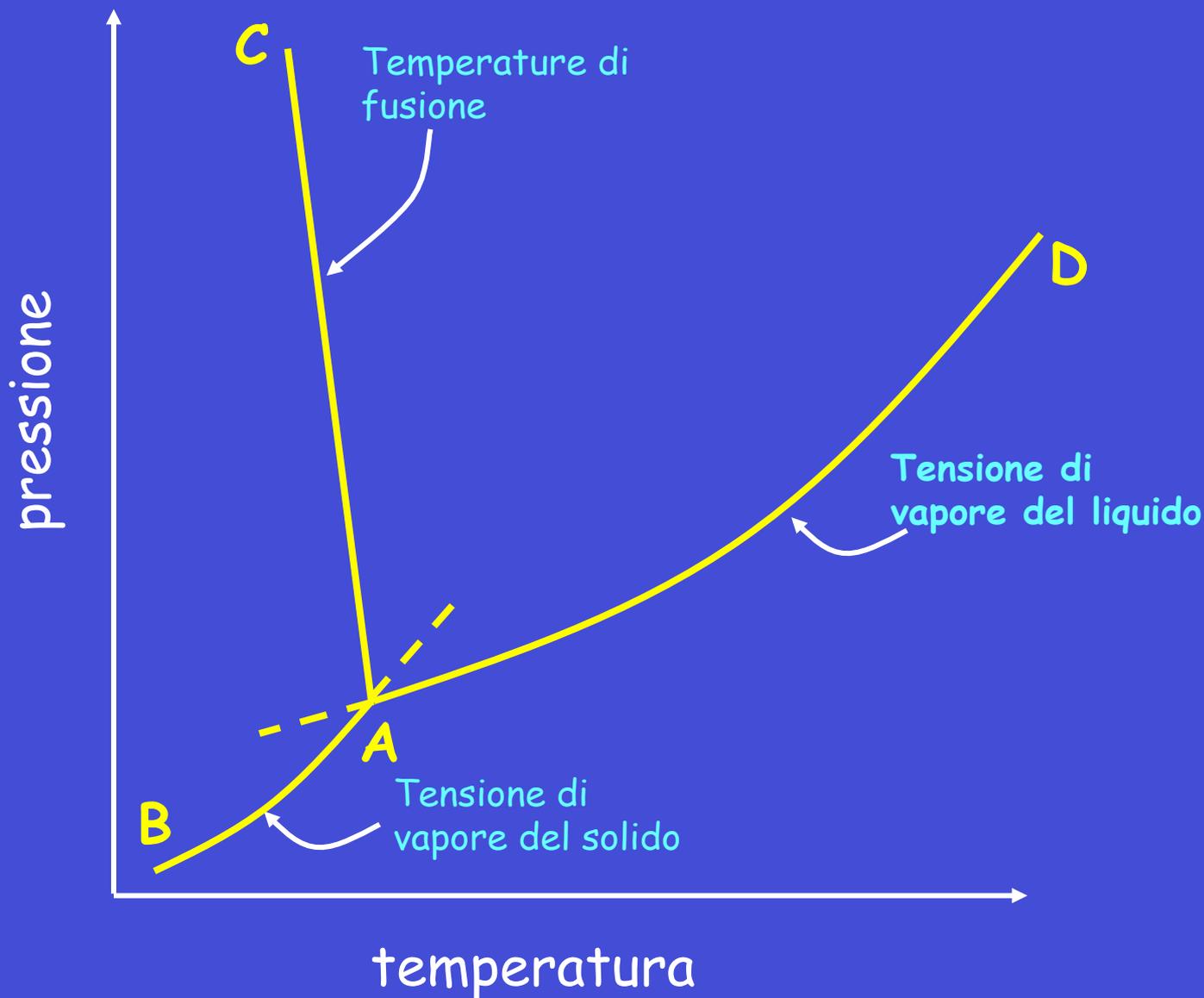
# DIAGRAMMI DI FASE

E' possibile costruire un grafico pressione-temperatura in cui ogni punto del grafico rappresenta uno stato (fase o equilibrio di fase) in cui può trovarsi una sostanza. Tale rappresentazione grafica viene detta **diagramma di fase** e fornisce le condizioni di temperatura e pressione alle quali una sostanza esiste come solido, liquido o gas, o come due o tre di queste fasi in equilibrio tra loro.

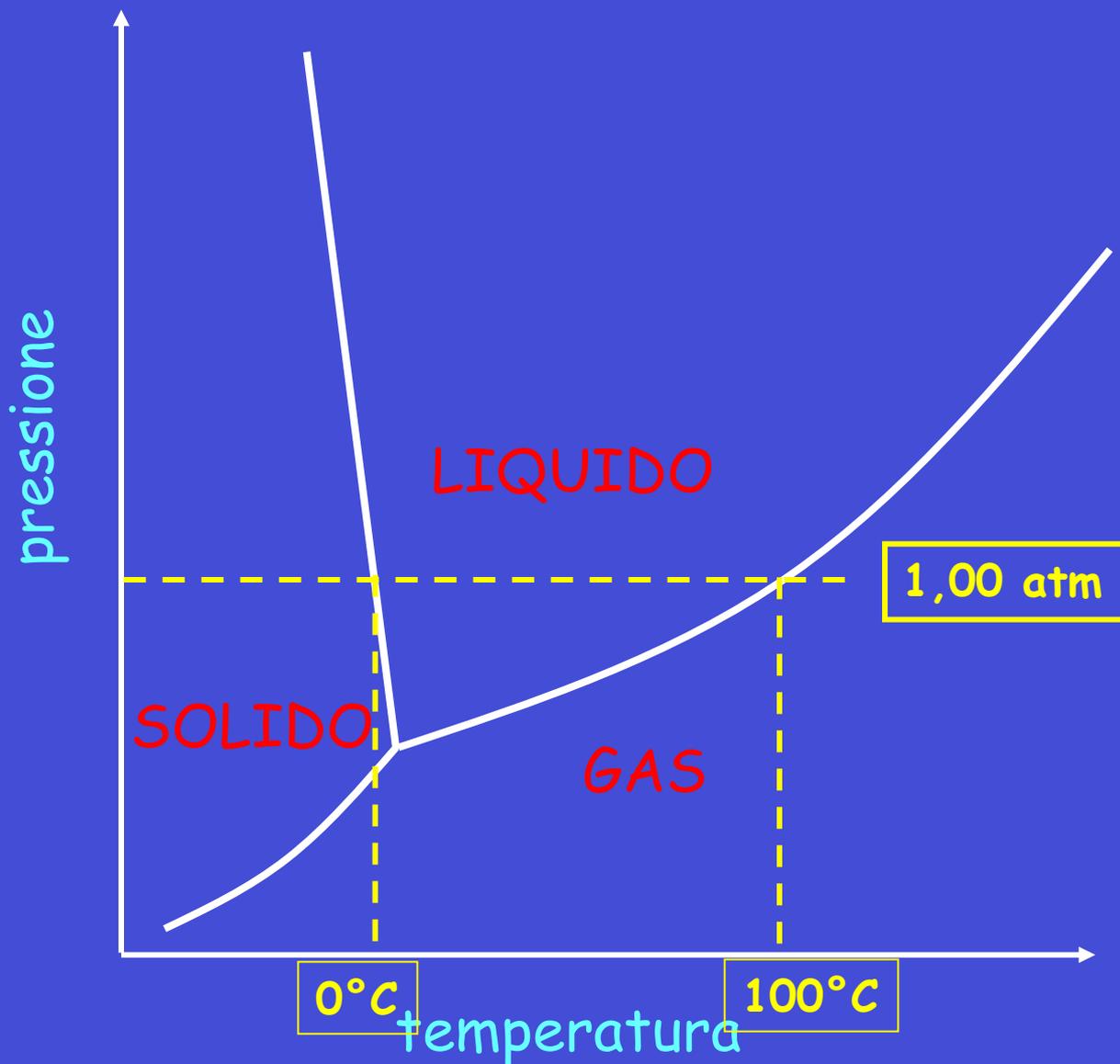
Un diagramma di fase consiste di un grafico pressione-temperatura e per la maggior parte delle sostanze è costituito da 3 curve.



# Diagramma di stato dell'acqua



# Diagramma di stato dell'acqua



Le tre curve dividono il diagramma in tre regioni in cui è stabile lo stato specificato.

Ogni punto su ciascuna delle curve corrisponde a valori di pressione e temperatura ai quali i due stati confinanti sono in equilibrio fra di loro.

AD liquido  $\rightleftharpoons$  gas

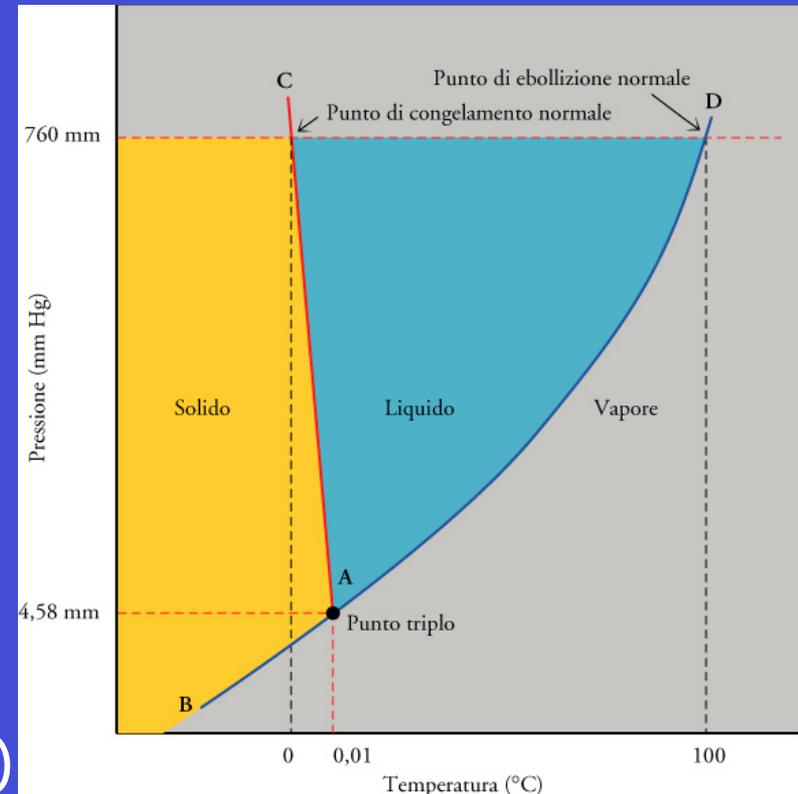
AC solido  $\rightleftharpoons$  liquido

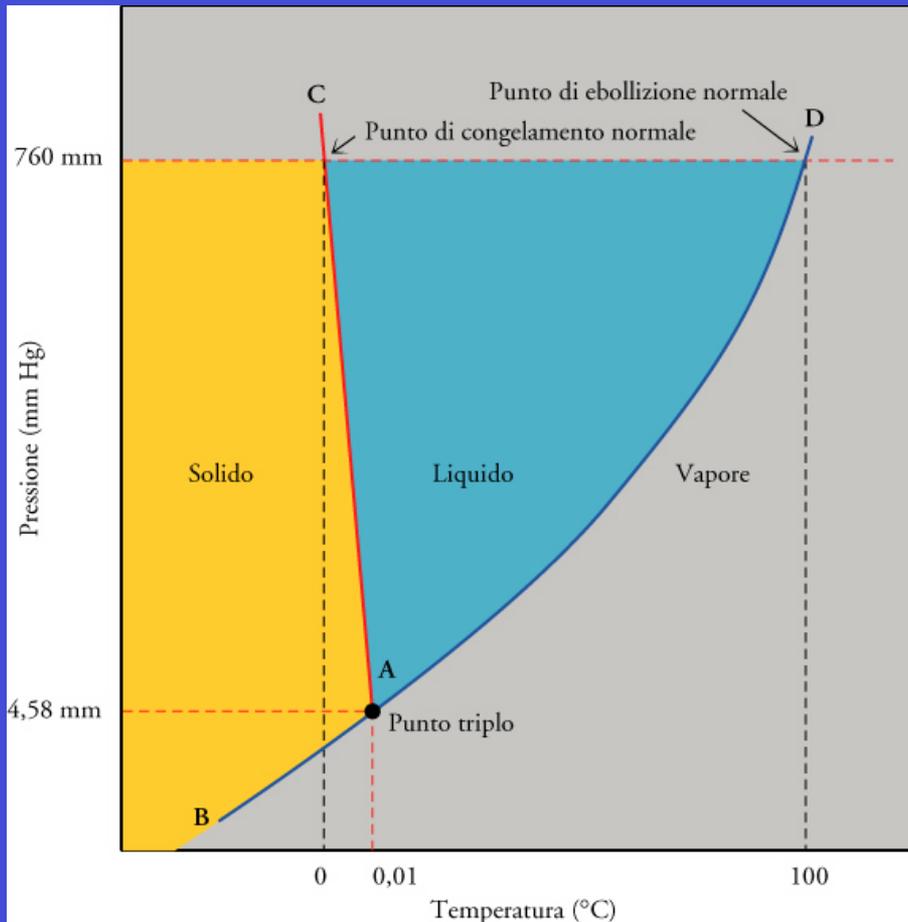
AB solido  $\rightleftharpoons$  gas

La **curva AD** è la curva della tensione di vapore della sostanza liquida in funzione della temperatura (evapor.)

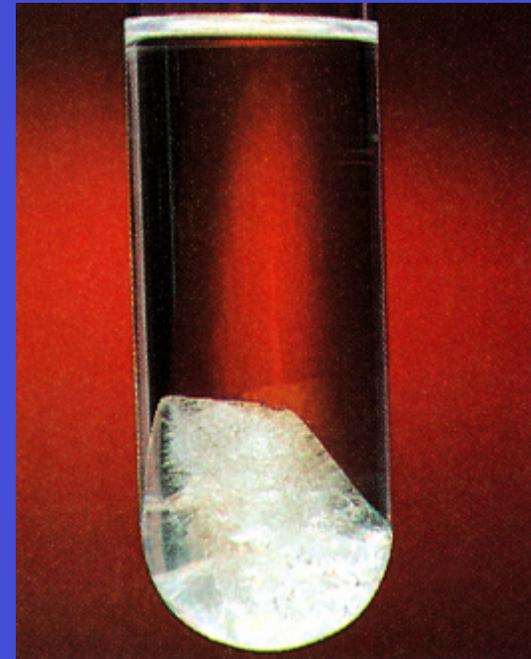
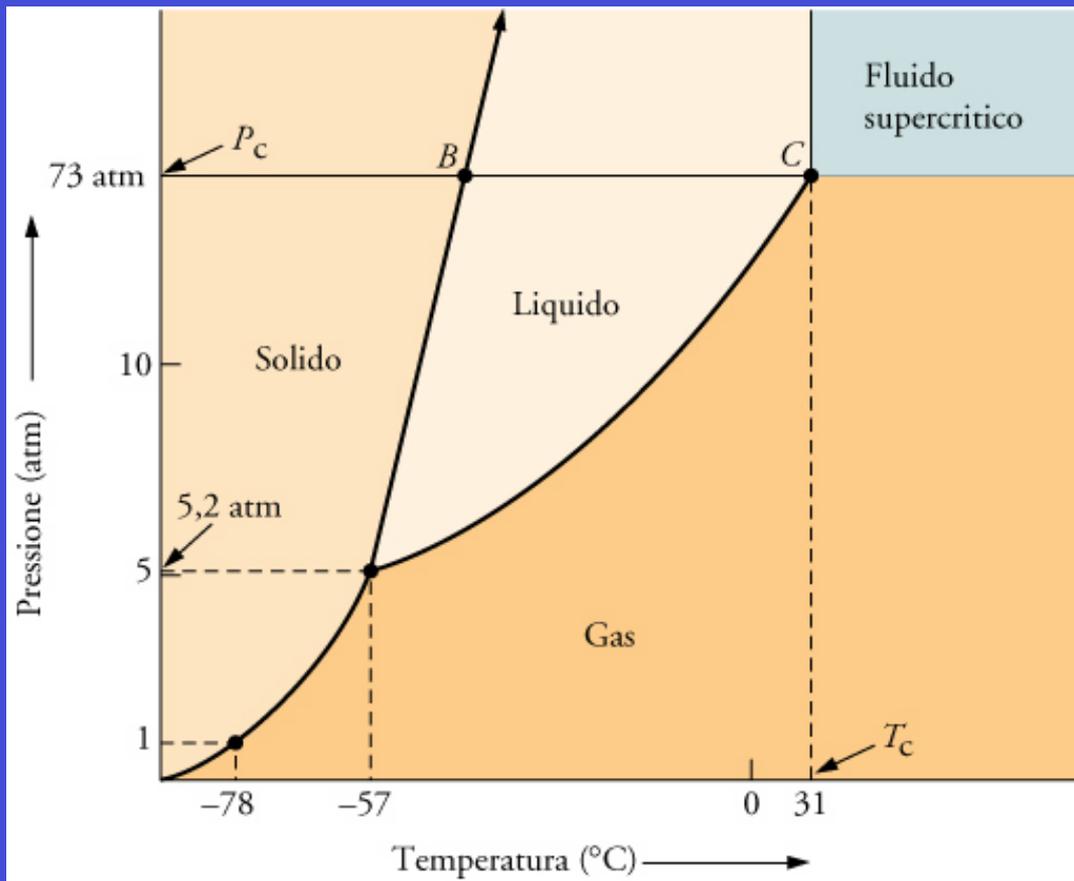
La **curva AB** è la curva della tensione di vapore della sostanza solida in funzione della temperatura (sublimaz.)

La **curva AC** rappresenta l'effetto della pressione sul punto di fusione della sostanza: essendo questo molto poco influenzato dalla pressione, la curva AC è quasi verticale.

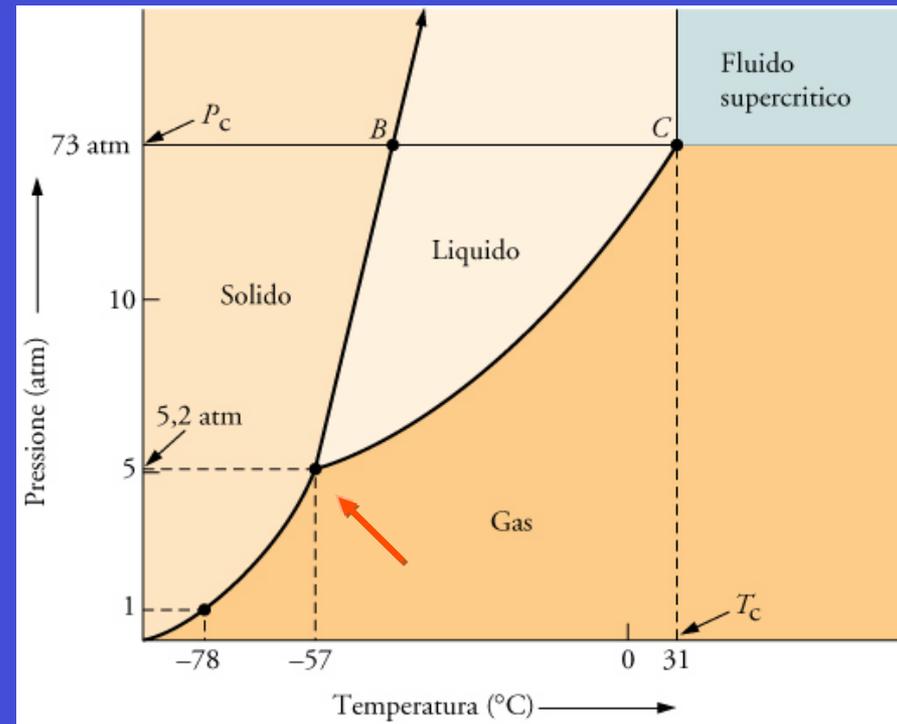
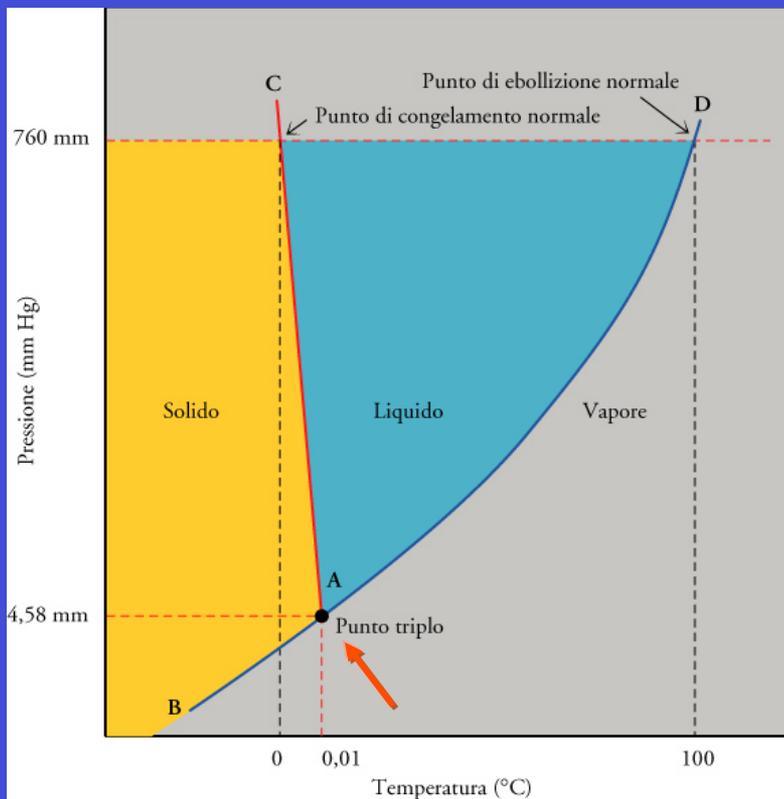




Se il liquido è più denso del solido (come accade per l'acqua) il punto di fusione diminuisce al crescere della pressione (il solido fonde più facilmente a pressioni maggiori) e la curva AC ha pendenza negativa.



Se il liquido è meno denso del solido (come accade in quasi tutti i casi) il punto di fusione aumenta al crescere della pressione (il solido fonde più facilmente a pressioni minori) e la curva AC ha pendenza positiva.



Le tre curve si incrociano in A detto **punto triplo** e corrisponde al valore di temperatura e pressione in corrispondenza al quale le tre fasi esistono in equilibrio fra di loro.

Per l'acqua esso è a 0,01°C e 4,6 mmHg

Per la CO<sub>2</sub> esso è a -56,7°C e 5,1 atm

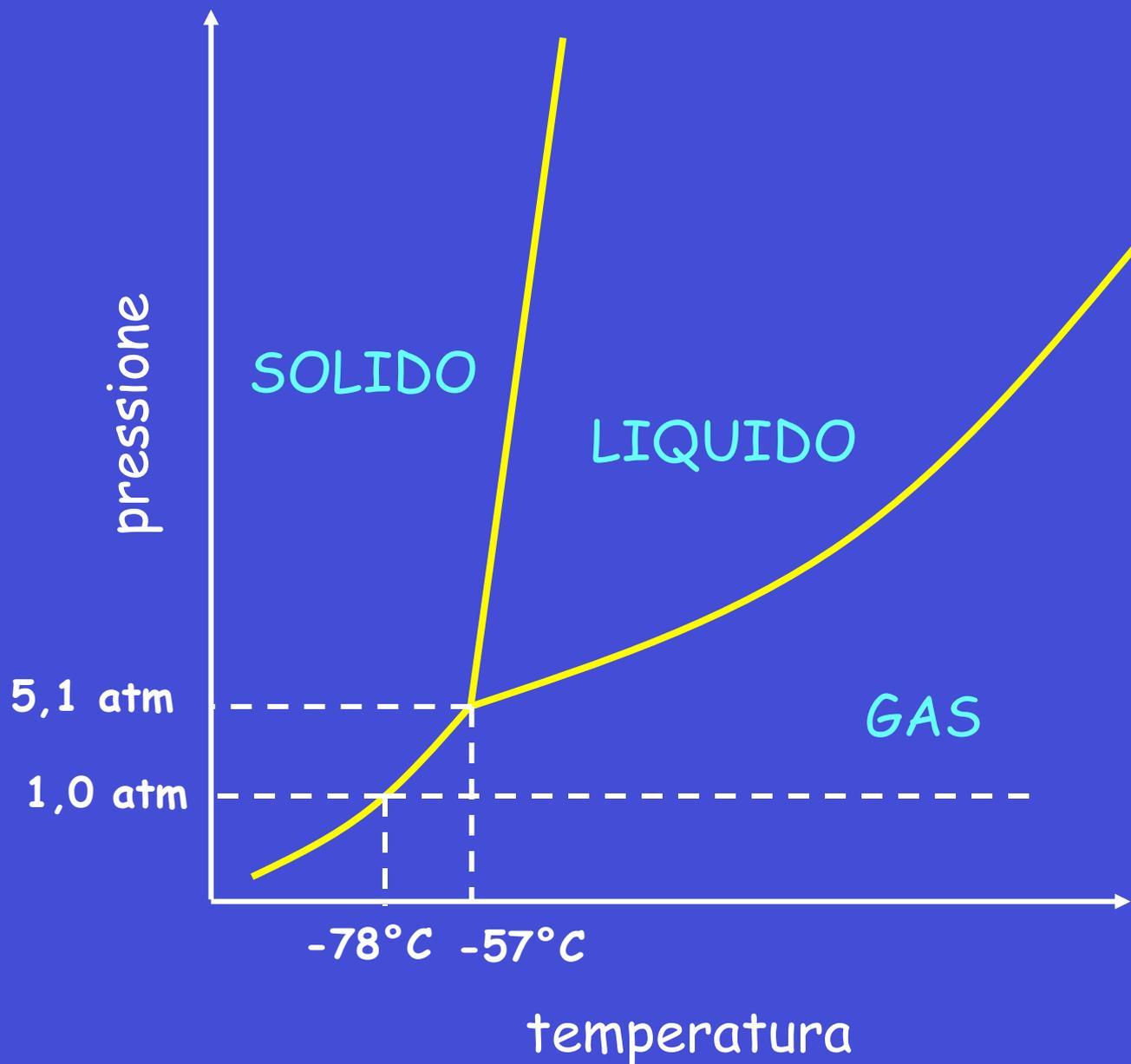
Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza.

Nel diagramma di fase il riscaldamento della sostanza ad una certa pressione può essere seguito con uno spostamento verso destra lungo una linea orizzontale, mentre l'aumento di pressione ad una certa temperatura può essere seguito con uno spostamento lungo una linea verticale.

Ciò permette di determinare le transizioni di fase possibili a quella pressione o a quella temperatura data e a quale temperatura o pressione avvengano approssimativamente

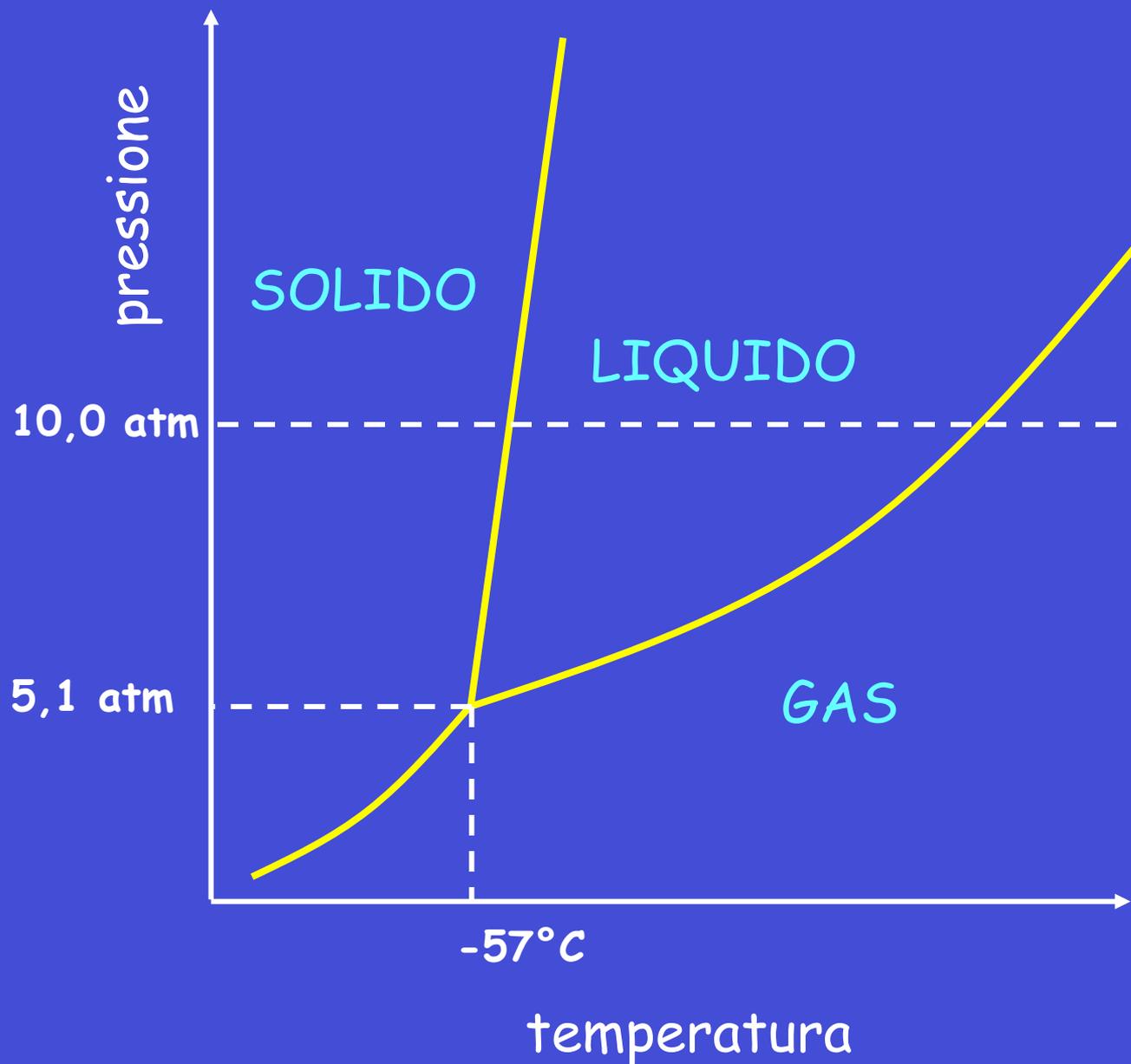
Consideriamo ad esempio il diagramma di fase di  $\text{CO}_2$ .

## Diagramma di stato di $\text{CO}_2$



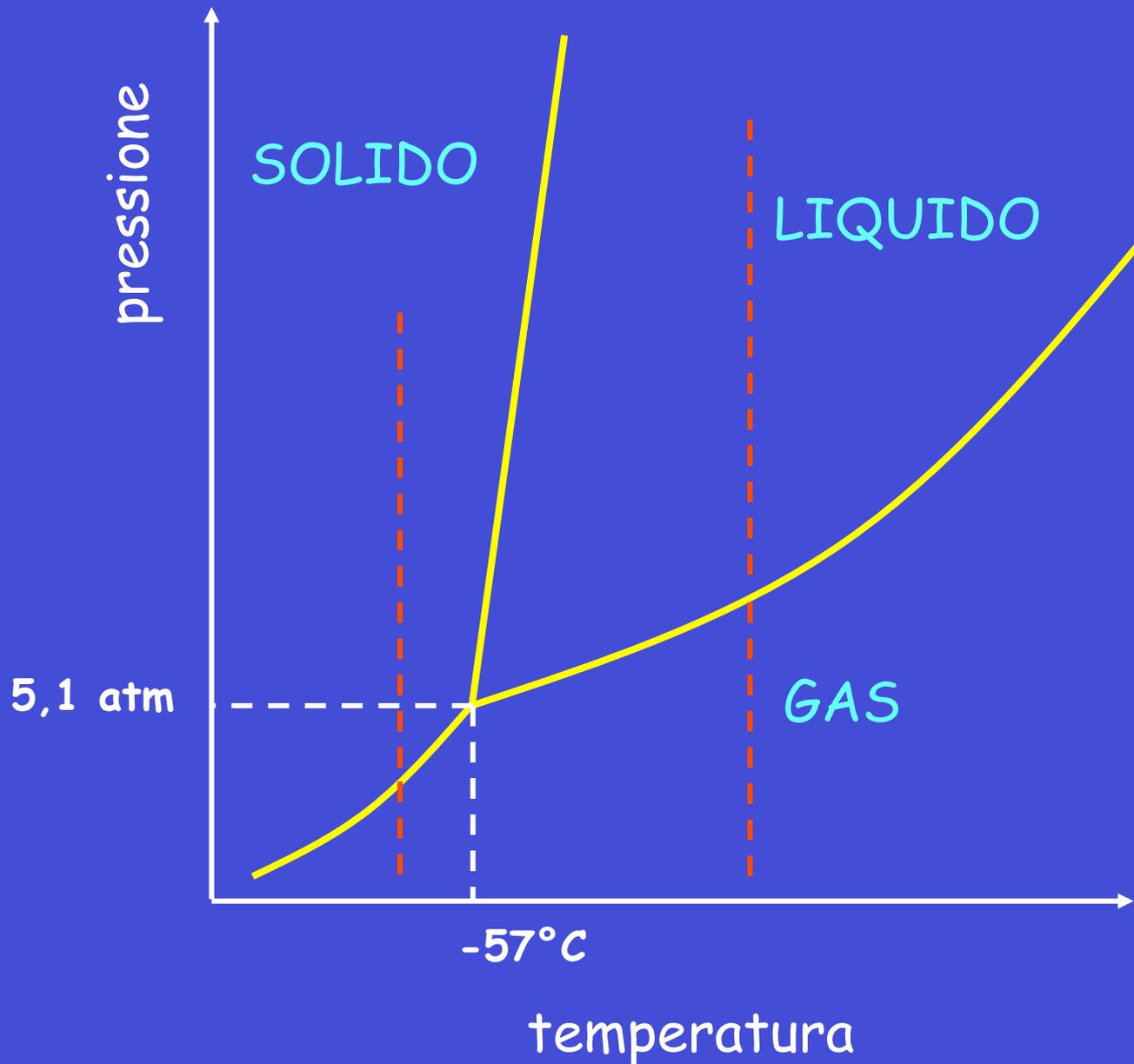
Se riscaldiamo  $\text{CO}_2$  solida a  $1,0\text{ atm}$  (minore della  $P$  del punto triplo  $5,1\text{ atm}$ ) si incontra solo la curva di sublimazione e quindi a pressione atmosferica il solido sublima senza prima fondere (ghiaccio secco).

## Diagramma di stato di $\text{CO}_2$

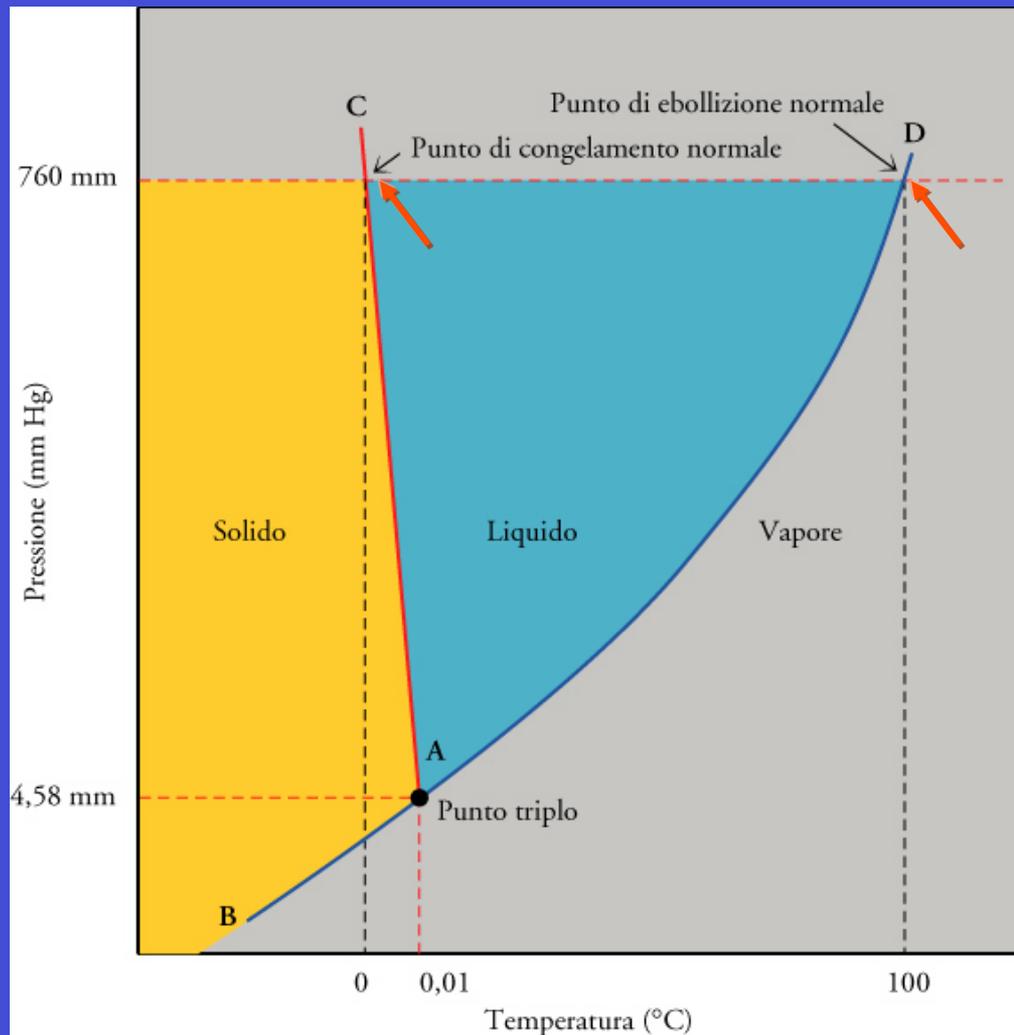


Se invece la  $\text{CO}_2$  solida è riscaldata a pressione maggiore di  $5,1 \text{ atm}$ , es. a  $10,0 \text{ atm}$ , si incontra prima la curva di fusione e poi quella di evaporazione. Quindi il solido prima fonde e poi evapora.

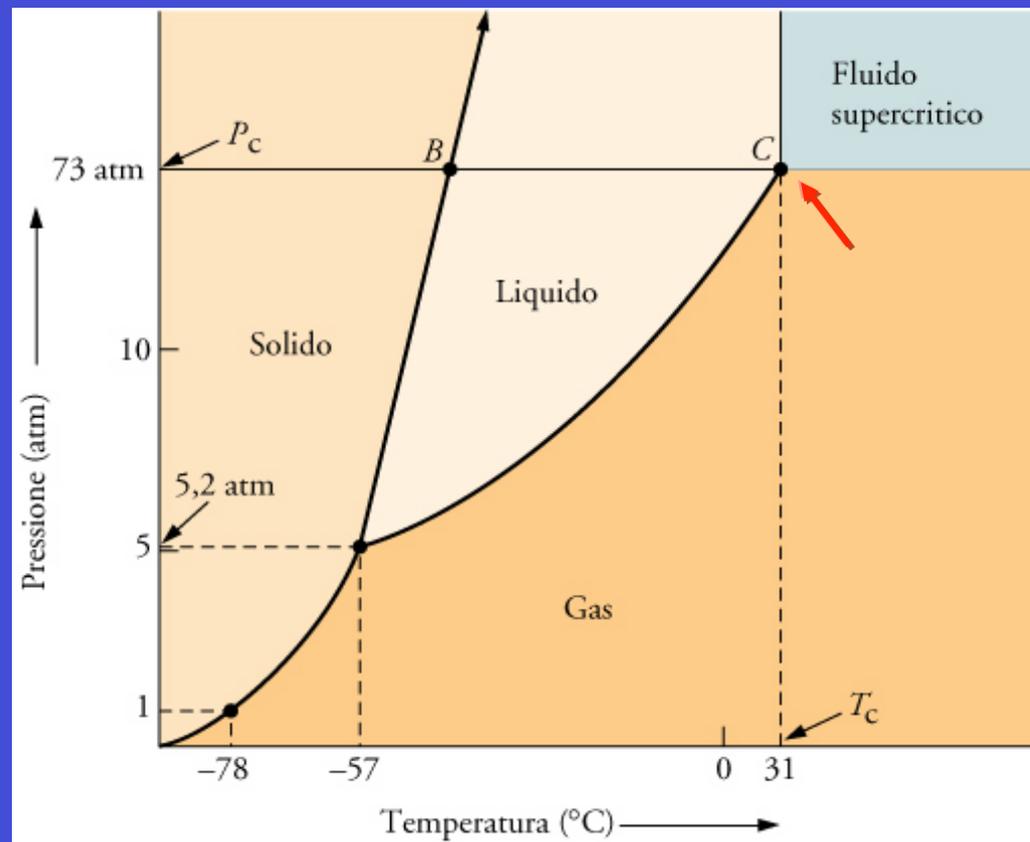
## Diagramma di stato di $\text{CO}_2$



Se la  $\text{CO}_2$  gassosa è compressa a temperatura costante maggiore di  $-57^\circ\text{C}$ , si incontra solo la curva di liquefazione, mentre a temperature minori di  $-57^\circ\text{C}$  si incontra solo la curva di brinamento



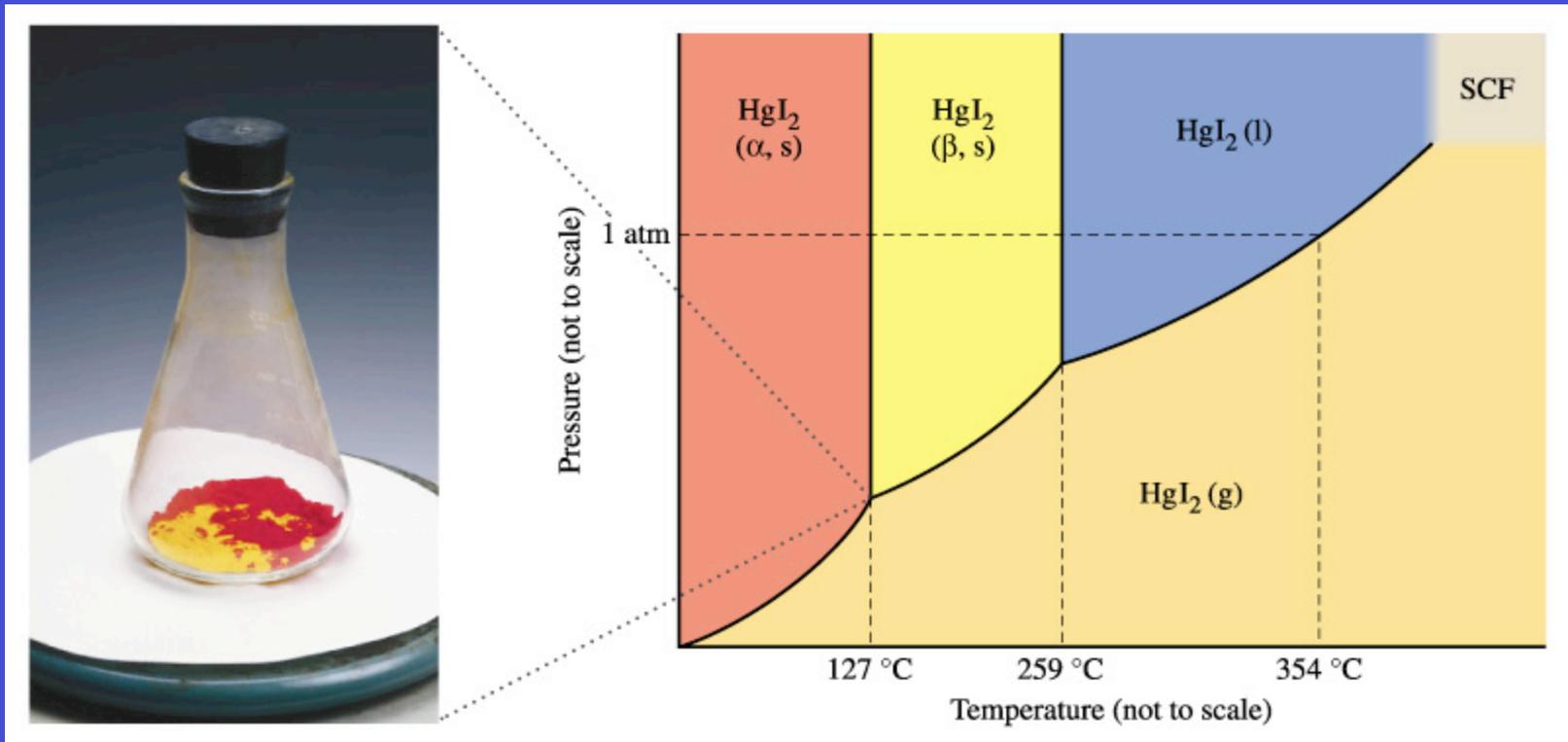
Per l'acqua il cui punto triplo è a 4,6 mmHg, a pressione atmosferica (760 mmHg) in seguito a riscaldamento si ha prima fusione e poi evaporazione



La curva di equilibrio liquido-gas termina in un punto detto **punto critico** (C in figura) caratterizzato da una temperatura critica  $T_c$  ed una pressione critica  $P_c$ .

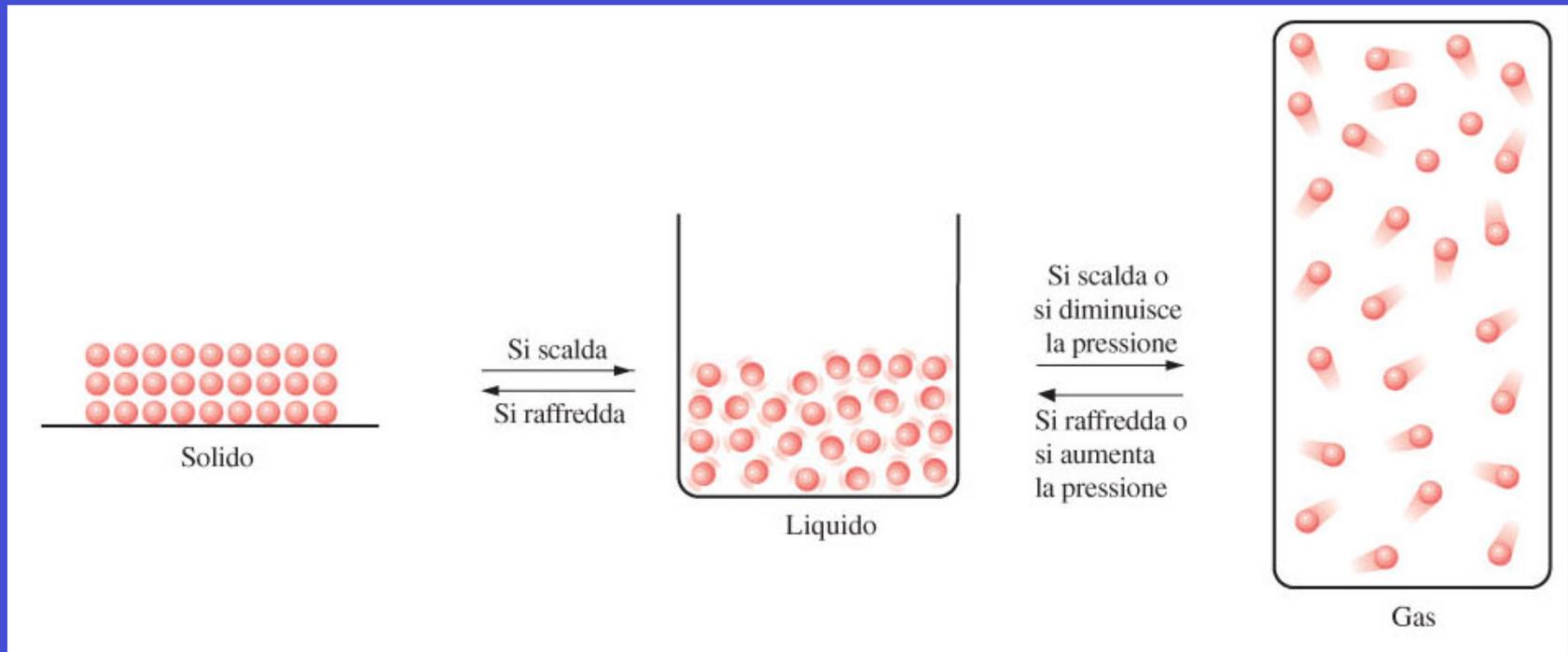
La temperatura critica è quella temperatura al di sopra della quale una sostanza non può più esistere allo stato liquido. La pressione critica è la tensione di vapore della sostanza alla temperatura critica.

# Esempio di diagramma di stato per un sostanza con più fasi solide



# FORZE INTERMOLECOLARI

Per un gas quale il neon che non forma legami chimici, sarebbe logico attendersi che rimanga gassoso a qualsiasi temperatura. In realtà il neon liquefa a 1 atm a  $-246^{\circ}\text{C}$  con un calore di evaporazione pari a  $1,77 \text{ kJ/mol}$  e a temperature più basse può persino solidificare. Per qualsiasi sostanza il comportamento microscopico nelle transizioni di fase può essere schematizzato:



La formazione degli stati solido e liquido per qualsiasi sostanza suggerisce che tra le molecole o atomi di tale sostanza debbano esistere forze molecolari anche se, come nel caso degli atomi di Ne, molto deboli.

Queste deboli forze attrattive, generalmente chiamate forze intermolecolari, si esercitano tra gli atomi o tra le molecole di un composto.

Le corrispondenti energie di attrazione sono molto inferiori alle energie di legame che legano fra loro gli atomi di una molecola. Ad esempio per l'energia di attrazione fra molecole di cloro è molto inferiore all'energia di legame fra i due atomi nella molecola di cloro stessa

$$BE(\text{Cl}-\text{Cl})=240 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{Cl}_2\text{---}\text{Cl}_2)=3,0 \text{ kJ/mol}$$

Le forze intermolecolari sono però molto importanti perchè sono quelle che permettono la formazione dei liquidi e di alcuni tipi di solidi.

Si hanno tre tipi di forze attrattive fra molecole neutre: **Forze dipolo-dipolo**, **Forze di London o di dispersione**, **Legame a idrogeno**.

Le forze dipolo-dipolo e quelle di London sono genericamente chiamate **forze di van der Waals**

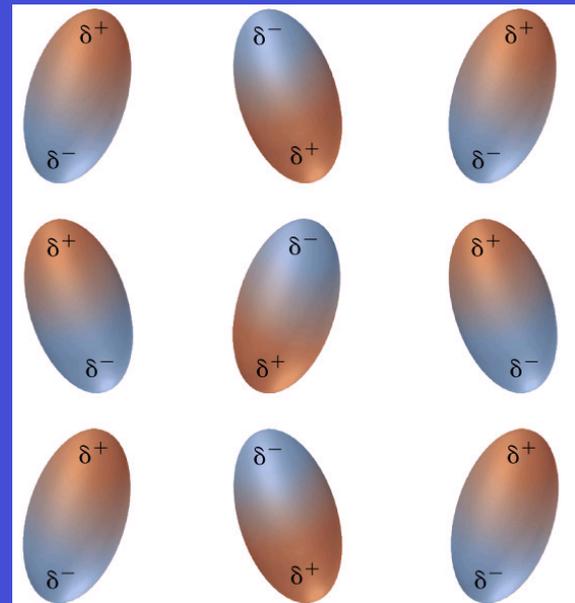
### Forze dipolo-dipolo

0.1-10 kJ/mol

Forze elettrostatiche che si esercitano fra molecole con un momento di dipolo, cioè che presentano cariche parziali,



In una sostanza polare le molecole hanno momenti dipolari permanenti, per cui tendono ad allinearsi con l'estremità positiva di un dipolo diretta verso l'estremità negativa del dipolo vicino.

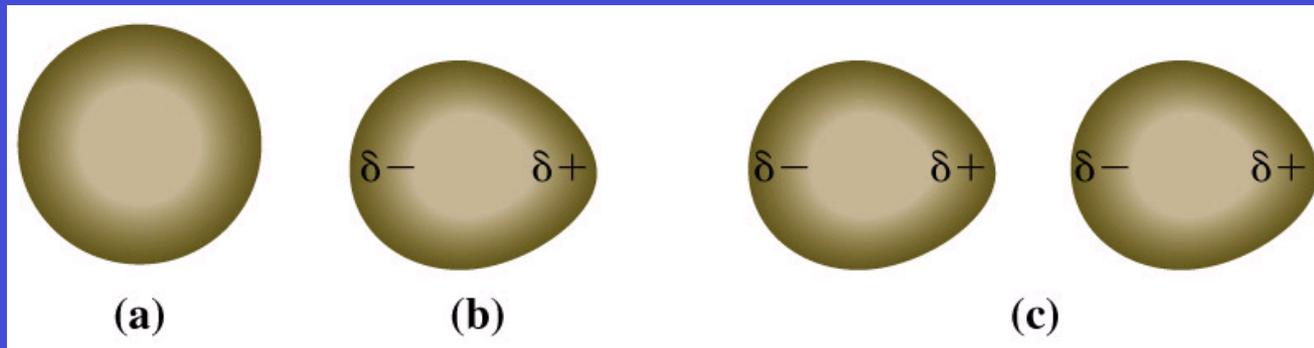


## Forze di London o di dispersione

0.1-10 kJ/mol

Forze elettrostatiche fra dipoli istantanei presentano cariche parziali, dovute alla distribuzione non uniforme nel tempo della densità elettronica attorno ai nuclei. Sono le uniche possibili nel caso di molecole non polari.

Anche per le molecole non polari esiste una probabilità che in un certo istante gli elettroni si concentrino casualmente in una parte di un atomo o di una molecola. Di conseguenza è possibile lo spostamento di elettroni in un altro atomo o molecola vicini per produrre un altro dipolo per induzione.



Queste forze crescono all'aumentare della massa molecolare (più elettroni) e dipendono anche dalla forma molecolare (maggiori in molecole più allungate e meno simmetriche).

## Legame ad idrogeno

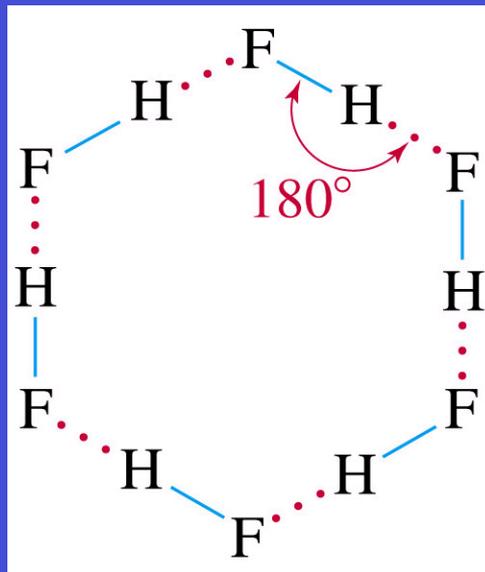
10-40 kJ/mol

Forza di attrazione debole fra un atomo di idrogeno legato covalentemente ad un atomo molto elettronegativo **X** e un doppietto solitario su un secondo atomo elettronegativo **Y** adiacente:



In genere possono dare legami a idrogeno idrogeni legati a fluoro, ossigeno, azoto, ecc. Formano in particolare legami idrogeno molto forti HF e H<sub>2</sub>O

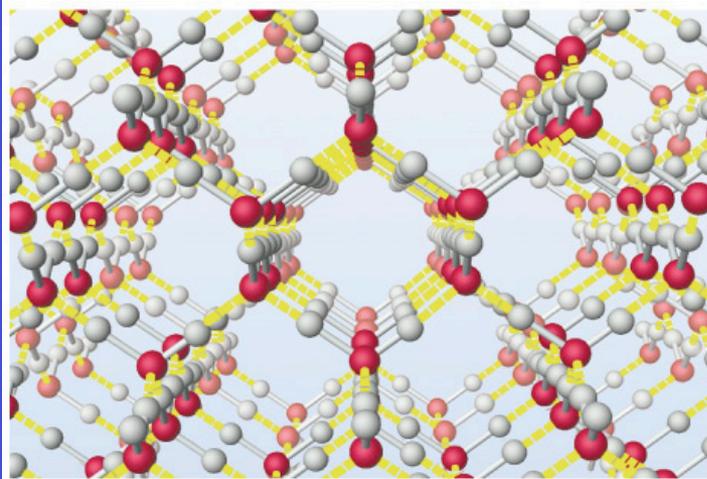
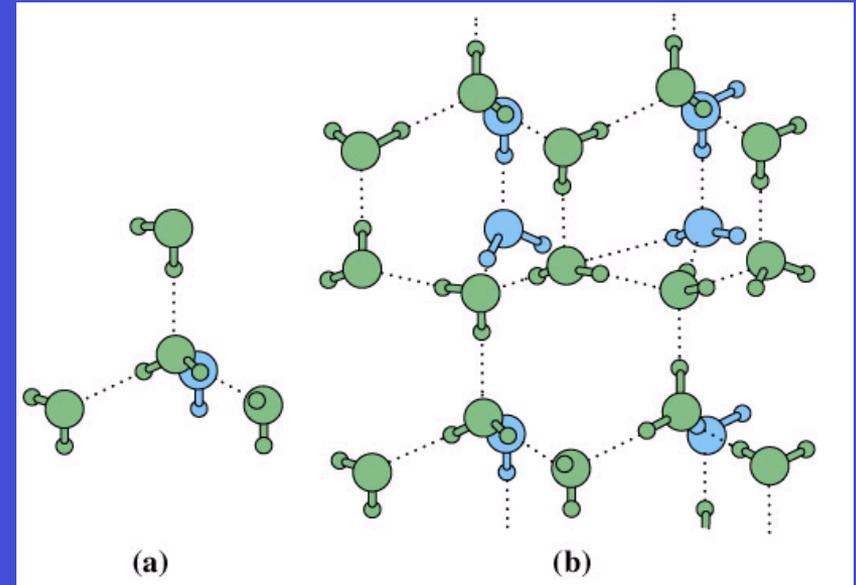
Legame a idrogeno in HF



La formazione del legame idrogeno spiega perché composti apparentemente simili possono avere punti di ebollizione molto diversi.  
Es: CH<sub>3</sub>F -78°C  
CH<sub>3</sub>OH 65°C

## Il legame a idrogeno nell'acqua

L'acqua è la sostanza più comune in cui è presente il legame a idrogeno. Una molecola di acqua è legata da legami a idrogeno ad altre quattro secondo una disposizione tetraedrica.



(a)



(b)

## Proprietà legate alle forze di Van der Waals

Le forze di van der Waals sono responsabili del calore di vaporizzazione della maggior parte dei liquidi e dei solidi molecolari

Maggiori sono le forze intermolecolari:

- maggiore è il  $\Delta H$  di vaporizzazione (più energia per separare le molecole)
- minore è la tensione di vapore
- maggiore è la temperatura di ebollizione

Le forze di van der Waals aumentano con la massa molecolare: più elettroni ci sono e più sono lontani dal nucleo, e più è facile deformare la distribuzione elettronica.

I punti di ebollizione aumentano quindi con la massa molare.

L'aumento dei punti di ebollizione con la massa molare ha un'importante eccezione per i liquidi in cui si formano legami idrogeno che sono molto più forti delle forze di Van der Waals, quali  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ , per i quali i punti di ebollizione sono più alti di quelli previsti sulla base della loro massa molare.

Ad esempio per gli idruri degli elementi del sesto gruppo il punto di ebollizione aumenta generalmente con la massa dell'elemento con l'eccezione dell'idruro del primo elemento del gruppo, l'acqua che è l'unica molecola della serie per la quale si formano legami idrogeno:

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
+100 °C	-60 °C	-50 °C	-10 °C

Situazione analoga si riscontra per gli idruri dei gruppi V e VII in cui gli idruri dei primi elementi,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HF}$ , formano legami idrogeno.

Tutto regolare invece per il gruppo IV per il quale il primo elemento, il C, non è abbastanza elettronegativo da formare legami idrogeno

