

Fase

Fase: Fase di un sistema è una parte di esso nella quale la composizione (natura e concentrazione delle specie atomiche presenti) e la struttura (distribuzione spaziale delle specie atomiche) sono costanti o variano con continuità

- Una fase risulta separata dal sistema da superfici definite, lungo le quali la composizione e la struttura presentano variazioni discontinue
- Fase corrisponde allo stato di aggregazione, dunque si parla di fase solida, liquida o gassosa per specificare lo stato di aggregazione che caratterizza una particolare fase del sistema

Richiami

Composto chimico è una sostanza formata da due o più elementi, con un rapporto fisso tra di loro che ne determina la composizione.

- Per esempio l'acqua è un composto chimico formato da idrogeno e ossigeno in rapporto di due a uno, H_2O

Sistema omogeneo è costituito da un'unica fase

- Quando è costituito da due o più fasi, si definisce **eterogeneo**.
- Un sistema omogeneo non è necessariamente costituito da un'unica sostanza pura

Richiami

- **Soluzione solida:** soluzione allo stato solido di uno o più soluti in un solvente in cui la miscela resta in un'unica fase omogenea
- Una **lega** è una combinazione, sia in soluzione o in composto, di due o di più elementi, di cui almeno uno è un metallo
 - La lega può avere caratteristiche anche molto diverse da quelle dei materiali di partenza
 - Una lega con due componenti è denominata una lega binaria; una con tre è una lega ternaria ed una con quattro è una lega quaternaria.

Transizione 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:

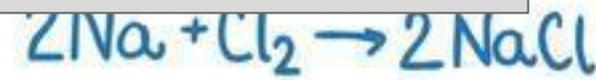
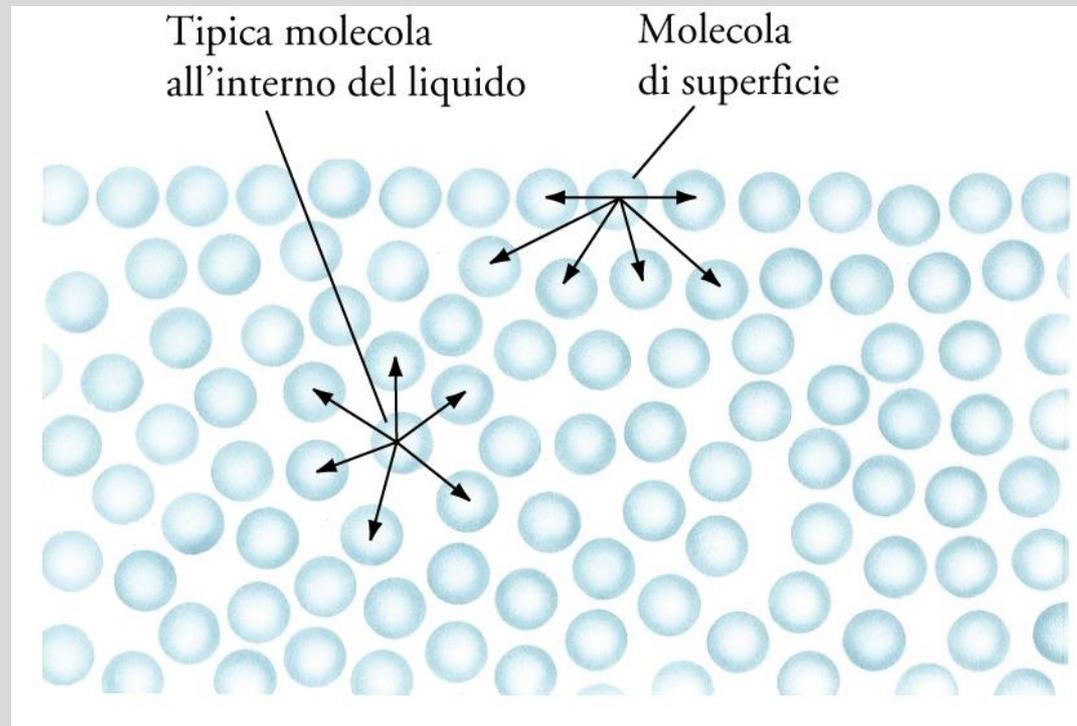
- solido → liquido fusione
- solido → gas sublimazione
- liquido → solido congelamento o solidificazione
- liquido → gas evaporazione
- gas → liquido condensazione o liquefazione
- gas → solido condensazione o deposizione (brinamento)

- Transizione di fase, esempio (usando formule chimiche):

- **$\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ fusione**
- **$\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ evaporazione**
- **$\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ sublimazione**

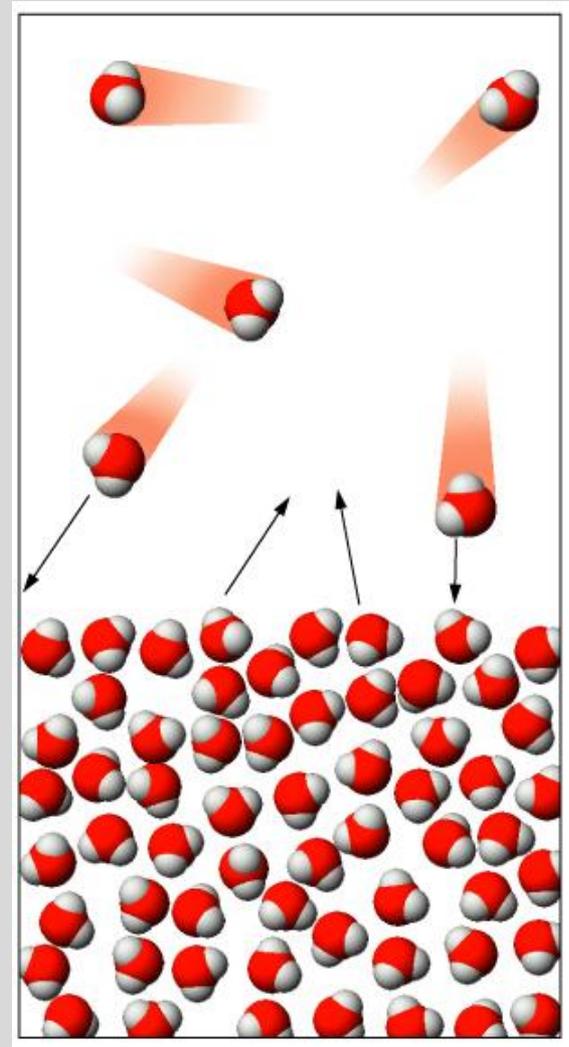
Tensione di vapore

- 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



Tensione di vapore

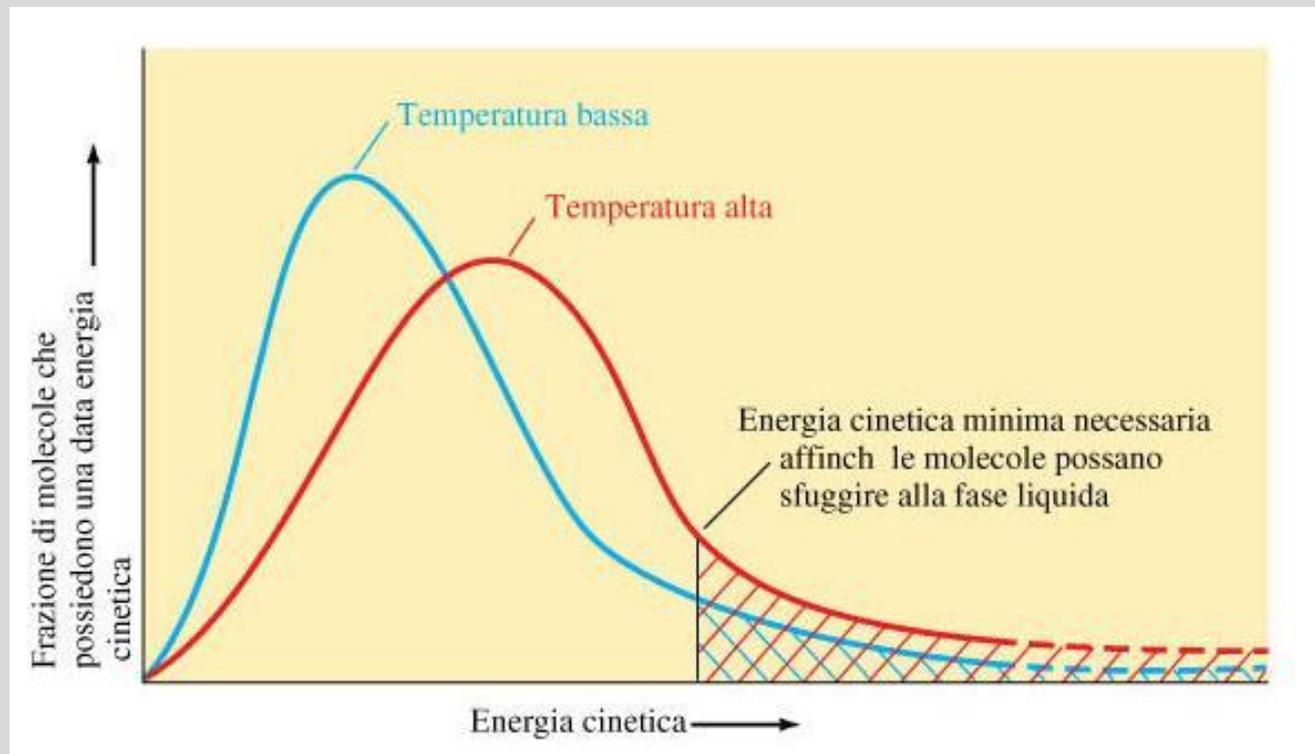
Le molecole possono sia sfuggire dalla superficie del liquido verso il vapore che ricondensare dal vapore verso la superficie del liquido.



Tensione di vapore

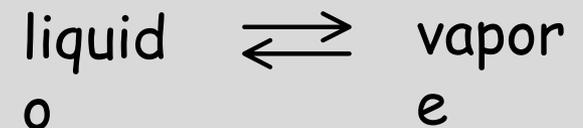
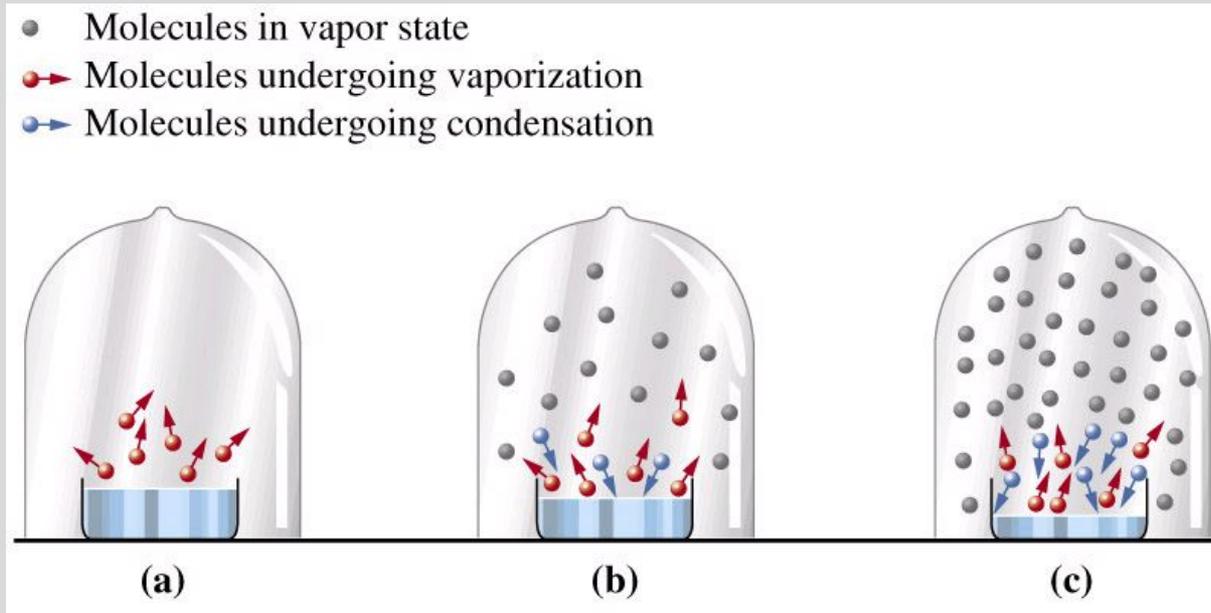
Parte delle molecole del liquido, quelle con energia cinetica maggiore, tenderanno a sfuggire dalla superficie del liquido per cui nello spazio sovrastante il liquido si forma del vapore.

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



Tensione di vapore

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 riconsensino in fase liquida.

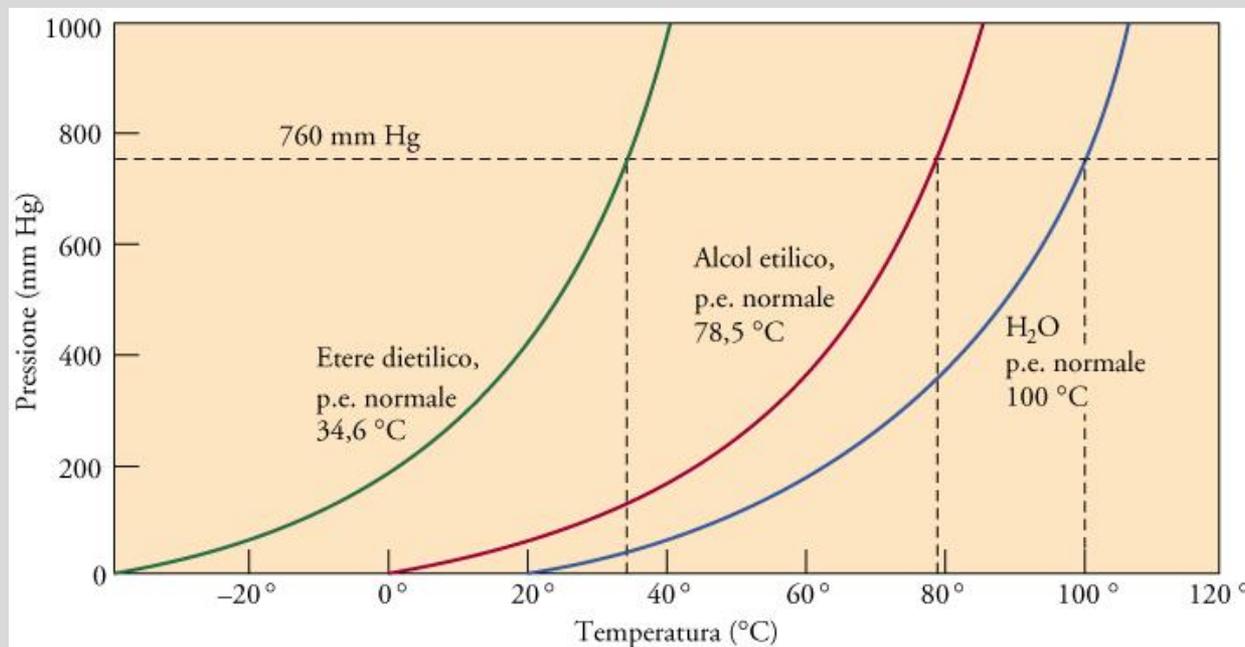


Quando la velocità di condensazione diventa uguale alla velocità di evaporazione si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico.

Tensione di vapore

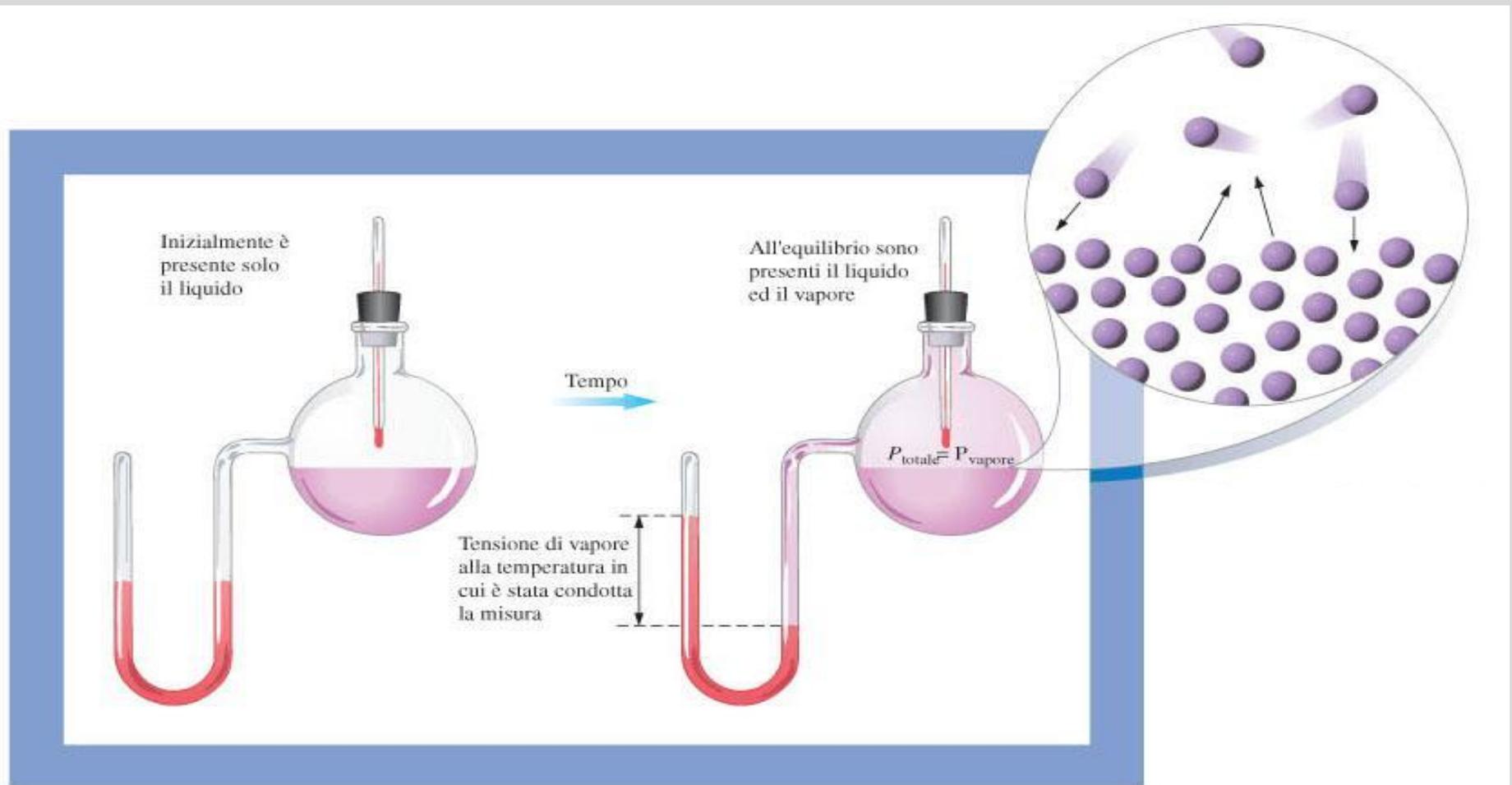
La pressione parziale esercitata dal vapore in condizioni di equilibrio con il suo liquido è chiamata tensione di vapore o pressione di vapore. Lo stato di equilibrio è una funzione di stato: non dipende dalla forma del recipiente, dalla quantità di liquido, ecc.

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.



Tensione di vapore

Misurare la tensione di vapore

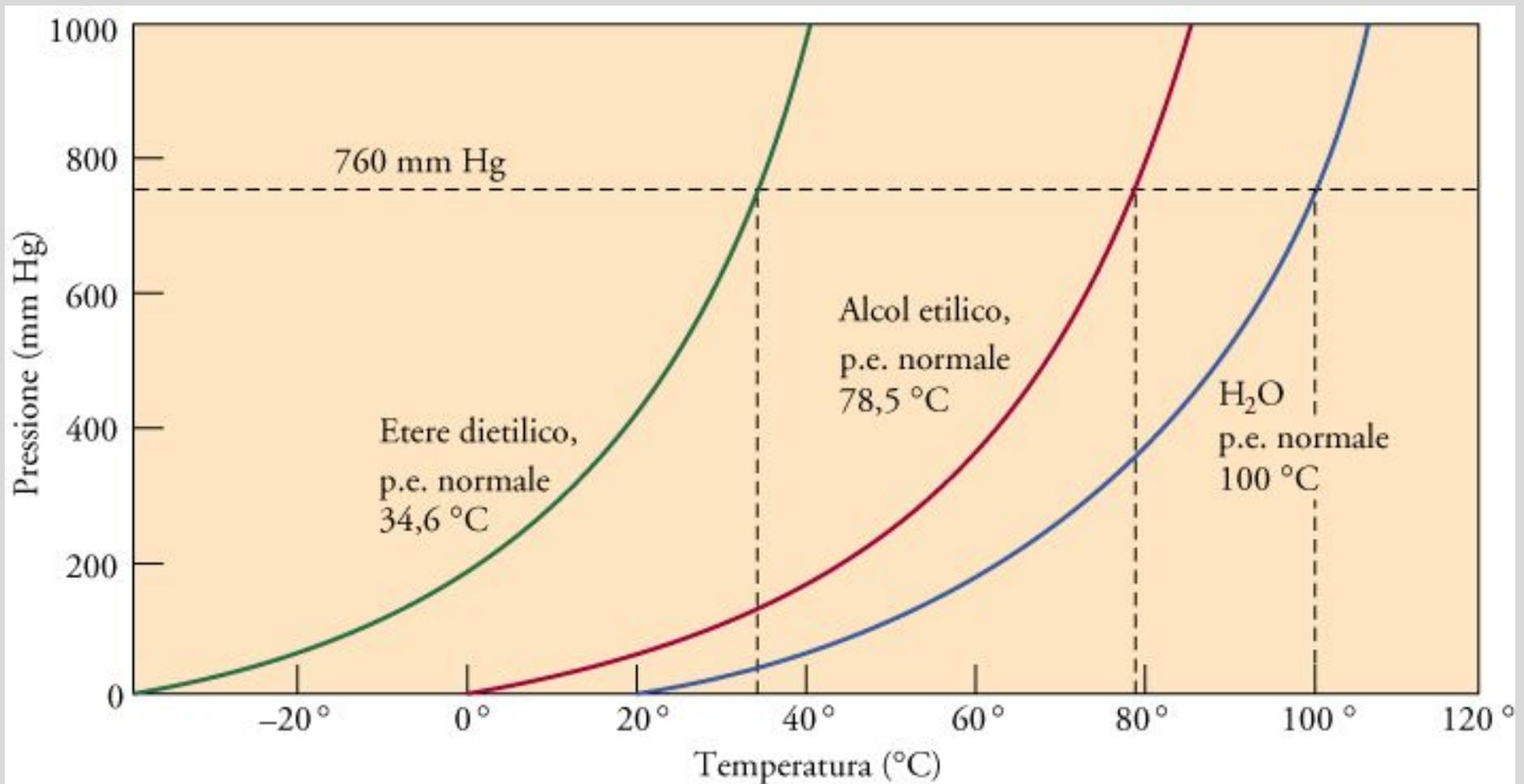


Tensione di vapore

- 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 eguaglia la pressione esterna (pressione atmosferica).
- Il punto di ebollizione dipende dalla pressione esterna.
 - Ad esempio l'acqua bolle a 100°C ad 1 atm ma a 95°C a 0,83 atm.
- Il punto di ebollizione normale di un liquido è il punto di ebollizione alla pressione esterna di 1 atmosfera.

Tensione di vapore

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



Tensione di vapore: forma della curva

Nel momento in cui siamo nella situazione di equilibrio dinamico avremo che la velocità con cui le particelle abbandonano la fase liquida è uguale a quella con cui le particelle della fase vapore passano in quella liquida:

$$v_e = v_c$$

La velocità di evaporazione è proporzionale al numero di quelle che in superficie hanno energie sufficienti a vincere le forze di attrazione e quindi

$$e^{-\frac{\Delta E_{\text{vap}}}{RT}}$$



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

La velocità invece con cui le particelle ricondensano è invece proporzionale alla loro concentrazione e quindi alla pressione :

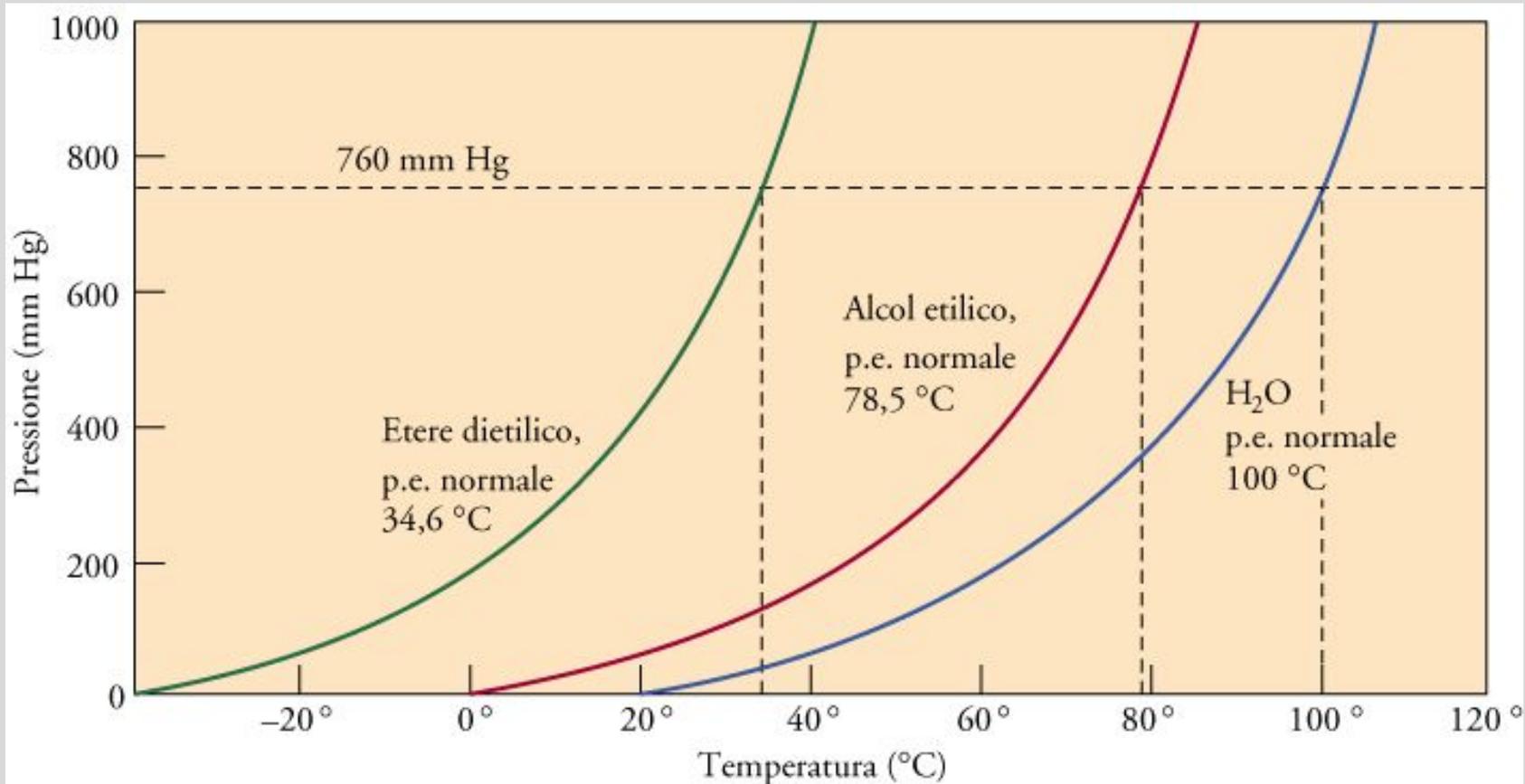
$$v_c = c_2 P$$

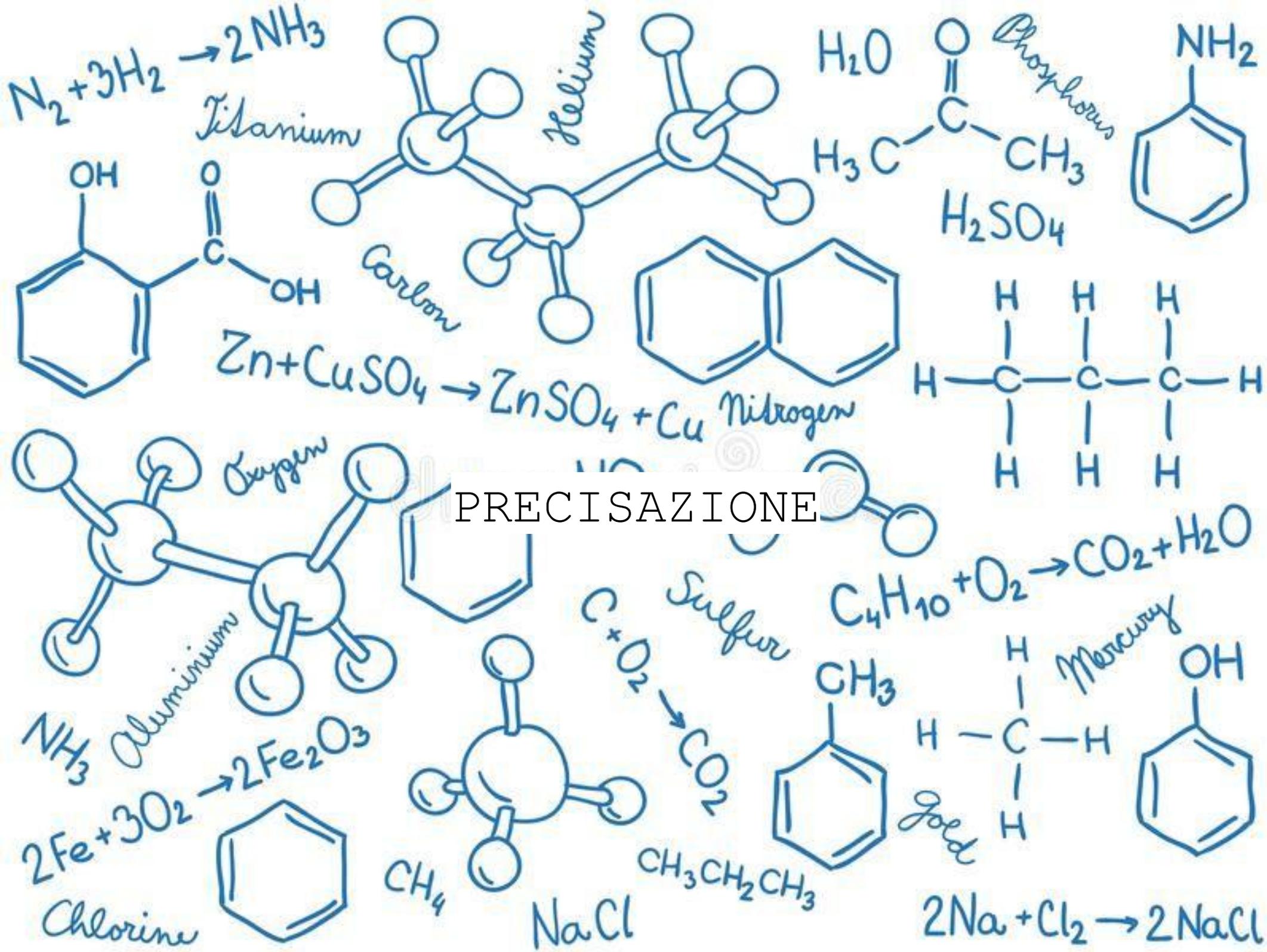
Tensione di vapore: forma della curva

$$v_e = v_c$$



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

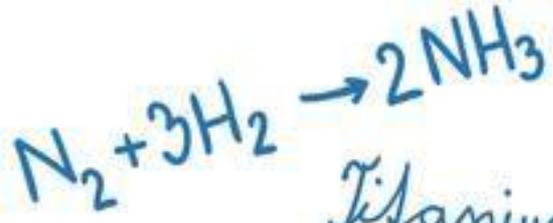




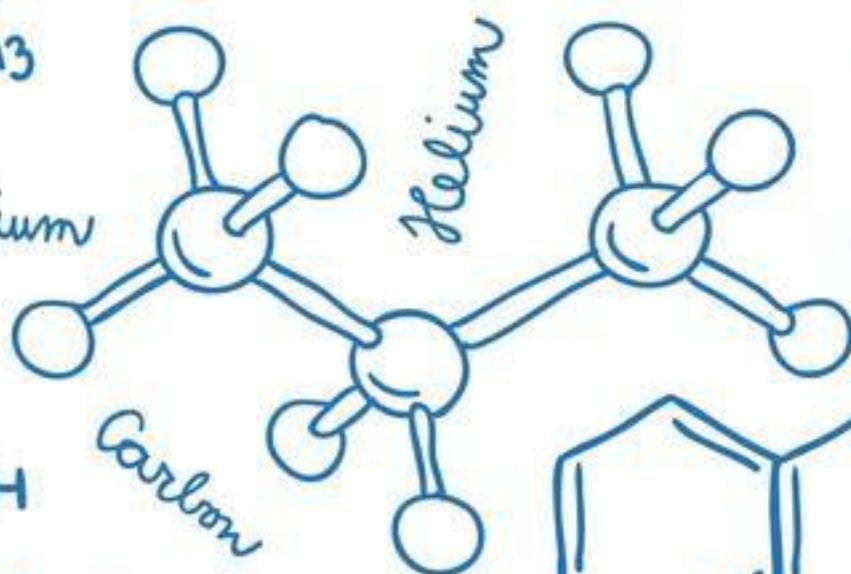
PRECISAZIONE

Transizione di fase

- **Evaporazione:** quando alcune molecole della sostanza liquida che si trovano sulla sua superficie di separazione con l'ambiente esterno possiedono l'energia cinetica sufficiente per sfuggire da detta superficie e passare nella fase gassosa sovrastante, si ha il fenomeno dell'evaporazione
 - Fornendo del calore a una sostanza liquida, aumenta la probabilità che un maggior numero di molecole passano dalla fase liquida a quella vapore
- **Ebollizione:** di un liquido quando dei vapori della sostanza sotto forma di bolle e presenti nella massa interna o sul fondo, raggiungono una pressione leggermente superiore a quella esterna che grava sulla superficie del liquido, permettendo loro di salire.
 - l'evaporazione è un fenomeno limitato alle sole molecole distribuite sulla superficie libera di un liquido, mentre l'ebollizione è un fenomeno che coinvolge tutte le molecole della massa del liquido

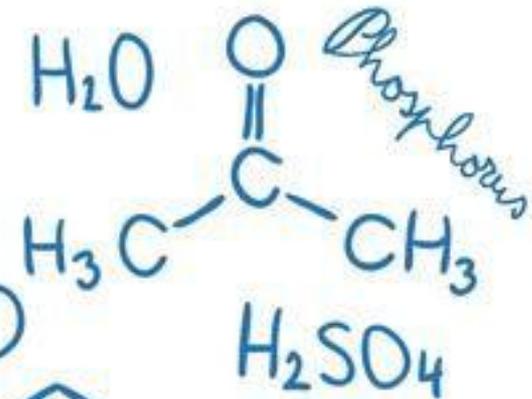


Titanium

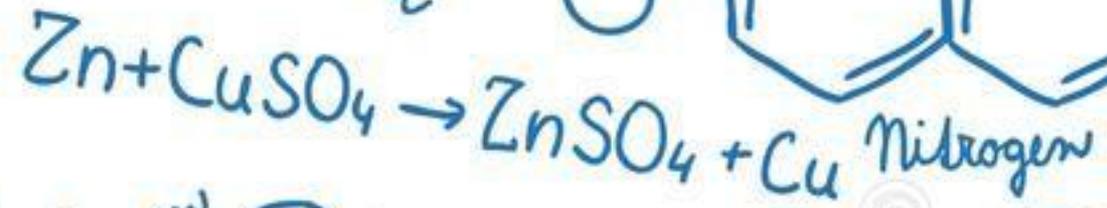
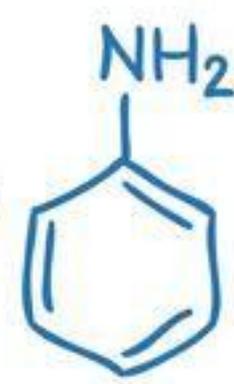


Carbon

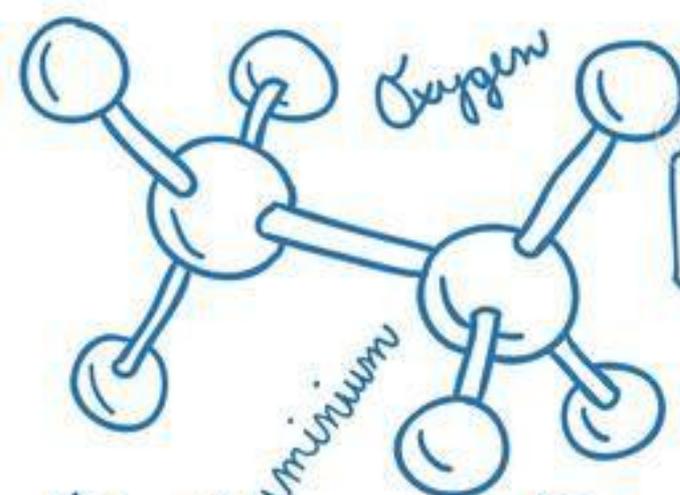
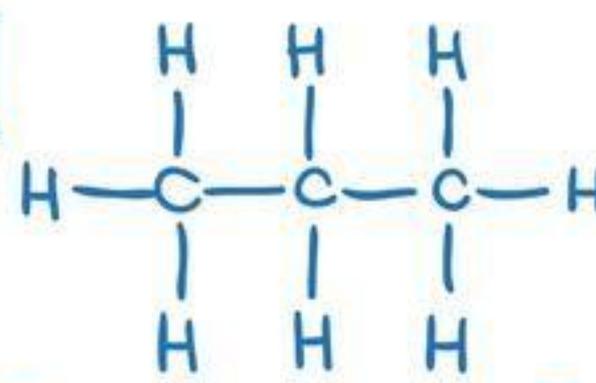
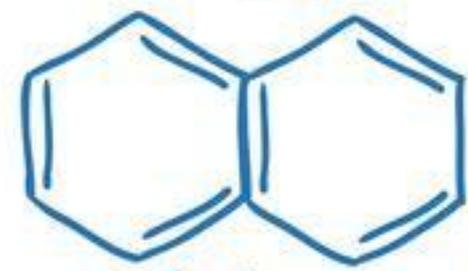
Helium



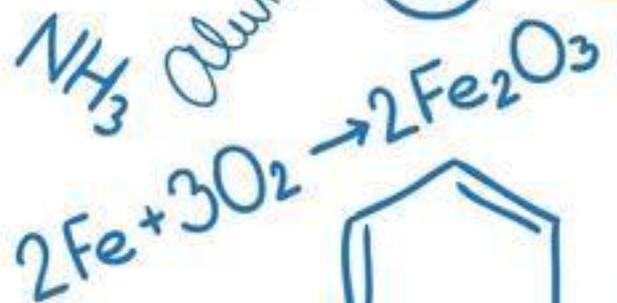
Phosphorus



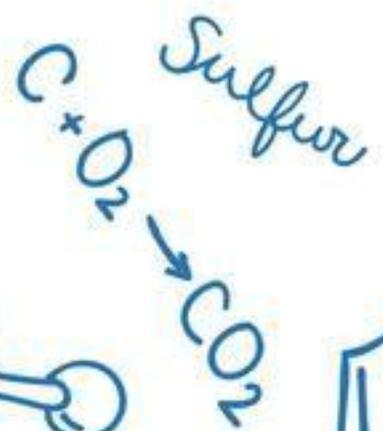
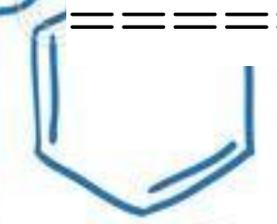
Nitrogen



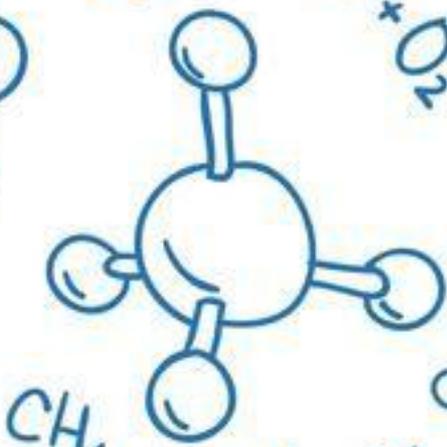
Oxygen



Chlorine

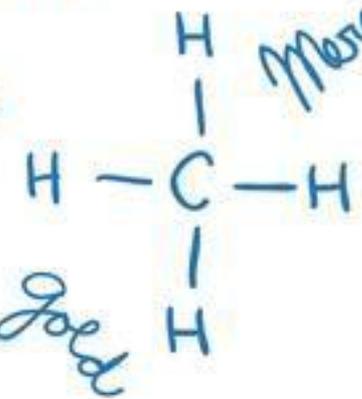
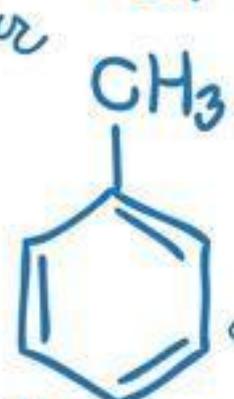
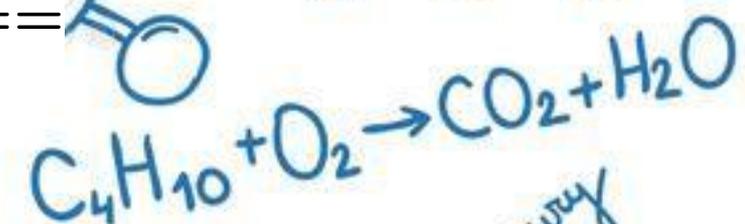


Sulfur



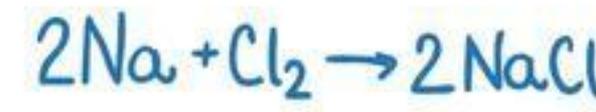
CH₄

NaCl



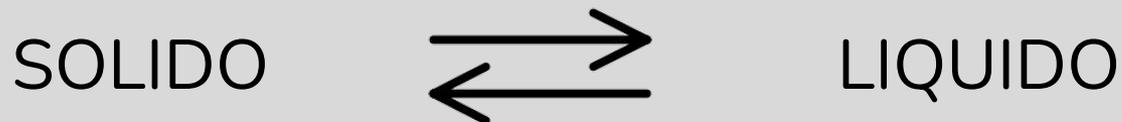
Gold

Mercury



Transizione di fase

- 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:



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

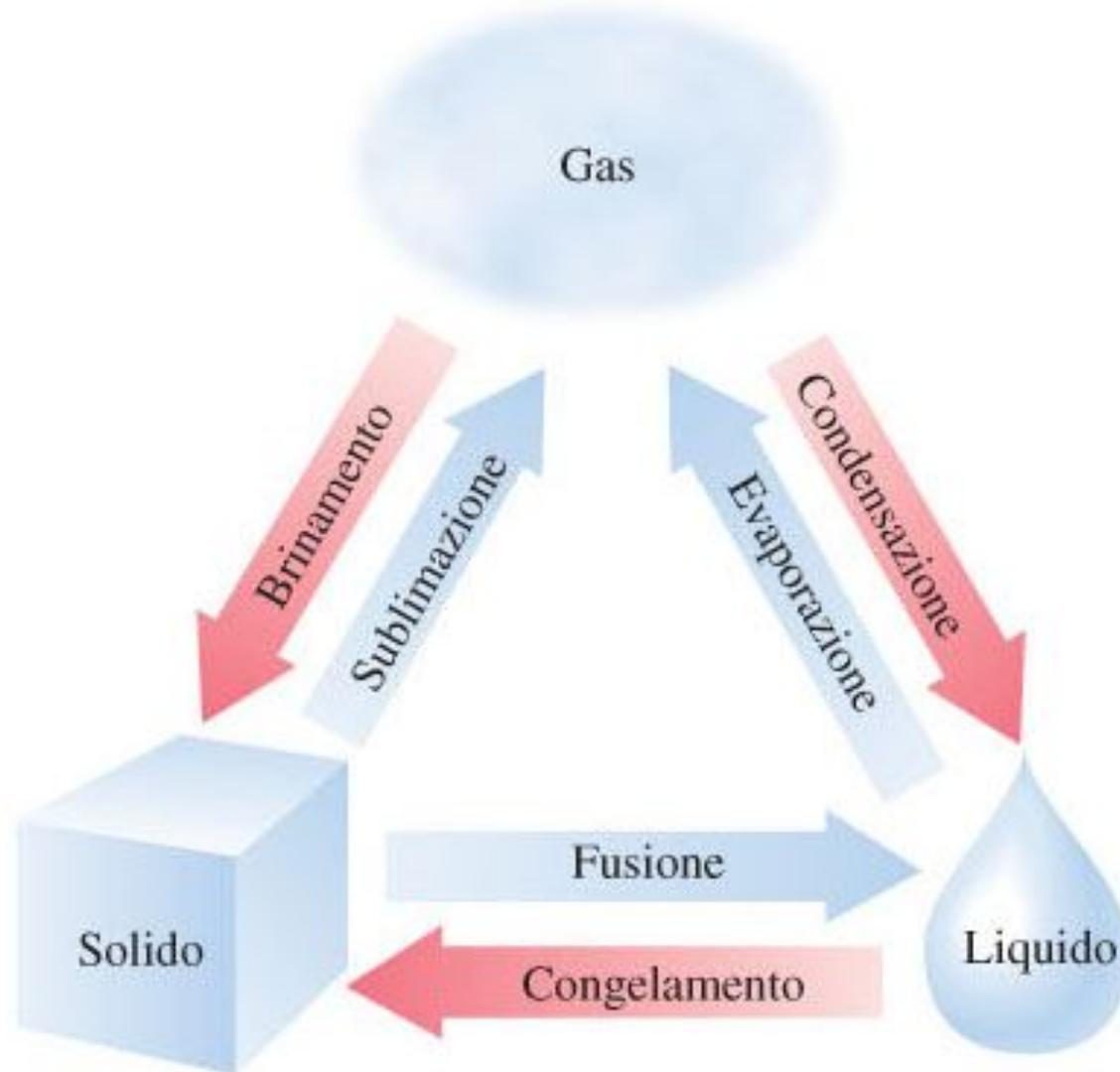
Una qualsiasi transizione di fase implica liberazione o assorbimento di energia sottoforma di calore. In particolare è richiesto calore per:

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

Ovvero questi processi fisici sono **endotermici** ($\Delta H > 0$).

Al contrario i processi inversi sono **esotermici** ($\Delta H < 0$) e producono la stessa quantità di calore.

Calore nelle transizioni di fase



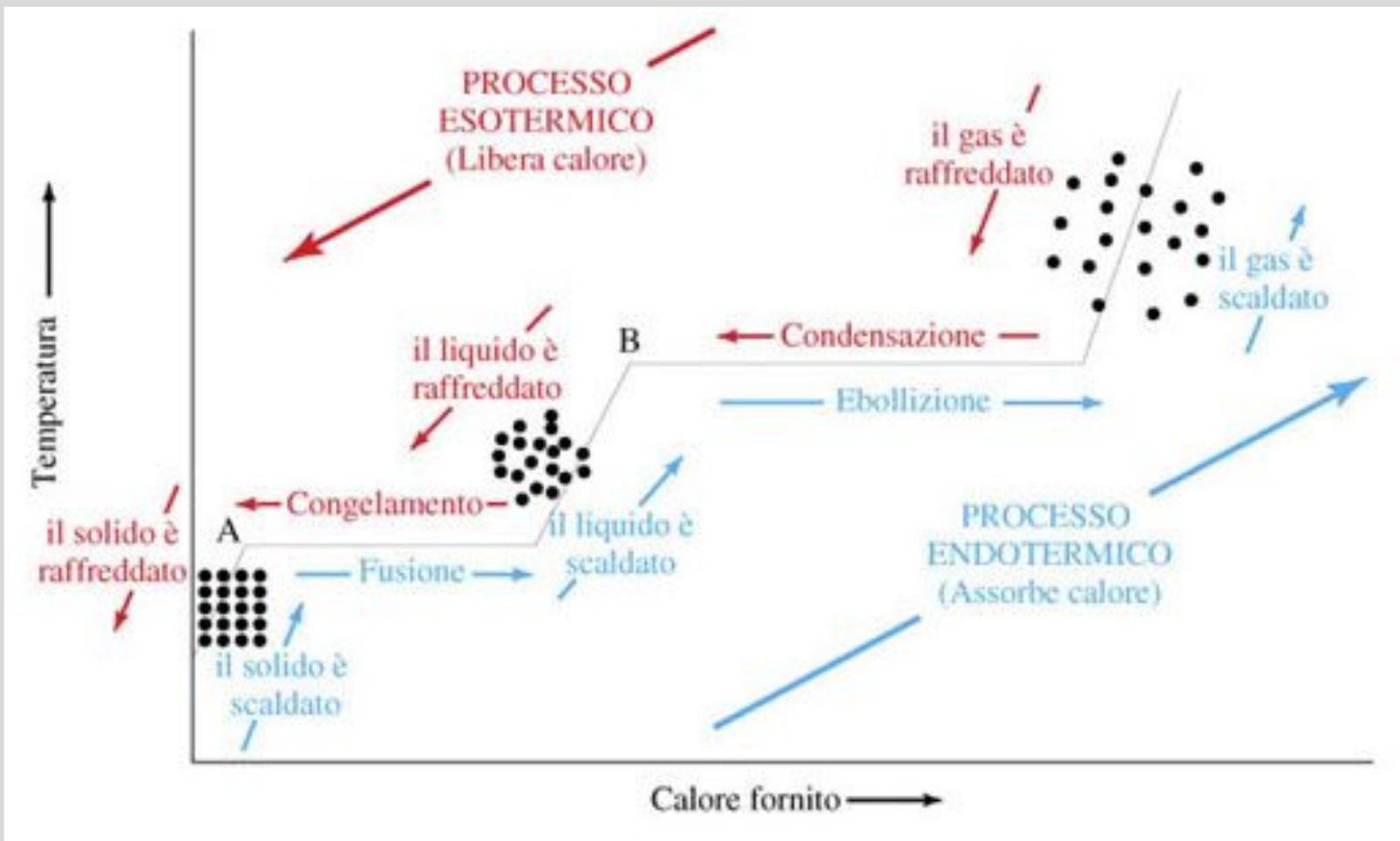
Chlorine

NaCl

$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Variazioni di entalpia nelle transizioni di fase

Lo scambio di calore durante la transizione di fase fa sì che la temperatura della sostanza rimanga costante



Variazioni di entalpia nelle transizioni di fase

Infatti, riscaldando una sostanza - sia essa solida, liquida o gassosa - il calore fornito provoca un aumento della temperatura secondo la relazione:

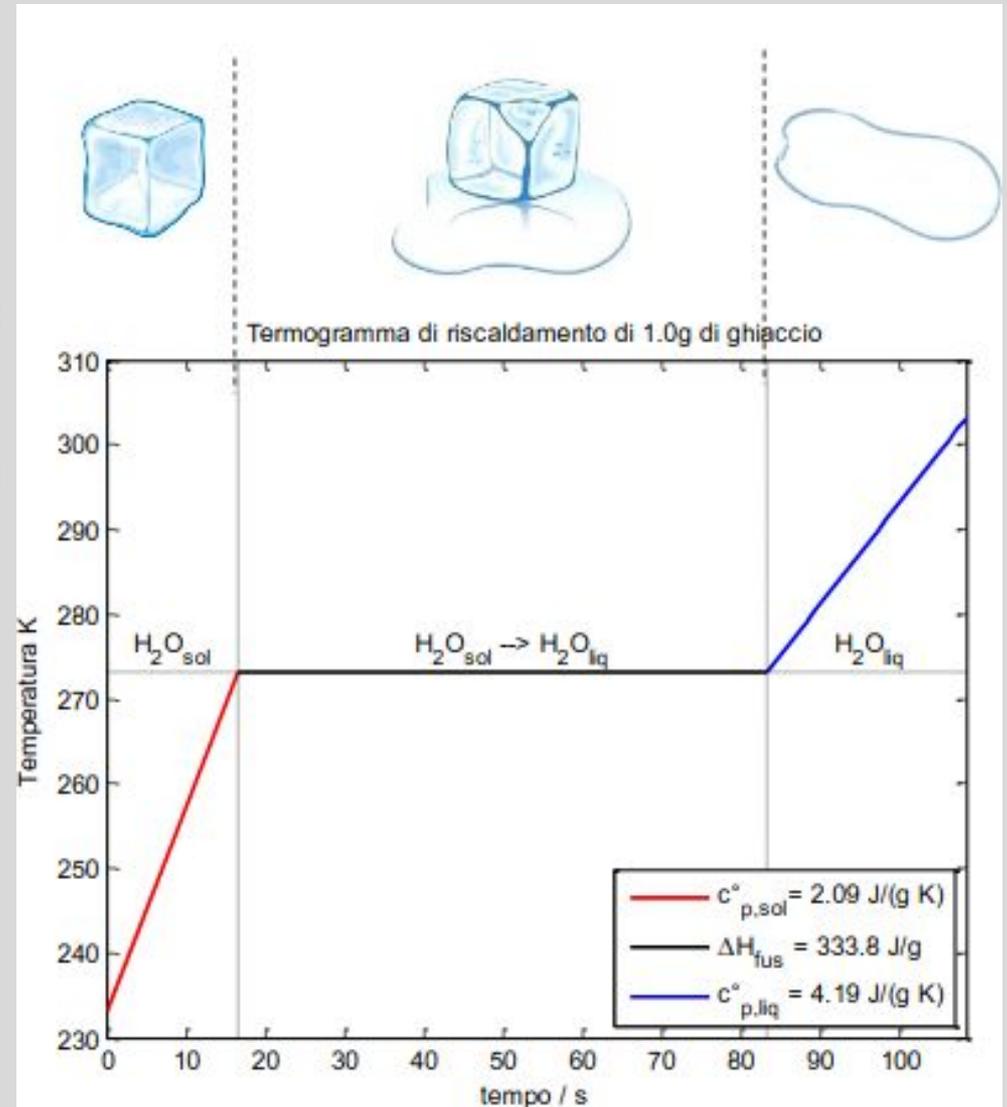
- $q = m \times \text{calore specifico} \times T$
- $\text{calore} = \text{massa} \times \text{calore specifico} \times \text{variazione temperatura}$

Durante la transizione di fase nel verso solido liquido gas, invece, il calore fornito serve per separare le molecole e la temperatura rimane costante fino a che tutta la sostanza non è passata alla fase successiva.

- **Raffreddando una sostanza il calore viene sottratto e la temperatura diminuisce ma rimane costante durante una transizione di fase nel verso gas liquido solido**
- **Durante una transizione di fase permane una situazione di equilibrio, fin tanto che siano presenti entrambe le fasi, e la temperatura si mantiene costante**

Variazioni di entalpia nelle transizioni di fase

In figura è riportato il termogramma del riscaldamento di una grammo di acqua da 243.15 a 303.15 K a $p = 1 \text{ bar}$. I tratti rosso e blu rappresentano il riscaldamento del ghiaccio e dell'acqua liquida rispettivamente e la differente inclinazione rispecchia i differenti valori di c_p° . Alla temperatura di 273.15 K il ghiaccio si fonde in acqua liquida e durante la transizione di fase la temperatura resta costante e tutto il calore fornito serve ad indebolire i legami intermolecolari del ghiaccio e corrisponde al ΔH_{fus} . La lunghezza del tratto nero è proporzionale alla massa d'acqua



Variazioni di entalpia nelle transizioni di fase

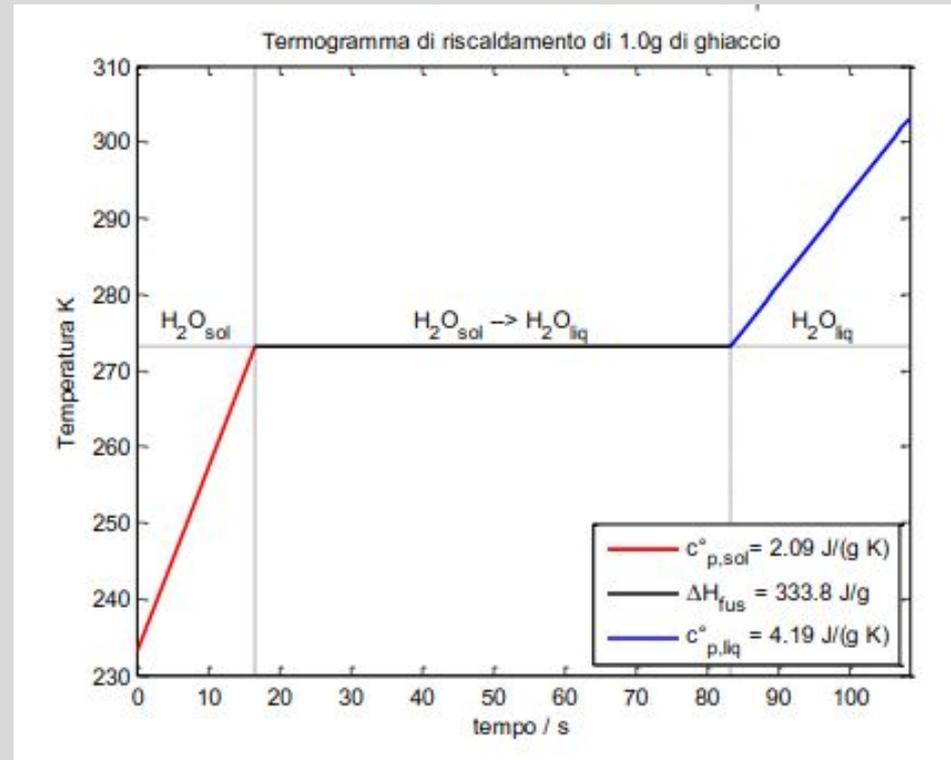
Il calore necessario a riscaldare una sostanza pura a P costante può essere facilmente determinato conoscendo il calore molare o il calore specifico c_p° a pressione costante

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p^\circ dT \approx c_p^\circ \Delta T$$

Se durante il riscaldamento avviene una transizione di fase allora la temperatura resta costante ed il calore scambiato risulta uguale alla variazione di entalpia della transizione:

$$Q_p = \Delta H_{tr}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} &= \int_{T_1}^{T_{fus}} c_{p,sol}^\circ dT + \Delta H_{fus}^\circ + \int_{T_{fus}}^{T_2} c_{p,liq}^\circ dT \approx c_{p,sol}^\circ (T_{fus} - T_1) + \Delta H_{fus}^\circ + c_{p,liq}^\circ (T_2 - T_{fus}) \\ &= 2.09(273.15 - 243.15) + 333.8 + 4.19(303.15 - 273.15) = 542.96 \text{ J/g} \end{aligned}$$



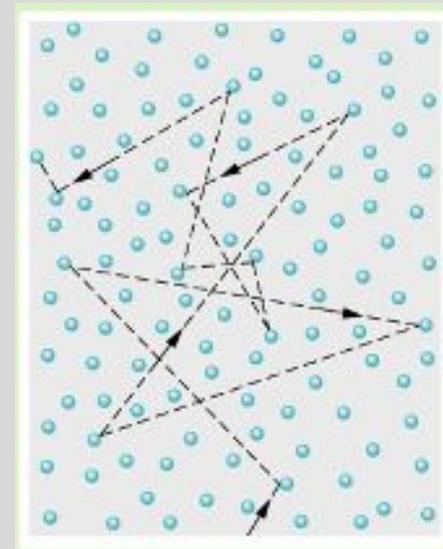
Significato microscopico della temperatura

- La temperatura è una misura dell'energia cinetica traslazionale media delle molecole del gas, o, il che è lo stesso, della loro velocità quadratica media
- Il gas può immagazzinare altre forme di energia ma esse non contribuiscono alla temperatura

Se consideriamo un gas monoatomico, come ad esempio il Ne, tutta l'energia assorbita è convertita in energia cinetica.

$$E_k = \frac{3}{2}nRT$$

Energia cinetica di un gas



Capacità Termica

Se innalziamo la temperatura del Ne (gas) da T_1 a T_2 l'energia cinetica degli atomi aumenta da $(3/2 nRT_1)$ a $(3/2 nRT_2)$ e quindi avremo una variazione di:

$$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \left(\frac{3}{2}R\right)n(T_2 - T_1)$$

che sostituendo i valori di R:

$$\frac{3}{2}\left(8.314\frac{\text{J}}{\text{K mol}}\right)n(T_2 - T_1) = \left(12.47\frac{\text{J}}{\text{K mol}}\right)n(T_2 - T_1)$$

questo è lo stesso valore che si ottiene considerando direttamente il valore C_v del Ne. Parafrasando quando scaldo il gas monoatomico (Ne) il calore viene convertito in energia cinetica traslazionale degli atomi.

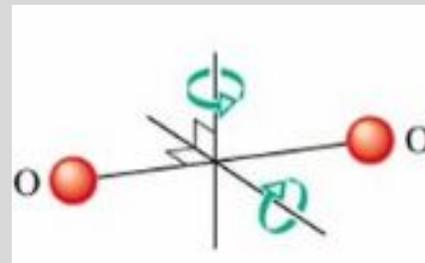
Capacità Termica

Capacità termica molare a volume costante (C_V) per vari gas (valori a 298 K se non diversamente indicato). Si definisce **capacità termica** di un corpo (o più in generale di un qualunque sistema) il rapporto fra il calore scambiato tra il corpo e l'ambiente e la variazione di temperatura che ne consegue.

Gas	$C_V / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Gas	$C_V / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Monoatomic Gases		Triatomic Gases	
Ne	12.47	CO ₂	28.81
Ar	12.47	N ₂ O	30.50
Hg	12.47 (700K)	SO ₂	31.56
Na	12.47 (1200K)		
Diatomic Gases		Alkanes	
N ₂	20.81	CH ₄	27.42
O ₂	21.06	C ₂ H ₆	44.32
Cl ₂	25.62	C ₃ H ₈	65.20
		C ₄ H ₁₀	89.94

Capacità Termica

- Notiamo immediatamente che solo i gas nobili e altri gas monatomici come Hg e Na hanno capacità di calore molare pari a $3/2 R$ o $12,47 \text{ J/Kmol}$. Tutti gli altri gas hanno capacità termiche molari superiori a questa.
- Inoltre, come mostra la tabella, più complessa è la molecola, maggiore è la capacità di calore molare del gas. C'è una semplice ragione per questo comportamento.
- Ogni molecola ha un certo numero f di gradi di libertà, che sono i modi indipendenti con i quali la molecola può immagazzinare energia. Ciascuno di questi gradi di libertà è associato in media ad un'energia $1/2 k_B T$ per ogni molecola o $1/2 RT$ per ogni mole



Capacità Termica

Una molecola che ha due o più atomi non è solo in grado di spostarsi da un luogo a un altro (movimento traslazionale), può anche ruotare su se stessa e può cambiare forma vibrando. Quando riscaldiamo molecole di O_2 , ad esempio, non solo dobbiamo fornire loro abbastanza energia per farle muovere più velocemente (aumentare la loro energia cinetica traslazionale), dobbiamo anche fornire una quantità aggiuntiva di energia per farle ruotare e vibrare più forte di prima.

Per molecole più complesse come l'n-butano è necessaria ancora più energia poiché la molecola è in grado di cambiare forma in tutti i modi. Tutti i legami possono piegarsi o allungarsi e anche l'intera molecola può ruotare. Tale molecola si flette e si contorce costantemente a temperatura ambiente. **Quando aumentiamo la temperatura, questo tipo di movimento avviene più rapidamente e l'energia extra deve essere assorbita per renderlo possibile.**

Capacità Termica

- Quando riscaldiamo solidi e liquidi, la situazione è leggermente diversa rispetto ai gas. Il rapido aumento della pressione del vapore con le temperature rende praticamente impossibile riscaldare un solido o un liquido in un contenitore chiuso, quindi le capacità di calore vengono sempre misurate a pressione costante (C_p) anziché a volume costante.
- **In generale le capacità termiche di solidi e liquidi sono superiori a quelle dei gas. Ciò è dovuto alle forze intermolecolari che operano nei solidi e nei liquidi. Quando riscaldiamo solidi e liquidi, dobbiamo fornire loro sia energia potenziale che cinetica.**
- Tra i solidi, le capacità termiche dei **metalli** sono più facili da interpretare poiché il solido è costituito da singoli atomi. Ogni atomo può vibrare solo in tre dimensioni. **Secondo una teoria suggerita per la prima volta da Einstein, questa energia vibrazionale ha il valore $3RT$, quindi la capacità termica sarà $3R = 24.9 \text{ J}/(\text{K mol})$**

Capacità Termica

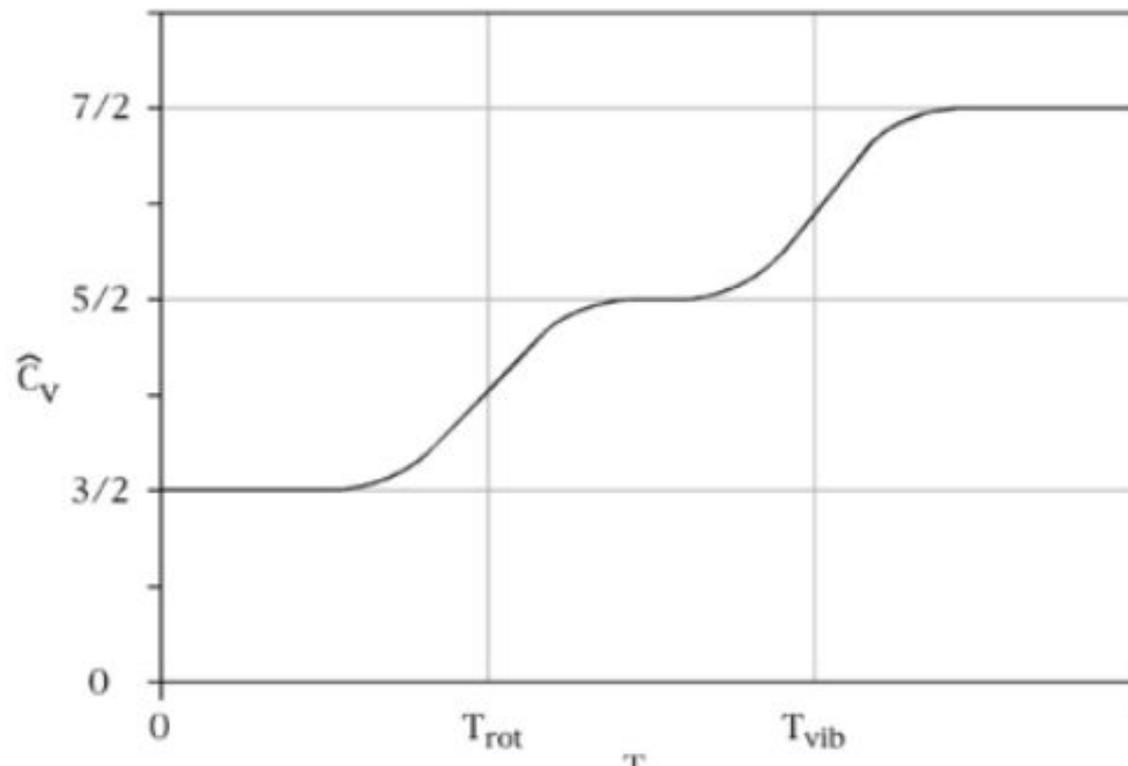
Substance	C_p (solid)/J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p (liquid)/J K ⁻¹ mol ⁻¹
Monoatomic Substances		
Hg	27.28	27.98
Pb	29.40	30.33
Na	28.20	31.51
Diatomic Substances		
Br ₂	53.8	75.7
I ₂	54.5	80.7
HCl	50.5	62.2
HI	47.5	68.6
Polyatomic Substances		
H ₂ O	37.9	76.0
NH ₃	49.0	77.0
Benzene	129.0	131.0
n-Heptane	146.0	203.1

Capacità Termica

- **Come si può vedere dalla tabella, la maggior parte dei solidi monatomici ha valori di C_p leggermente più grandi di $24.9 \text{ J}/(\text{K mol})$. Questo perché i solidi si espandono leggermente al riscaldamento. Gli atomi si allontanano e quindi aumentano sia l'energia potenziale che vibrazionale.**
- **I solidi che contengono molecole anziché atomi hanno capacità di calore molto più elevate rispetto a $3R$. Oltre alla vibrazione dell'intera molecola attorno al suo sito nel reticolo cristallino, i singoli atomi possono anche vibrare l'uno rispetto all'altro. Occasionalmente le molecole possono ruotare nel cristallo, ma di solito la rotazione è possibile solo quando il solido si scioglie. Come si può vedere dai valori per i liquidi molecolari**
- Questa improvvisa capacità di rotazione provoca un forte aumento della capacità termica. Per le sostanze monatomiche, dove non vi è alcun movimento corrispondente alla rotazione degli atomi l'una attorno all'altra, la capacità termica del liquido è solo leggermente superiore a quella del solido.

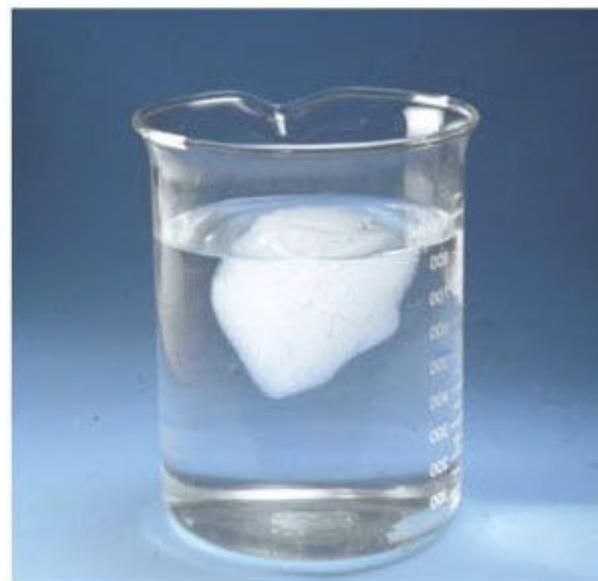
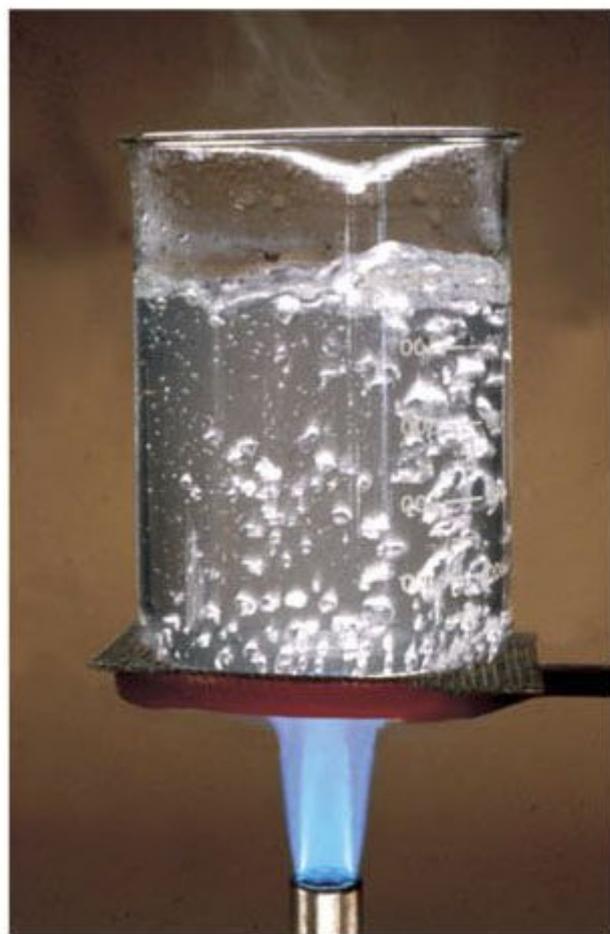
Equipartizione dell'energia

Alcuni gradi di libertà sono congelati a causa di ovvi effetti quantistici. Infatti il delta fra i livelli energetici è troppo alto per essere eccitato a temperature basse



Trasformazione di fase

Durante una qualsiasi trasformazione di fase la temperatura si mantiene costante



Charles D. Winters

Durante una qualunque trasformazione di fase:

liquido \rightleftharpoons gas

e

solido \rightleftharpoons liquido

la temperatura si mantiene costante.

Trasformazione di fase



- $\Delta H_{\text{vap}} \gg \Delta H_{\text{fus}}$ poiché la fusione richiede la perdita della struttura ordinata del solido ma non un allentamento delle molecole come invece avviene nell'evaporazione.
- $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$ come facilmente dimostrabile applicando la legge di Hess.

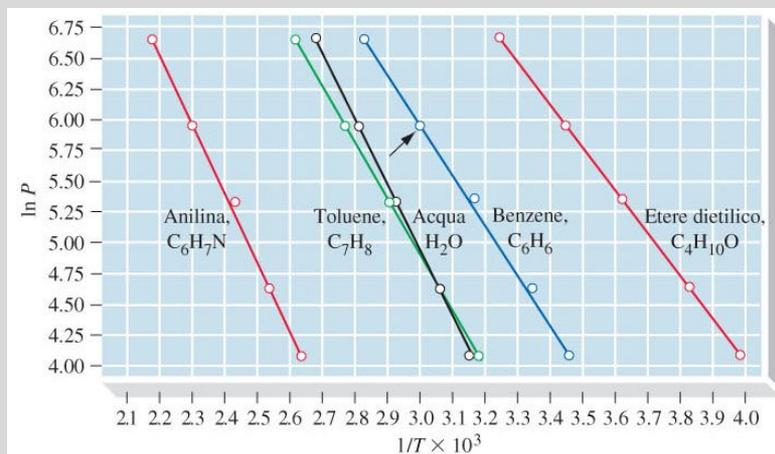
Per i tre processi endotermici il calore è necessario per vincere le forze di attrazione fra le molecole.

Equazione di Clausius-Clepeyron

Abbiamo già osservato in precedenza che la tensione di vapore aumenta al crescere della temperatura. E' stato osservato che la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore di un liquidi o di un solido è data da:

$$\log P = - \frac{A}{T} + B$$

in cui A e B sono costanti positive. Questa relazione implica che se riportiamo $\log P$ in ordinata contro $1/T$ in ascissa si ottiene una retta con pendenza



Equazione di Clausius-Clepeyron

Una rigorosa dimostrazione termodinamica mostra che A è proporzionale all'entalpia di evaporazione del liquido ΔH_{vap} (di sublimazione H_{sub} per un solido) e permette di scrivere la seguente relazione nota come equazione di Clausius-Clapeyron

$$\log P = - \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{2.303RT} + B$$

$$\ln P = - \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{RT} + B'$$

Esplicitando rispetto alla tensione di vapore si ha l'andamento esponenziale atteso

$$P = C \cdot e^{\left(- \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{RT} \right)}$$

Equazione di Clausius-Clepeyron

OBJ Nelle applicazioni pratiche conviene scrivere l'equazione di Clausius-Clapeyron per due punti (P1,T1) e (P2,T2)

$$\ln P_1 = - \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{RT_1} + B'$$

$$\ln P_2 = - \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{RT_2} + B'$$

Da cui otteniamo, sottraendo la prima equazione alla seconda:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Equazione di Clausius-Clepeyron

Esempio – Calcolare l'entalpia di evaporazione $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ dell'etere sapendo che esso ha una tensione di vapore di 400 mmHg a 18°C e di 760 mmHg a 35 °C

$$P_1 = 400 \text{ mmHg} \quad P_2 = 760 \text{ mmHg} \quad T_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\log \frac{760 \text{ mmHg}}{400 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{2.303 \times 8,31 \text{ J / (K} \cdot \text{mol)}} \left(\frac{1}{291 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right)$$

$$\log (1,90) = \Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{mol/J}) \times 9,91 \times 10^{-6}$$

$$0,279 = \Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{mol/J}) \times 9,91 \times 10^{-6}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 2,82 \times 10^4 \text{ J/mol} = 28,2 \text{ kJ/mol}$$

Equazione di Clausius-Clepeyron

Esempio – Calcolare la tensione di vapore dell'acqua a 85°C sapendo che il suo punto normale di ebollizione è 100°C e che la sua entalpia di evaporazione è 40,7 kJ/mol

$P_1=760 \text{ mmHg}$ $P_2=?$ $T_1=100 \text{ °C}$ $T_2=85 \text{ °C}$ $H_{\text{vap}}=40,7 \text{ kJ/mol}$

$$\log \frac{P_2}{760 \text{ mmHg}} = \frac{40,7 \times 10^3 \text{ J/mol}}{2.303 \times 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{358 \text{ K}} \right)$$

$$\log (P_2/760 \text{ mmHg}) = 2127 \text{ K} \times (-1,123 \times 10^{-4} \text{ 1/K}) = -0,239$$

$$\text{antilog}[\log (P_2/760 \text{ mmHg})] = \text{antilog}[-0,239]$$

$$P_2/760 \text{ mmHg} = 10^{(-0,239)} = 0,577$$

$$P_2 = 0,577 \times 760 \text{ mmHg} = 439 \text{ mmHg}$$

Diagramma 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.

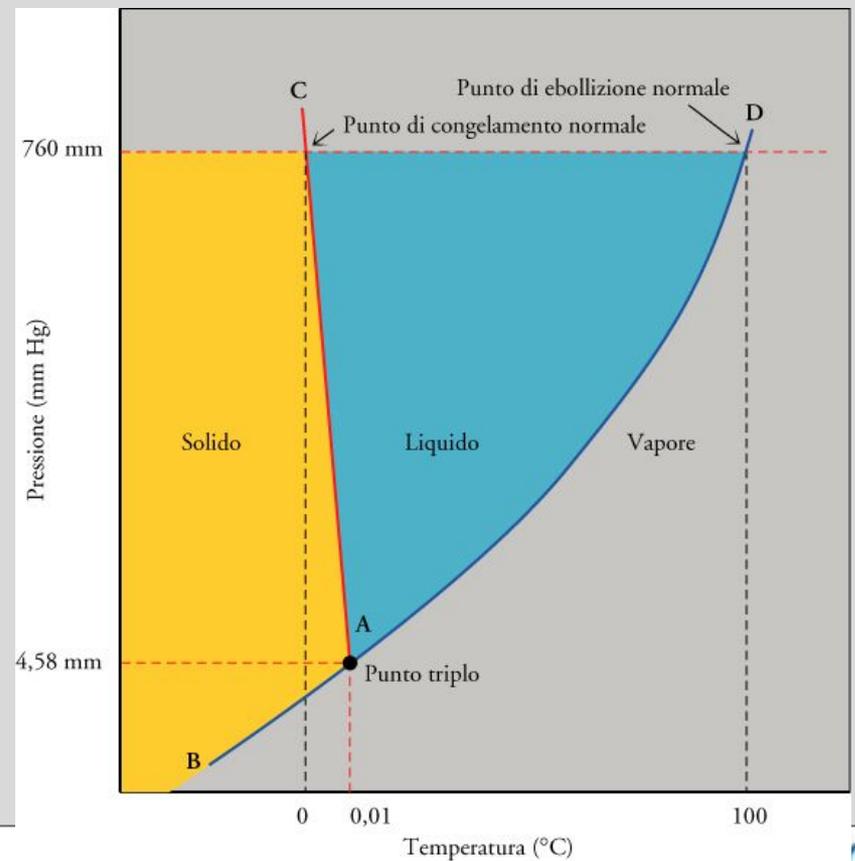


Diagramma di Stato dell'acqua

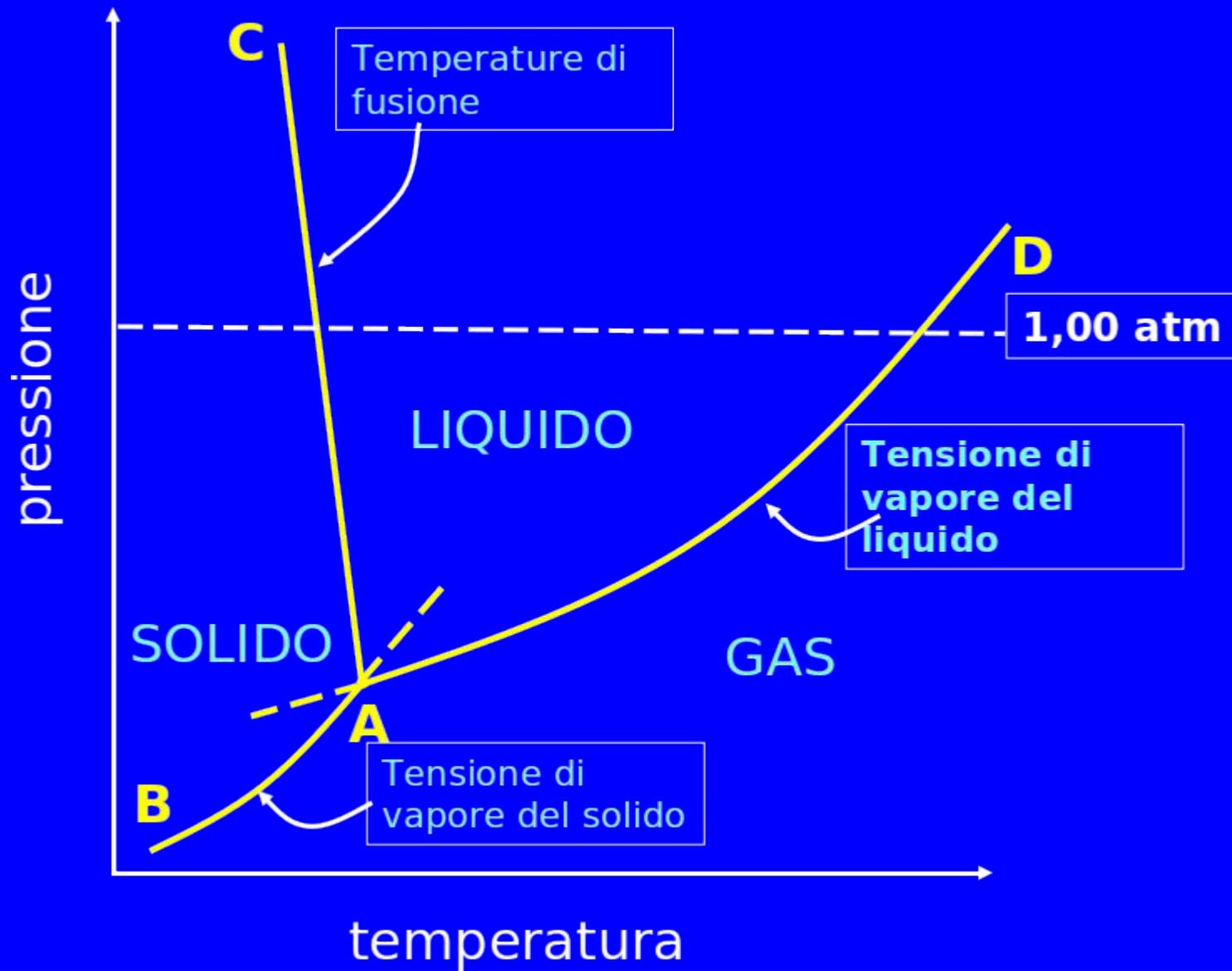


Diagramma di Fase

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.

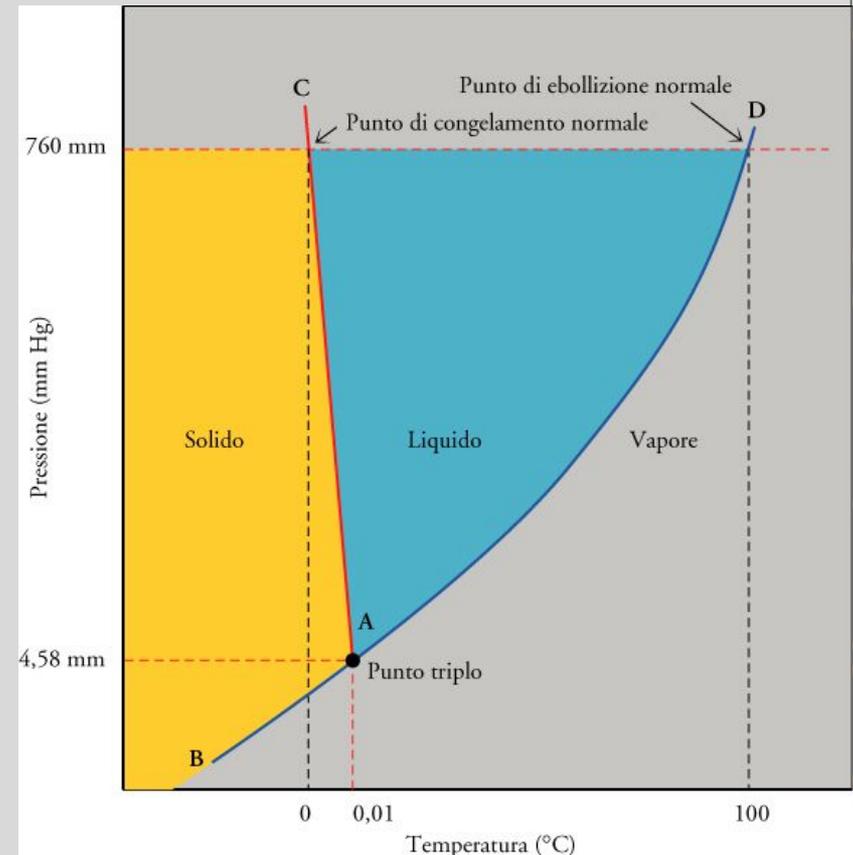


Diagramma di Fase

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.

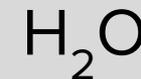
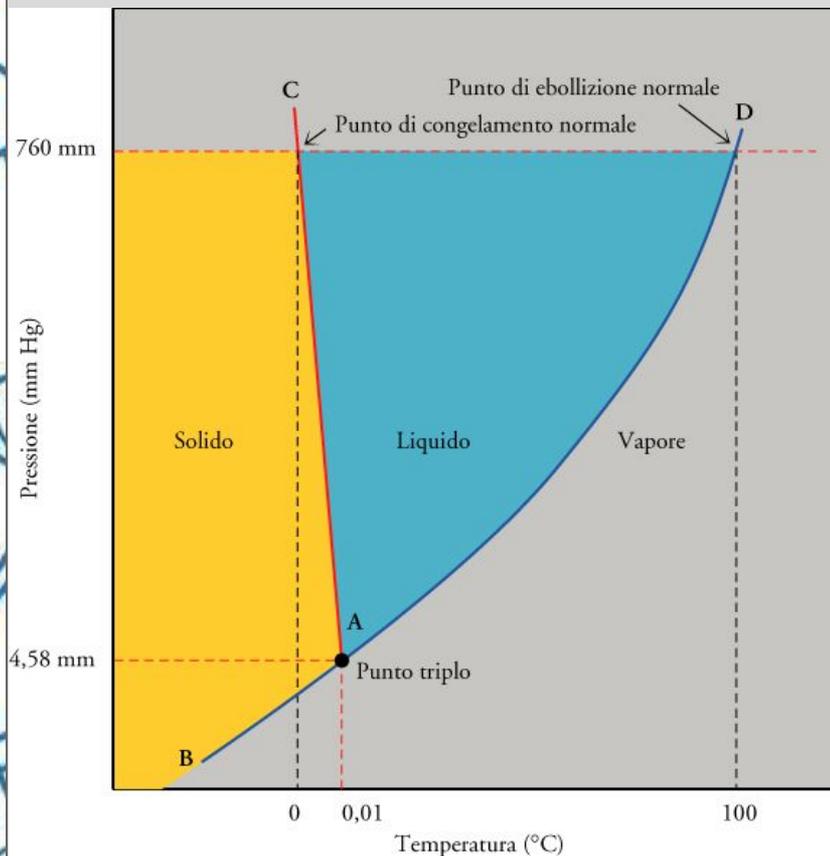
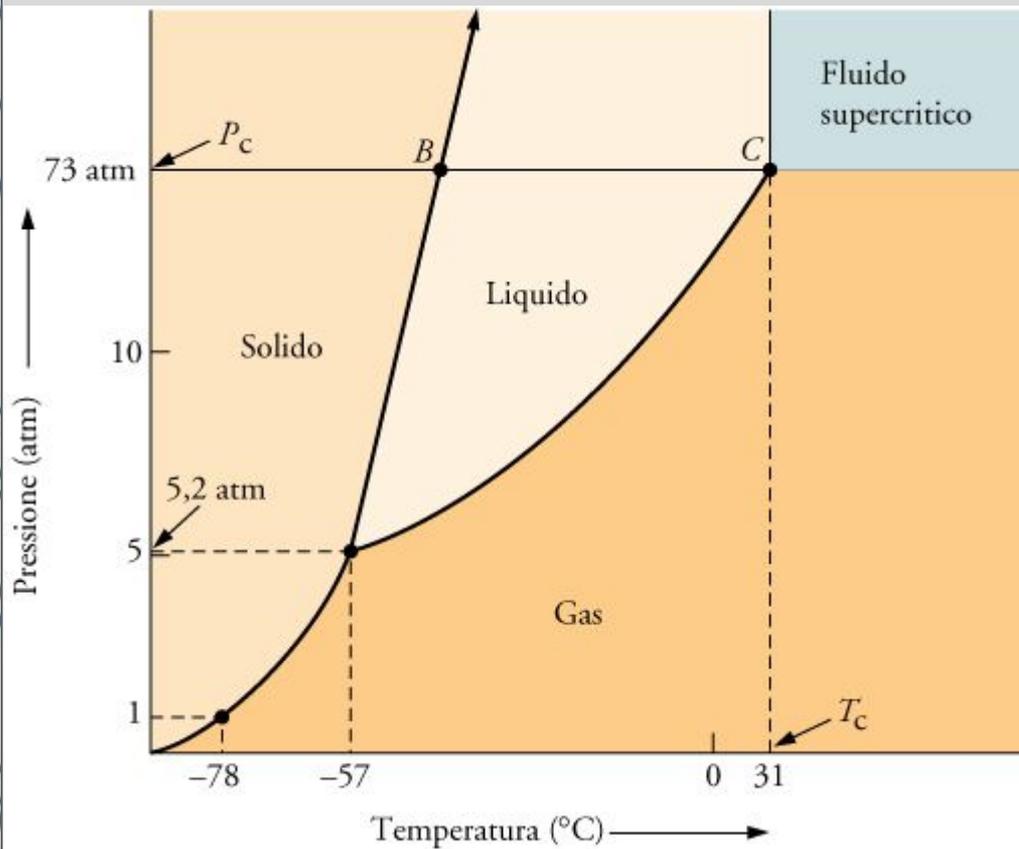


Diagramma di Fase

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.



CO₂

Diagramma di Fase

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. Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza. Per l'acqua esso è a $0,01^{\circ}\text{C}$ e $4,6\text{ mmHg}$, per la CO_2 esso è a $-56,7^{\circ}\text{C}$ e $5,1\text{ atm}$

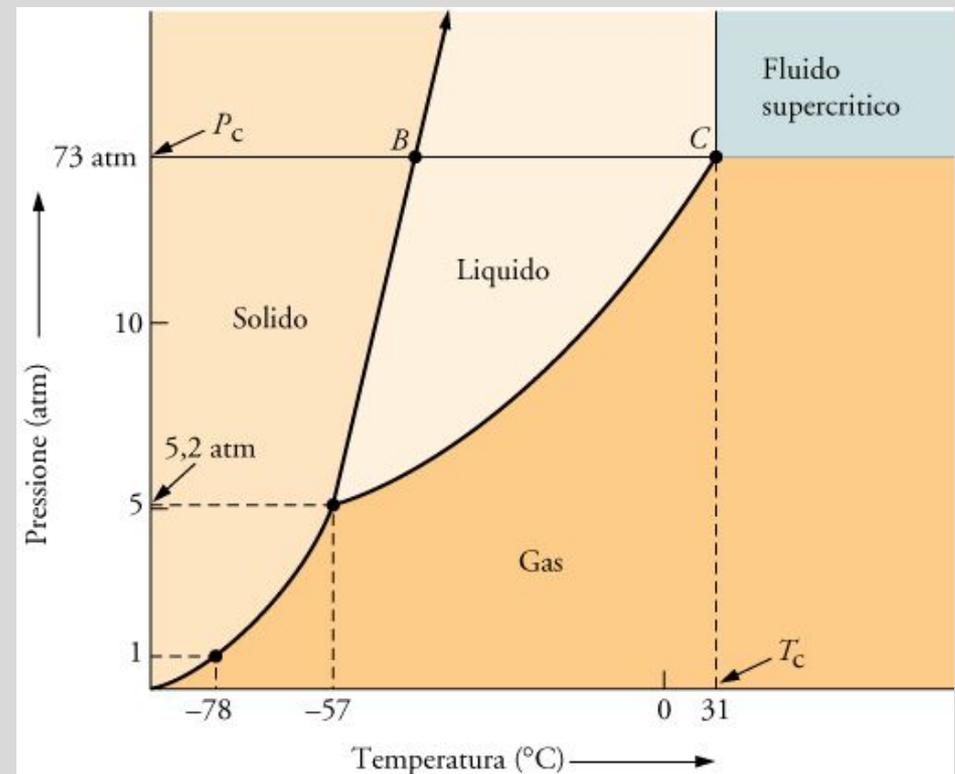
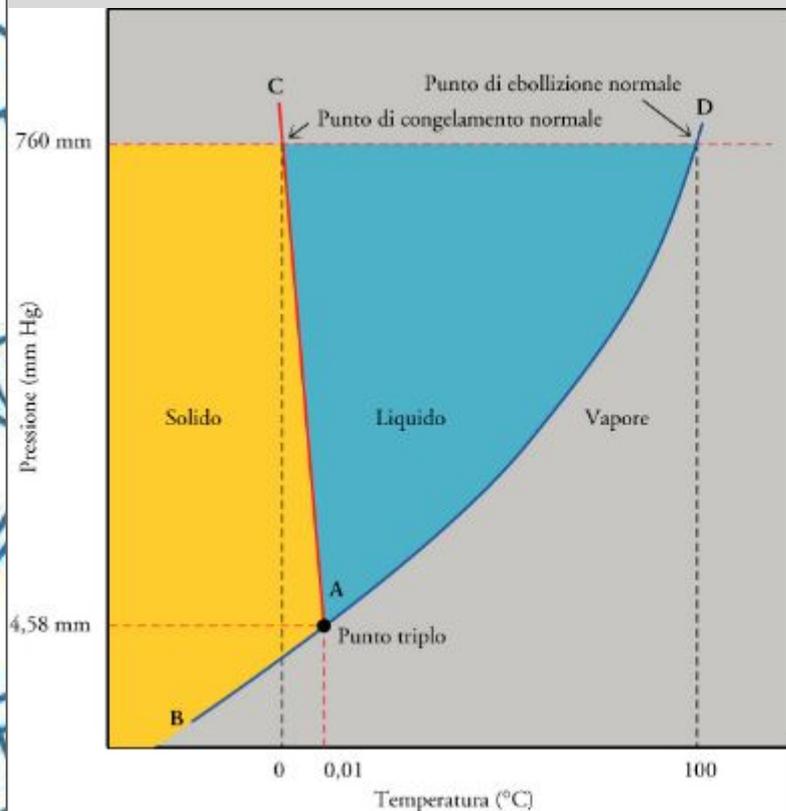
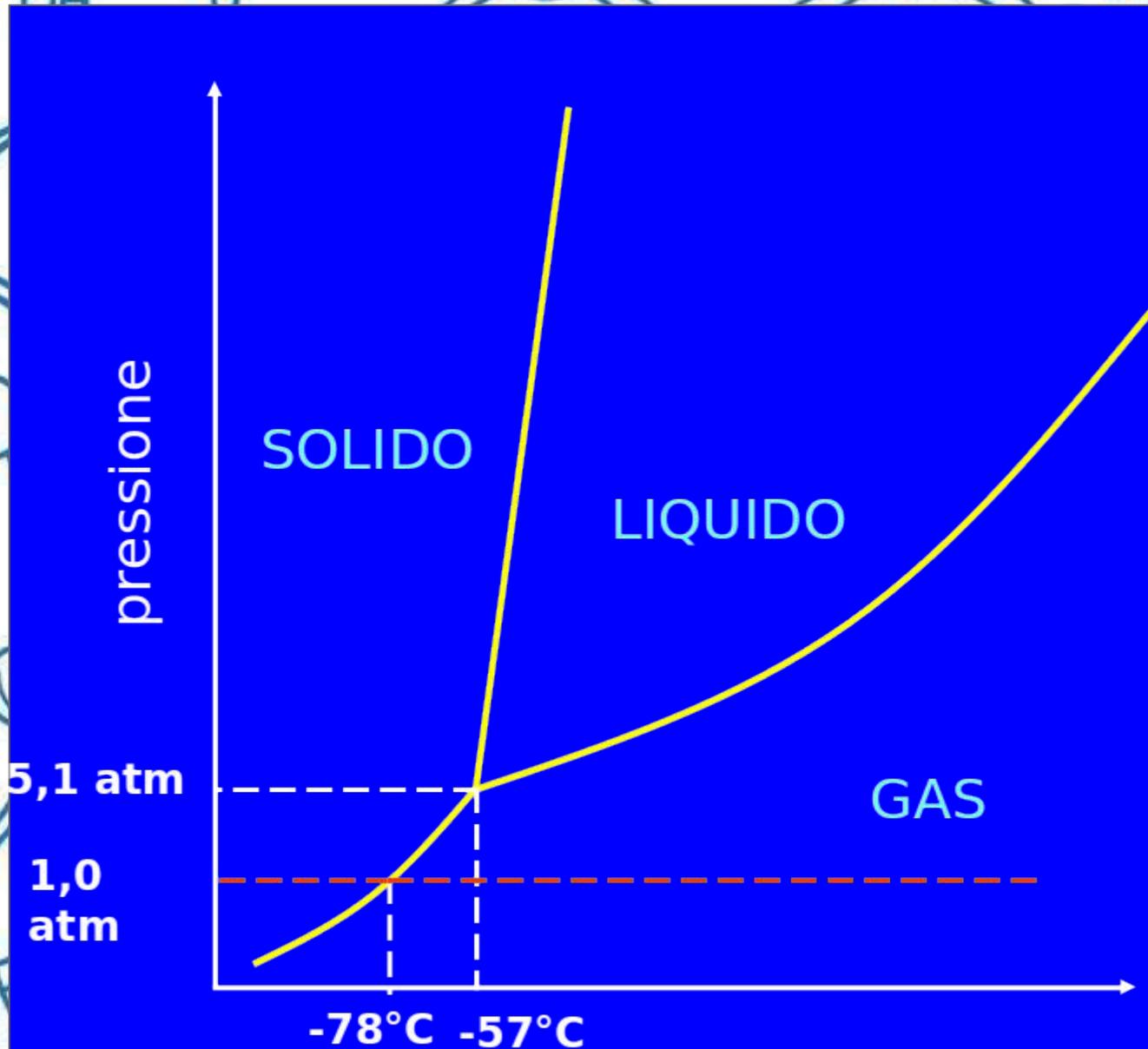


Diagramma di Fase

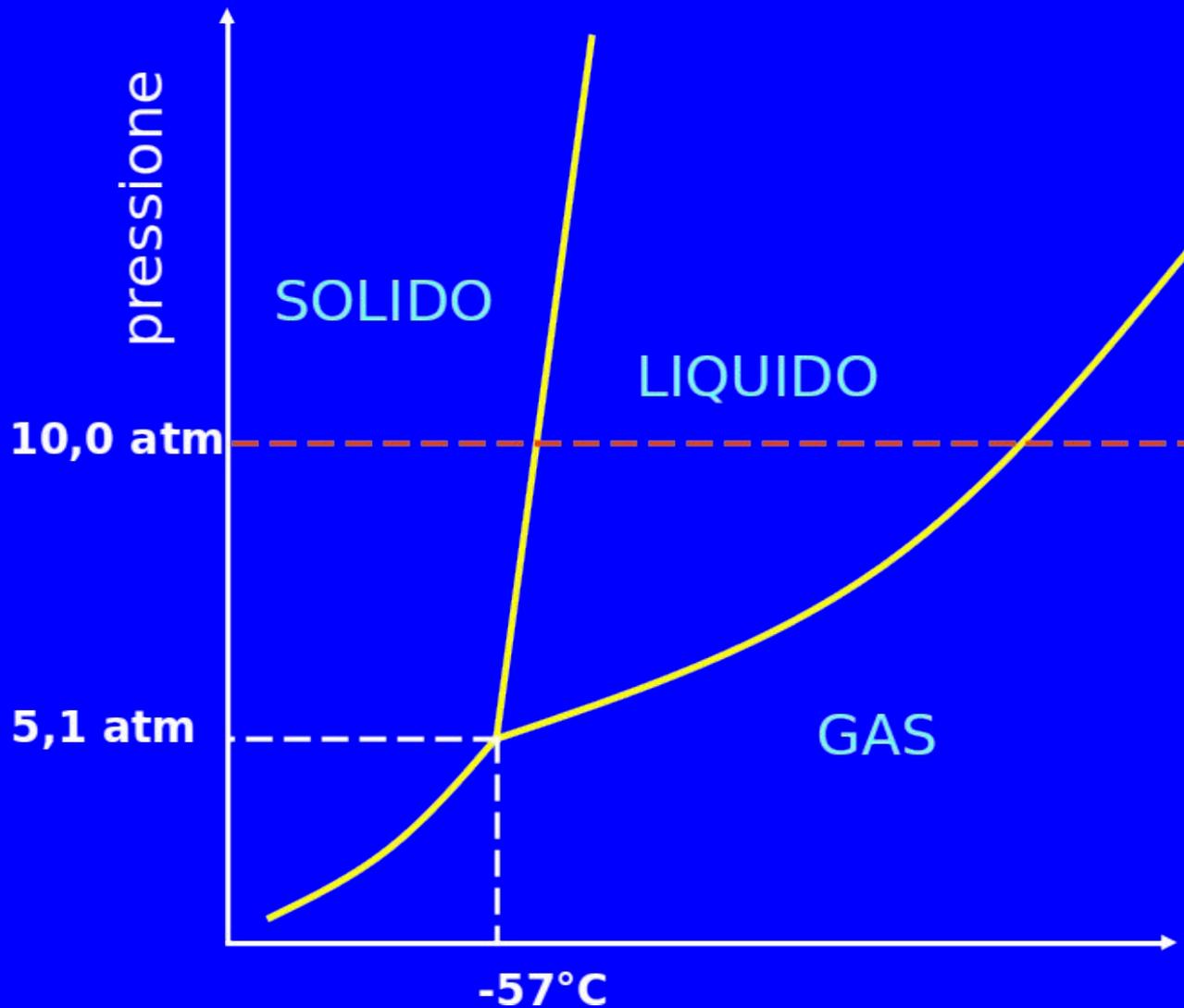
- Nel diagramma di fase il riscaldamento della sostanza ad una certa pressione può essere seguito con uno spostamento verso destra lungo una linea orizzontale, mentre l'aumento di pressione ad una certa temperatura può essere seguito con uno spostamento lungo una linea verticale.
- Ciò permette di determinare le transizioni di fase possibili a quella pressione o a quella temperatura data e a quale temperatura o pressione avvengano approssimativamente

Diagramma di Stato di CO₂



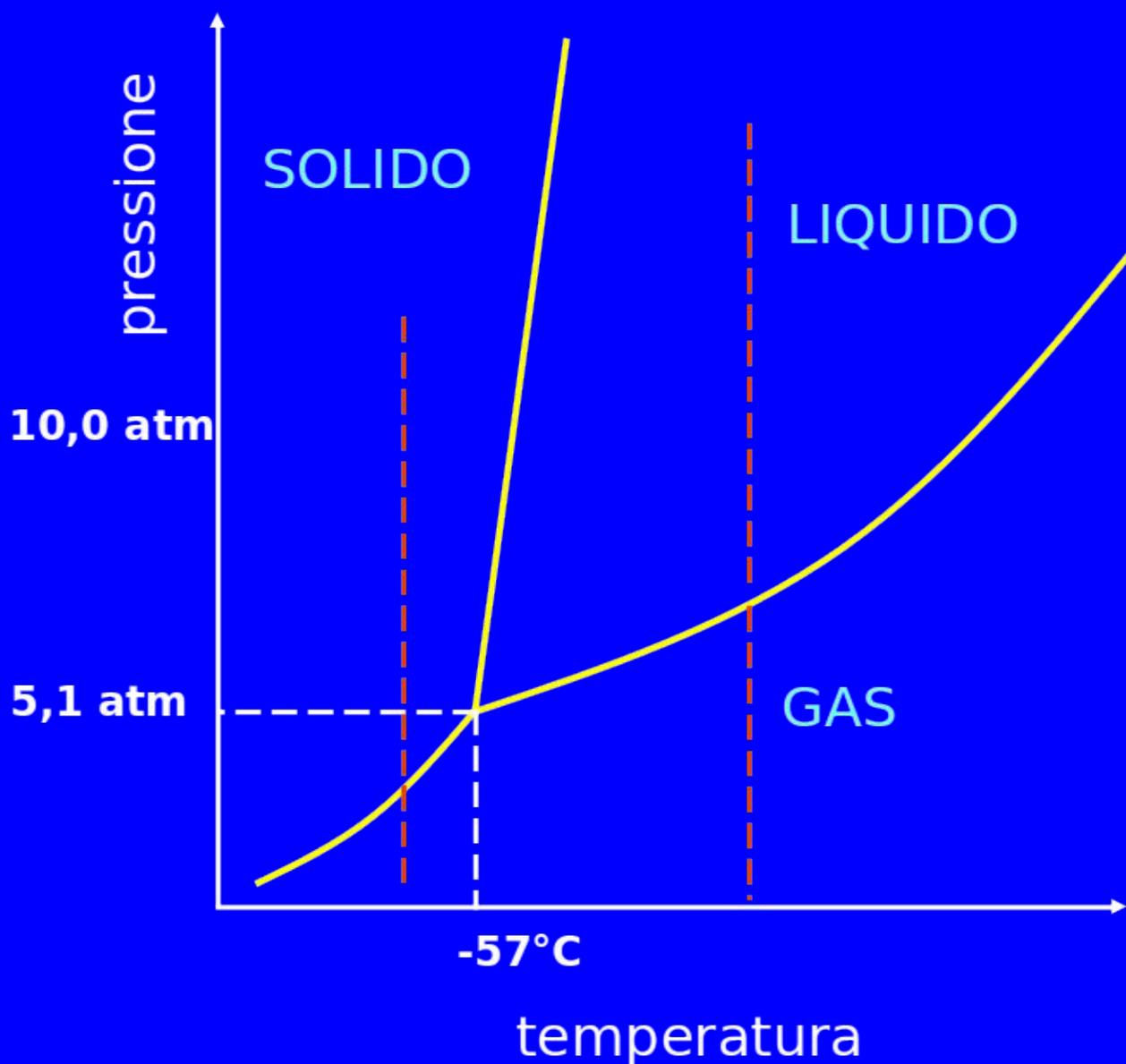
Se riscaldiamo CO₂ solida a 1,0 atm (minore della P del punto triplo 5,1 atm) si incontra solo la curva di sublimazione e quindi a pressione atmosferica il solido sublima senza prima fondere (ghiaccio secco).

Diagramma di Stato di CO₂



Se invece la CO₂ solida è riscaldata a pressione maggiore di 5,1 atm, es. a 10,0 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 CO₂



Se la CO₂ gassosa è compressa a temperatura costante maggiore di -57°C, si incontra solo la curva di liquefazione, mentre a temperature minori di -57°C si incontra solo la curva di brinamento

Diagramma di Stato di H₂O

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

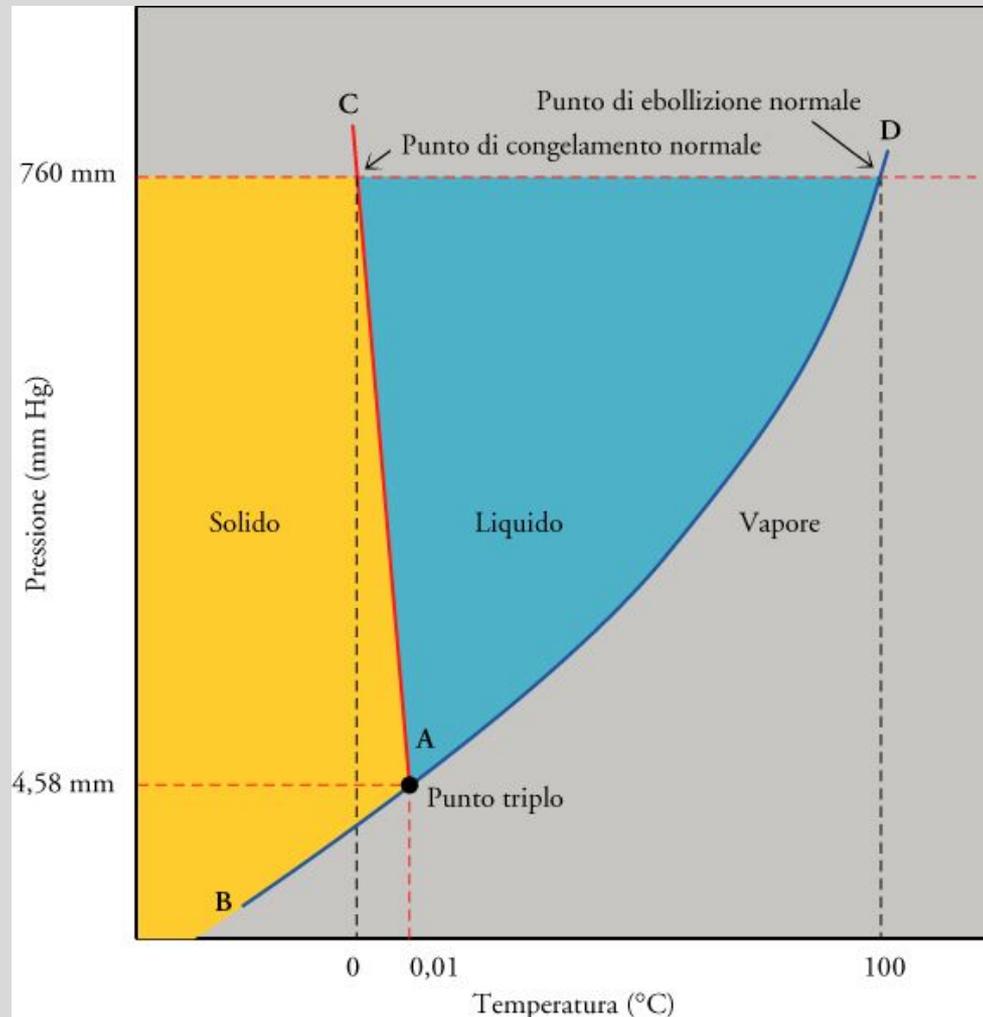
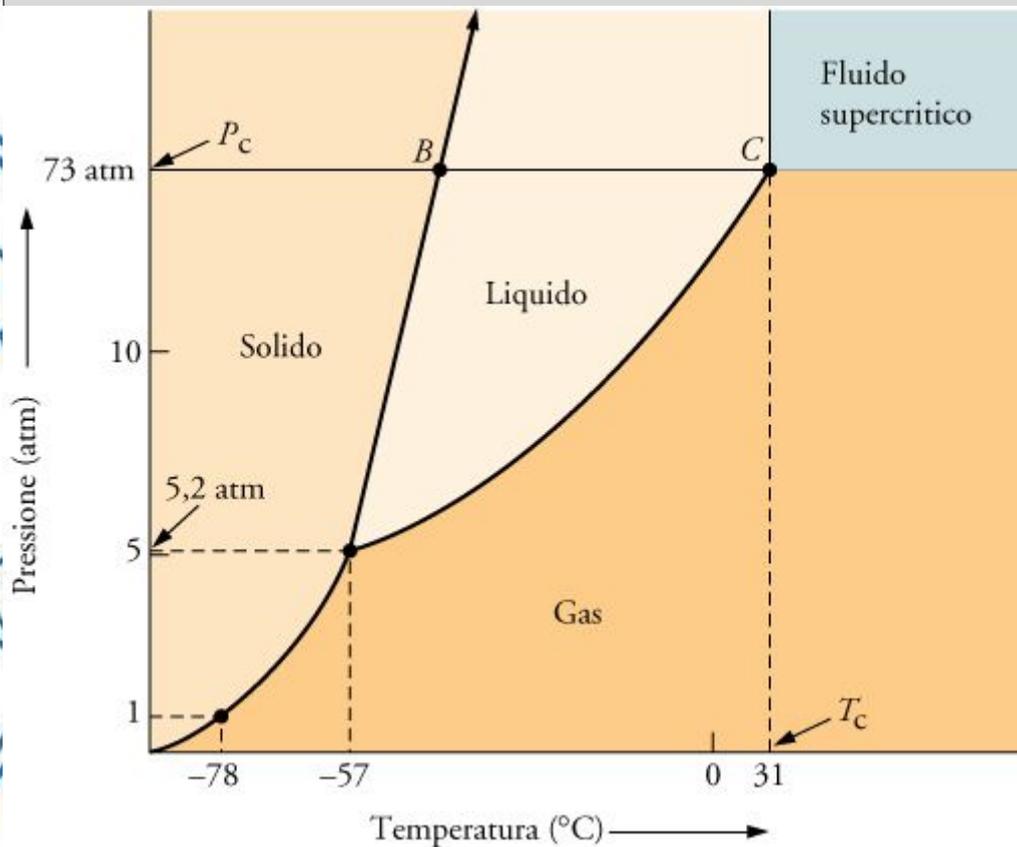


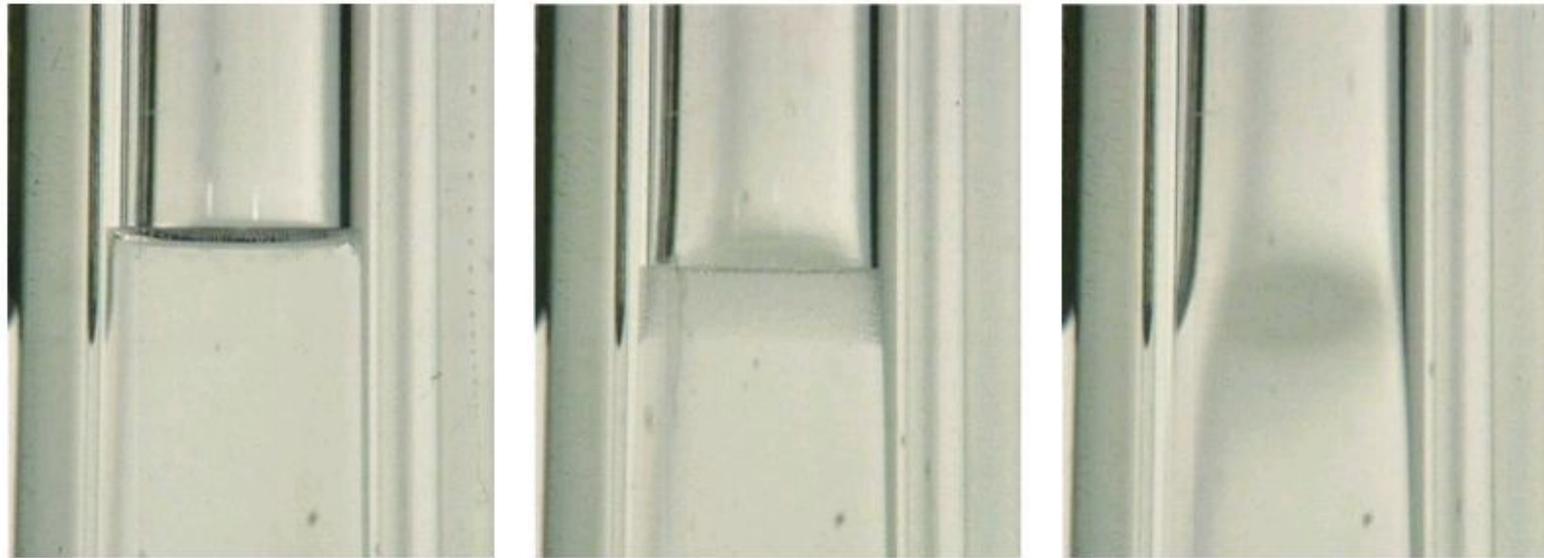
Diagramma di Stato di CO₂



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.

Punto Triplo

Sperimentalmente la temperatura critica corrisponde al valore in cui scompare il menisco di separazione fra la fase liquida e la fase gassosa in un recipiente chiuso.

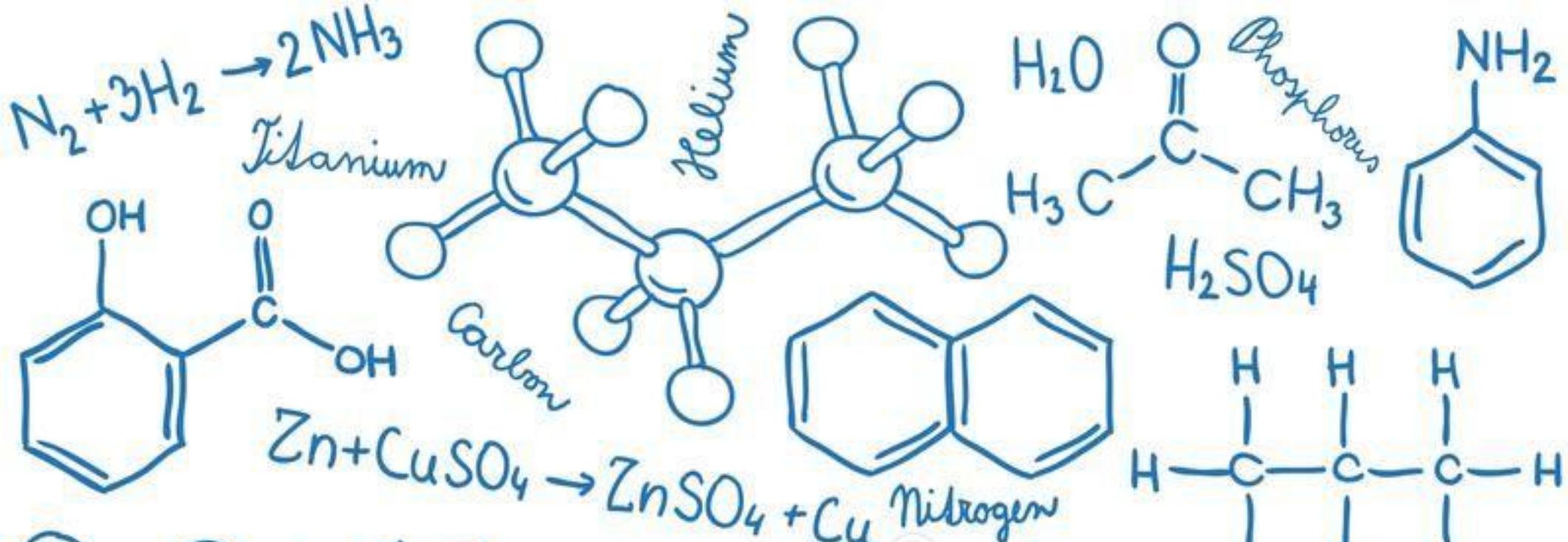


Circa 10°C
sotto T_c

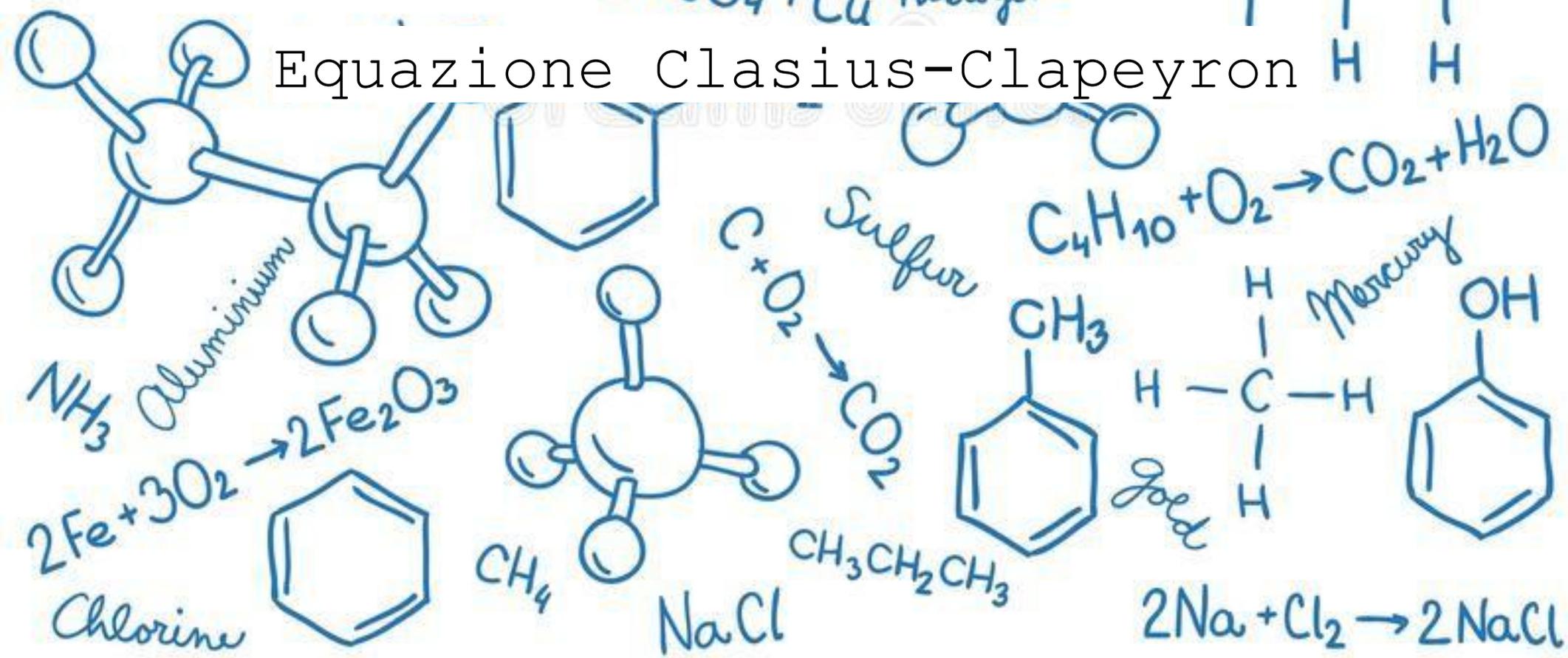
Circa 1°C
sotto T_c

Temperatura
critica

Molti gas hanno una temperatura critica bassa e non possono essere liquefatti per semplice compressione a temperatura ambiente. Ad esempio N_2 ha $T_c = -147^{\circ}\text{C}$



Equazione Clasius-Clapeyron



Energia Libera

Richiamiamo la definizione di Energia libera di Gibbs G :

$$G = H - TS = E + pV - TS$$

Il suo differenziale sarà dunque:

$$dG = dE + d(pV) - d(TS)$$

$$dG = dE + Vdp + pdV - SdT - TdS$$

Questa funzione di stato permette di determinare il lavoro utile ottenibile nella trasformazione di un sistema termodinamico a pressione e temperatura costante.

Energia Libera

Per una qualsiasi processo che avvenga a pressione e a temperatura costanti la variazione di energia libera $\Delta G = (G_f - G_i)$ fra lo stato iniziale e lo stato finale determina se il processo può avvenire spontaneamente:

$$\Delta G < 0$$

LA REAZIONE E' SPONTANEA

$$\Delta G = 0$$

LA REAZIONE E' ALL'EQUILIBRIO

$$\Delta G > 0$$

LA REAZIONE NON AVVIENE SPONTANEAMENTE
(è spontanea la reazione inversa)

Ricordando la definizione di energia libera, il ΔG di una reazione a temperatura costante può essere ricavato facilmente in funzione della variazione di entalpia e di entropia:

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

e tale espressione resta valida anche per trasformazioni a T e p costanti

Energia Libera

Ci sono due fattori che contribuiscono alla variazione di energia libera, fattore entropico ed energetico.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

energetico

entropico

In genere il contributo energetico è più grande di quello entropico e quindi:

- per reazioni medio-fortemente esotermiche o endotermiche il segno di ΔG è determinato da quello di ΔH :
 - > reazioni fortemente esotermiche ($\Delta H \ll 0$) sono spontanee.
- per reazioni debolmente esotermiche ($\Delta H \leq 0$) il termine entropico $T\Delta S$ può determinare il segno del ΔG
 - > reazioni debolmente endotermiche possono divenire spontanee purché

$$\Delta S > 0 \text{ e } T\Delta S > \Delta H$$

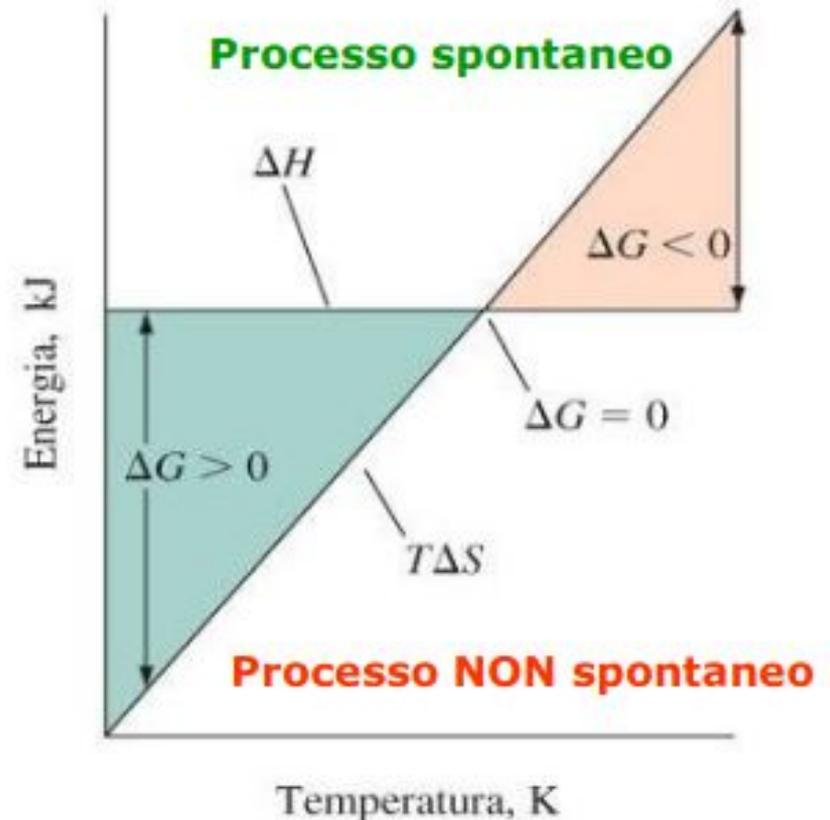
in questi casi il peso del contributo entropico aumenta all'aumentare di T

Energia Libera

► FIGURE 20-9

Variatione di energia libera in funzione della temperatura

Il valore di ΔG è dato dalla distanza tra le due linee; ovvero $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Nella figura sia ΔH che ΔS sono positive a tutte le temperature. Se ΔH è maggiore di $T \Delta S$, $\Delta G > 0$ e la reazione è *non spontanea*. Se ΔH è minore di $T \Delta S$, $\Delta G < 0$ e la reazione è *spontanea*. Si ha equilibrio, $\Delta G = 0$, alla temperatura alla quale le due linee si intersecano. Qui si assume che ΔH e ΔS siano essenzialmente indipendenti dalla temperatura.



Energia Libera

Energia libera : Gibbs ha stabilito che l'unico modo per cui una reazione possa essere spontanea e' che essa sia in gradi di produrre "lavoro utile" sull'ambiente.

Helmholtz stabilisce che il verso secondo cui svolge una reazione e la sua intensità sono determinati non dalla variazione di energia termica totale (entalpia) ma solo dalla variazione di quella parte che può trasformarsi in lavoro o in altre forme di energia che non siano il calore

$$G = H - TS$$

Potenziale Chimico

Il **potenziale chimico** di un dato componente di un sistema termodinamico che si trova in una fase specifica è la funzione di stato che definisce la variazione di energia libera (e degli altri potenziali termodinamici) quando cambia il numero di particelle del determinato componente.

variazione dell'energia libera di Gibbs del sistema termodinamico quando a T e p costanti si aggiunge una mole del componente j -esimo senza variare la composizione del sistema, ossia ad un sistema di dimensione infinita.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} \rightarrow \Delta G_{T, p} = \int_0^1 \mu_j dn_j = \mu_j \int_0^1 dn_j = \mu_j n_j \Big|_0^1 = \mu_j$$

Equazione di Clapeyron

Clapeyron tenta di rispondere alla domanda su quale sia la forma di una linea di coesistenza a due fasi. Nel piano (P, T), vediamo la funzione P (T), che ci dà la dipendenza di P da T lungo una curva di coesistenza.

Considera due fasi, indicate con α e β , in equilibrio tra loro. Questi potrebbero essere solidi e liquidi, liquidi e gassosi, solidi e gassosi, due fasi solide, ecc. Siano $\mu_\alpha(P, T)$ e $\mu_\beta(P, T)$ i potenziali chimici delle due fasi. L'abbiamo appena visto

$$\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T)$$

supponiamo adesso che la pressione e la temperatura siano cambiate da dP e dT. I cambiamenti nei potenziali chimici di ogni fase saranno

$$d\mu_\alpha(P, T) = d\mu_\beta(P, T)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_P dT$$

Equazione di Clapeyron

Tuttavia, poiché $G(n, P, T) = n\mu(P, T)$, l'energia libera molare $\bar{G}(P, T)$, che è $G(n, P, T) / n$, è uguale al potenziale chimico. Sapendo poi che :

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V}, \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}$$

Possiamo chiaramente scrivere:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial T}\right)_P dT &= \left(\frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial T}\right)_P dT \\ \bar{V}_\alpha dP - \bar{S}_\alpha dT &= \bar{V}_\beta dP - \bar{S}_\beta dT \end{aligned}$$

Equazione di Clapeyron

Da cui banalmente dividendo per dT :

$$\bar{V}_\alpha \frac{\partial P}{\partial T} - \bar{S}_\alpha = \bar{V}_\beta \frac{\partial P}{\partial T} - \bar{S}_\beta$$

$$(\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta) \frac{\partial P}{\partial T} = \bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta}{\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta}$$

Equazione di Clapeyron

L'importanza della quantità dP / dT è che rappresenta la pendenza della curva di coesistenza sul diagramma delle fasi tra le due fasi. Ora, in equilibrio $dG = 0$, e poiché $G = H - TS$, ne consegue che $dH = TdS$ a T fisso.

Nello stretto intervallo di temperature in cui le due fasi sono in equilibrio, possiamo assumere che H sia indipendente da T , quindi, possiamo scrivere $S = H / T$. Di conseguenza, possiamo scrivere la differenza di entropia molare come:

$$\bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta = \frac{\bar{H}_\alpha - \bar{H}_\beta}{T}$$

da cui dP/dT :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{H}_\alpha - \bar{H}_\beta}{T(\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta)} = \frac{\Delta_{\alpha\beta}\bar{H}}{T\Delta_{\alpha\beta}\bar{V}}$$

Equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{H}_\alpha - \bar{H}_\beta}{T(\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta)} = \frac{\Delta_{\alpha\beta}\bar{H}}{T\Delta_{\alpha\beta}\bar{V}}$$

Equazione di Clapeyron, che ci dice che la pendenza della curva di coesistenza è correlata al rapporto tra l'entalpia molare tra le fasi e la variazione del volume molare tra le fasi. Se l'equilibrio di fase è tra le fasi solida e liquida, allora $\Delta_{\alpha\beta}\bar{H}$ e $\Delta_{\alpha\beta}\bar{V}$ sono rispettivamente $\Delta\bar{H}_{\text{fus}}$ e $\Delta\bar{V}_{\text{fus}}$. Se l'equilibrio di fase è tra le fasi liquida e gassosa, allora $\Delta_{\alpha\beta}\bar{H}$ e $\Delta_{\alpha\beta}\bar{V}$ sono rispettivamente $\Delta\bar{H}_{\text{vap}}$ e $\Delta\bar{V}_{\text{vap}}$.

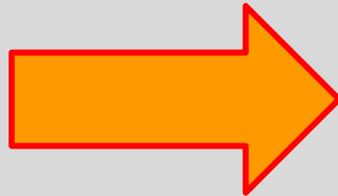
Equazione di Clapeyron

Per capire bene i termini prendiamo in considerazione il caso dell'equilibrio liquido \rightleftharpoons gas. L'equazione in questo caso può essere scritta come:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_l)}$$

in questo caso il **volume molare del gas è decisamente maggiore di quello del liquido**

$$\bar{V}_g \gg \bar{V}_l$$

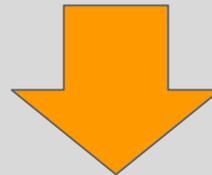


$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T\bar{V}_g}$$

Equazione di Clapeyron

Per quanto il gas vicino al punto di evaporazione sia in una situazione abbastanza distante dall'idealità, se usiamo la legge dei gas ideali otteniamo:

$$PV_g = nRT, P\bar{V}_g = RT,$$



$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta\bar{H}_{\text{vap}}P}{RT^2} \\ \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta\bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2} \\ \frac{d \ln P}{dT} &= \frac{\Delta\bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2}\end{aligned}$$

INTEGRANDO

$$\ln P = -\frac{\Delta\bar{H}_{\text{vap}}}{RT} + C$$

Equazione di
Clausius-Clapeyron