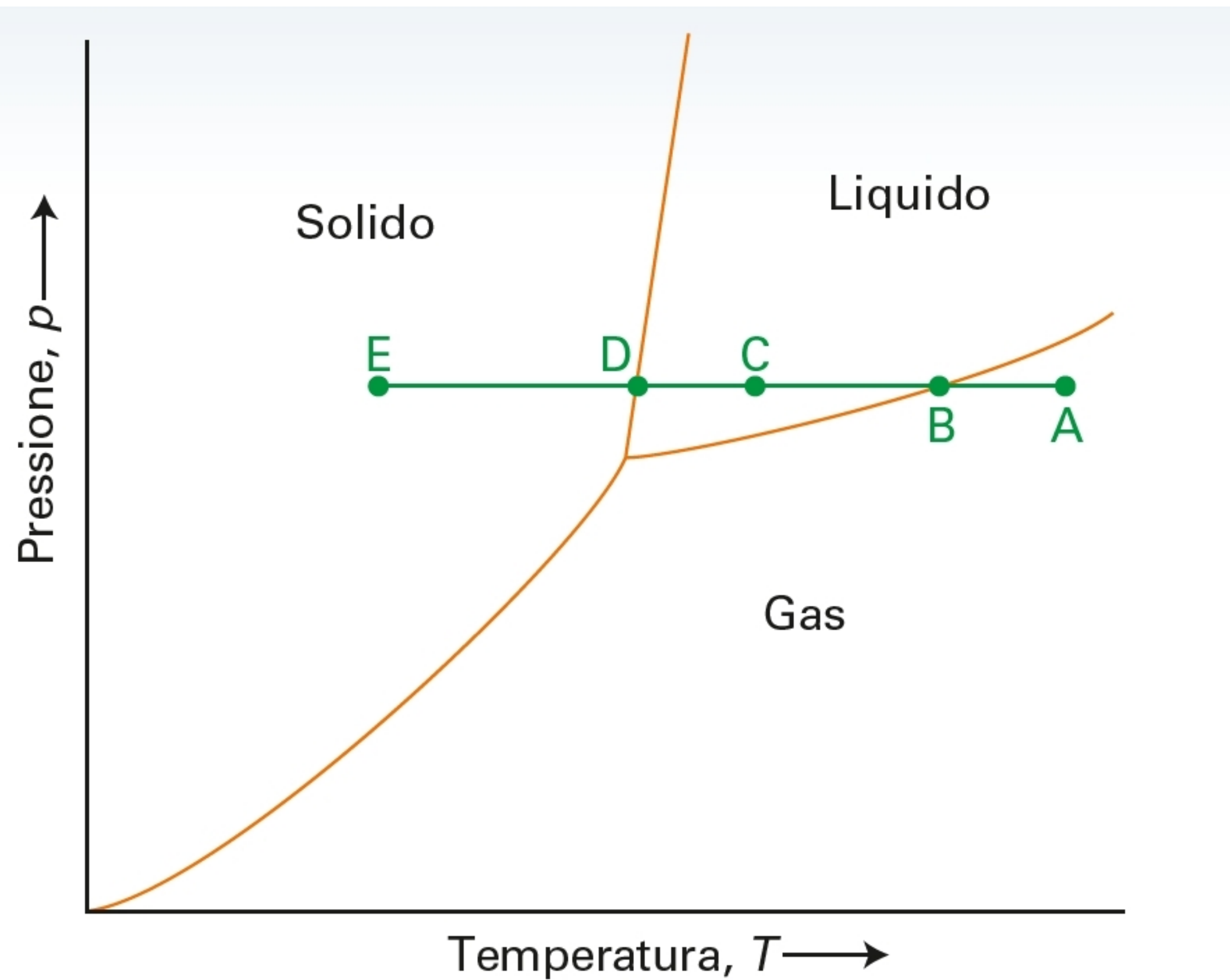


# Chimica Fisica: diagrammi di fase

Emanuele Coccia

# Definizioni

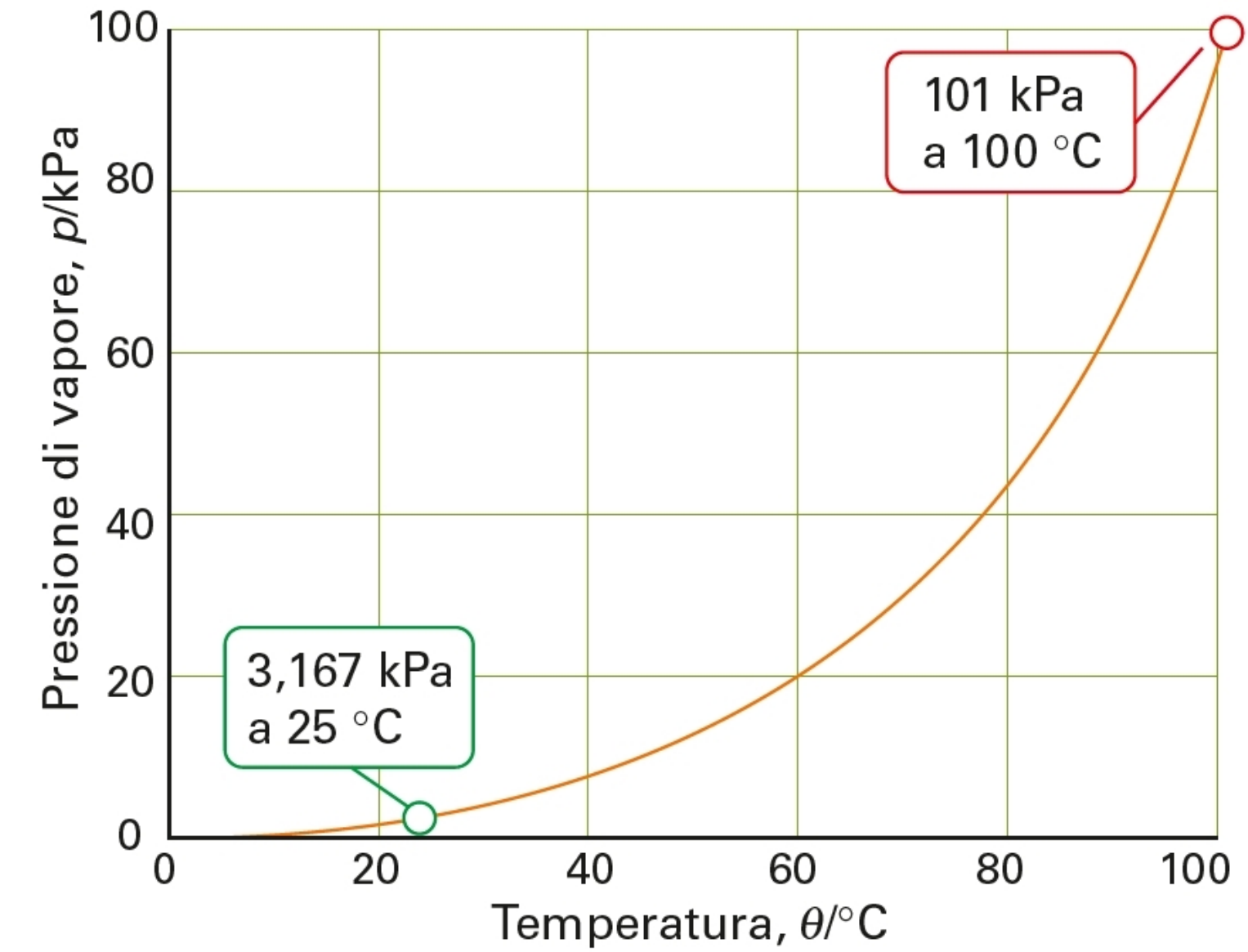
## Diagramma di fase e confini di fase



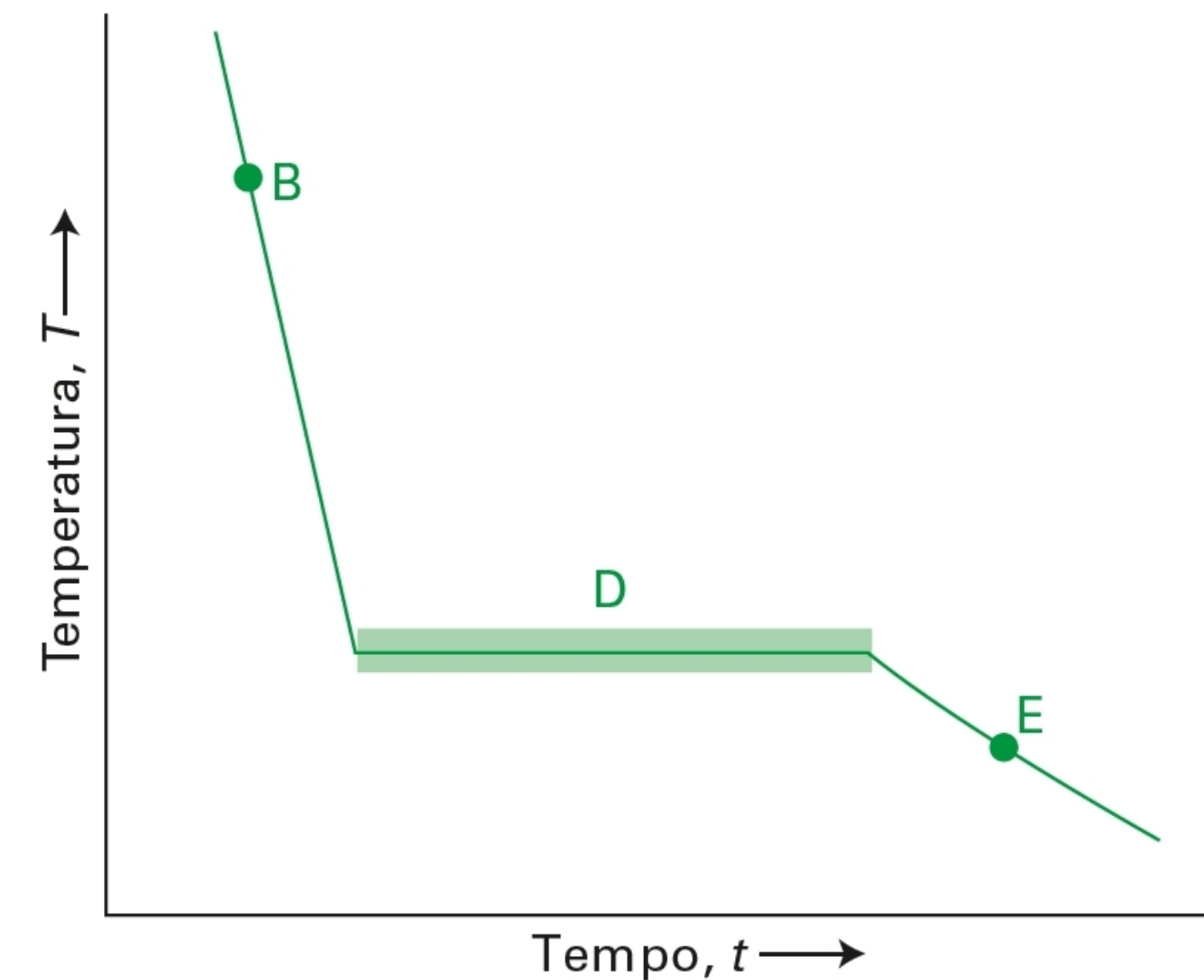
**Figura 1** Un tipico diagramma di fase, che mostra le regioni di pressione e di temperatura in cui ogni fase è la più stabile. I confini di fase (ne sono riportati tre qui) mostrano i valori di pressione e temperatura in cui le due fasi separate dalla linea sono in equilibrio. Il significato delle lettere A, B, C, D ed E (riportato anche nella Figura 4) è spiegato nel testo.

## Equilibrio dinamico

## Pressione di vapore (liquido-vapore)



**Figura 2** La variazione sperimentale della pressione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura.



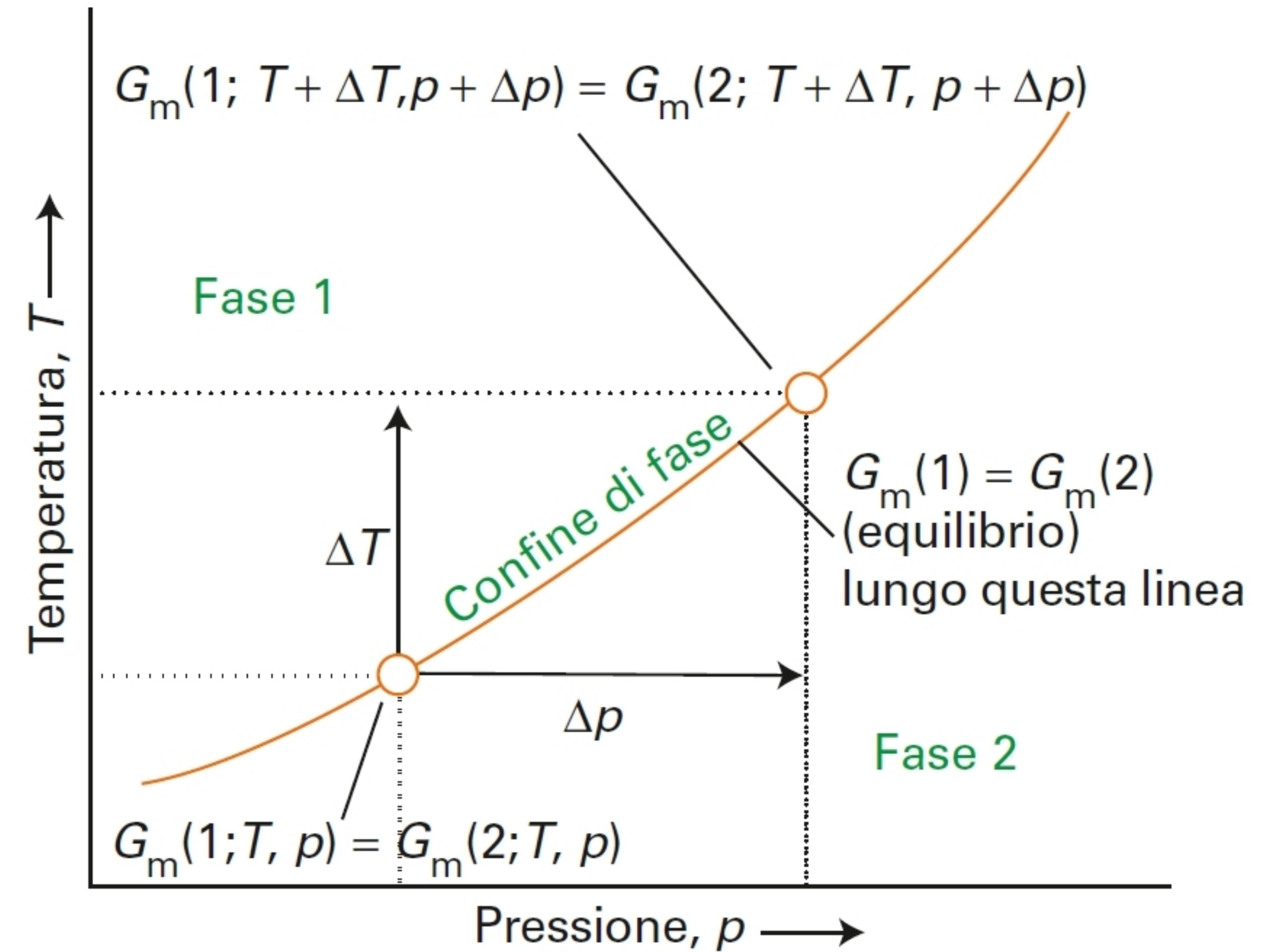
## Equazione di Clapeyron

$$\Delta P = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}\Delta T$$

$$dP = \frac{\Delta_{trs}H(T)}{T\Delta_{trs}V(T)}dT$$

$\Delta_{trs}H$  entalpia di transizione

$\Delta_{trs}V$  variazione del volume molare con la transizione



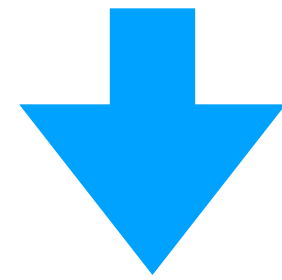
**Figura 5** All'equilibrio, le due fasi hanno la stessa energia di Gibbs molare. Quando la temperatura varia, affinché le due fasi rimangano in equilibrio, la pressione deve essere variata in modo che le energie di Gibbs delle due fasi rimangano uguali.

## Equazione di Clausius-Clapeyron

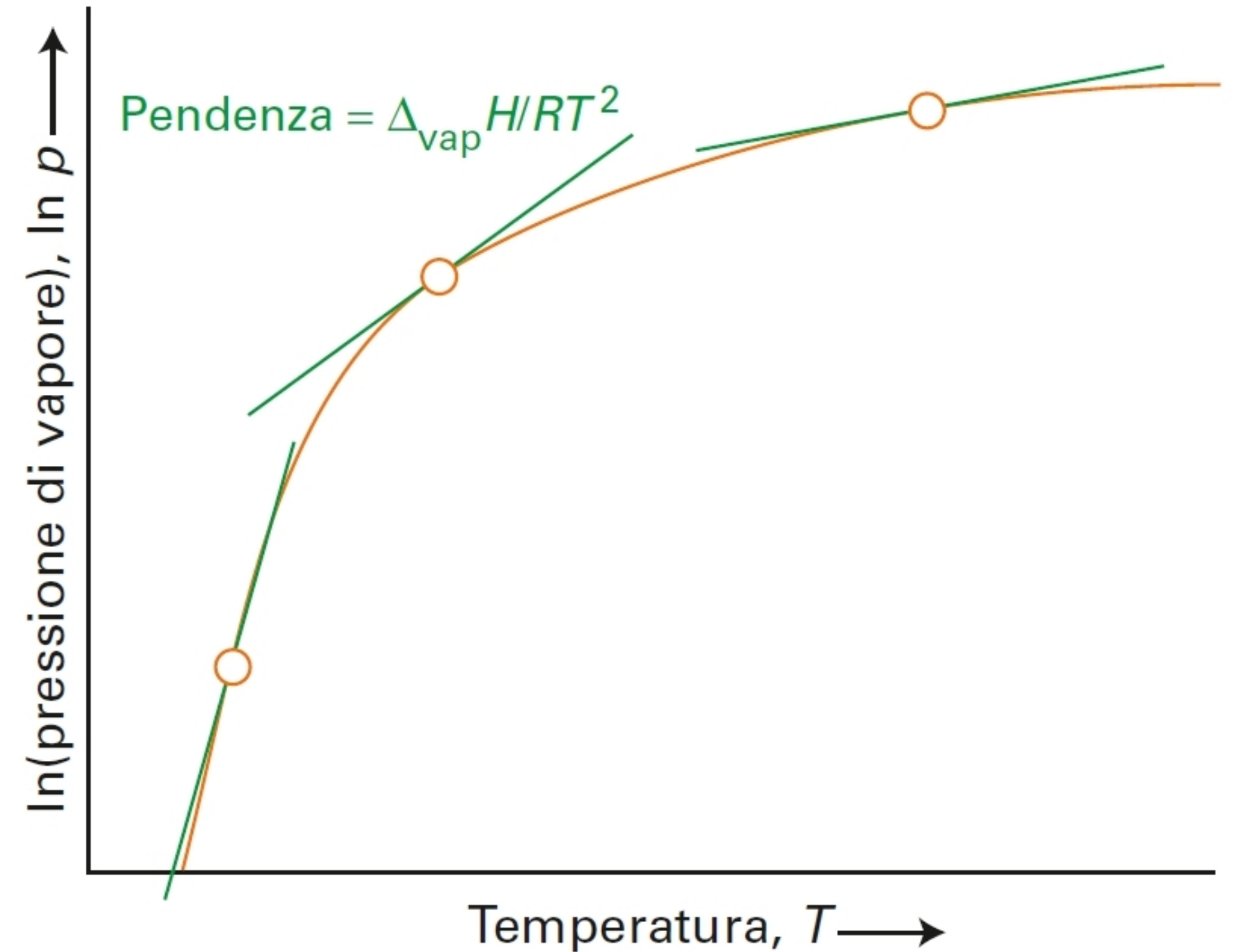
Per una transizione liquido-vapore, l'equazione di Clapeyron non è accurata, perché non tiene conto della variazione del volume molare del gas con la pressione

Per un gas ideale: 
$$\Delta(\ln P) = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \Delta T$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$



$$\ln P' = \ln P + \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

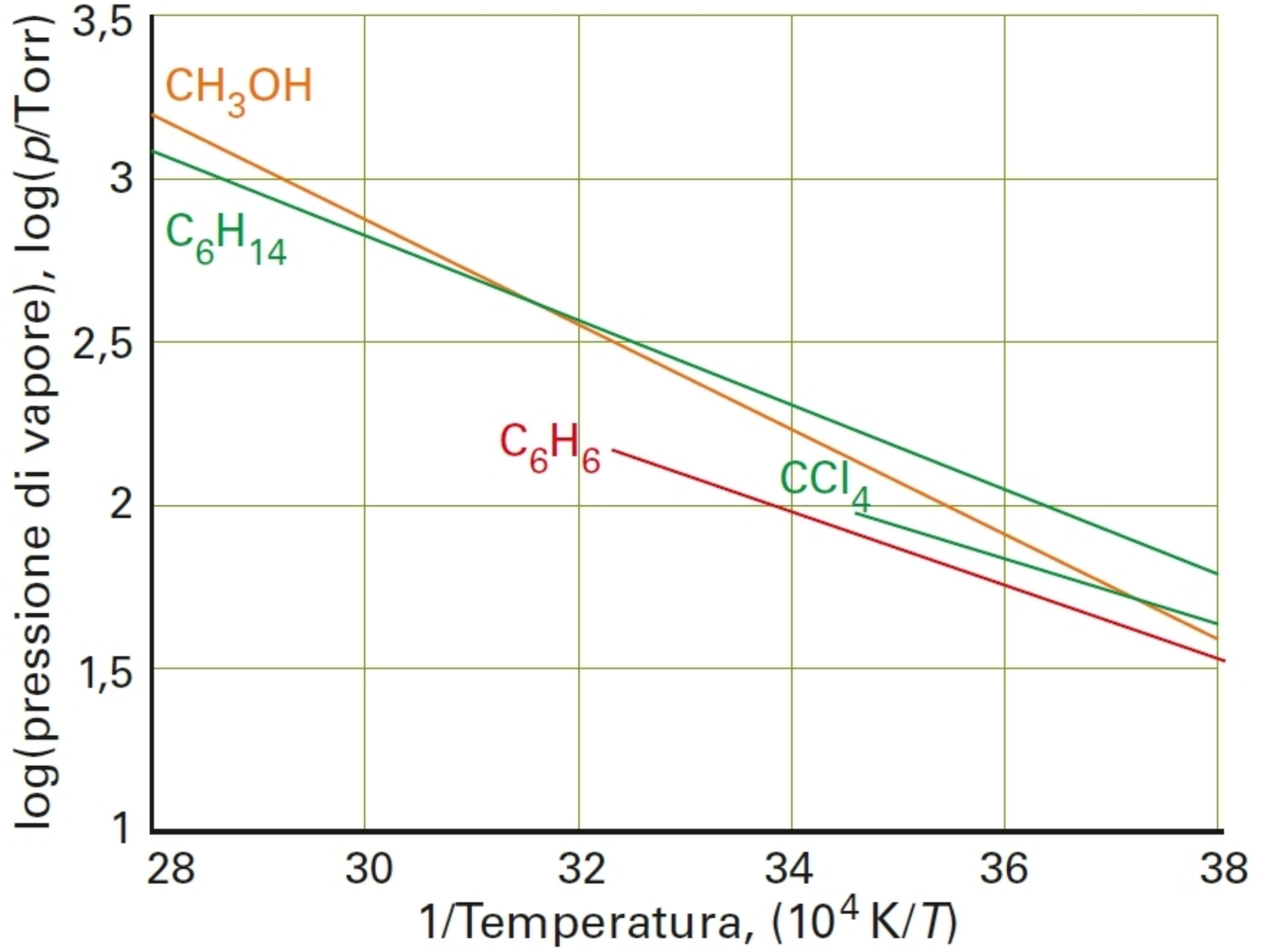


**Figura 6** L'equazione di Clausius-Clapeyron determina la pendenza della curva del logaritmo della pressione di vapore di una sostanza in funzione della temperatura. La pendenza a una data temperatura è proporzionale all'entalpia di vaporizzazione della sostanza.

# Equazione di Clausius-Clapeyron

$$\ln P' = \ln P + \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad \rightarrow \quad \ln P = \ln P' + \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{1}{T'} - \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{1}{T}$$

$$\ln P = A - \frac{B}{T}$$



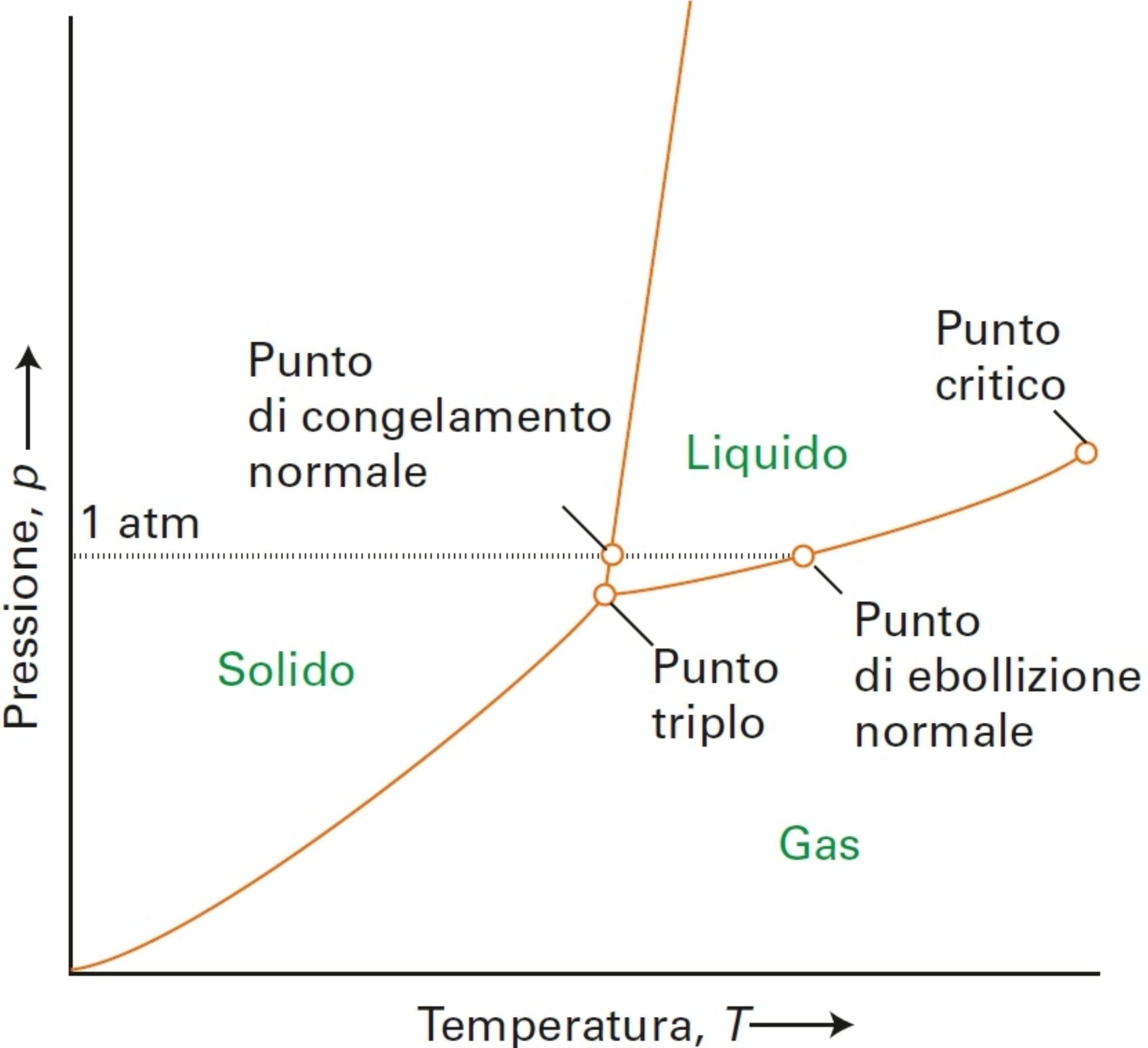
**Tabella 4B.1**  
Pressioni di vapore\*

| Sostanza  | A     | B/K  | Intervallo di temperatura (°C) |
|---|-------|------|--------------------------------|
| Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)                      | 16,32 | 4110 | 0 a +42                        |
| Esano, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l)                       | 15,77 | 3811 | -10 a +90                      |
| Fosforo, P <sub>4</sub> (s, bianco)                             | 20,21 | 7592 | 20 a 44                        |
| Metanolo CH <sub>3</sub> OH(l)                                  | 18,25 | 4610 | -10 a +80                      |
| Metilbenzene, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (l) | 17,17 | 4713 | -92 a +15                      |
| Tetraclorometano, CCl <sub>4</sub> (l)                          | 16,42 | 4078 | -19 a +20                      |
| Triossido di zolfo, SO <sub>3</sub> (l)                         | 21,06 | 5225 | 24 a 48                        |

\* A e B sono le costanti dell'espressione  $\ln(p/kPa) = A - B/T$ .

**Figura 7** Le pressioni di vapore di alcune sostanze in accordo con i dati della Tabella 4B.1. Si noti che sull'asse verticale viene riportato il logaritmo comune della pressione di vapore.

# Punti caratteristici del diagramma di fase

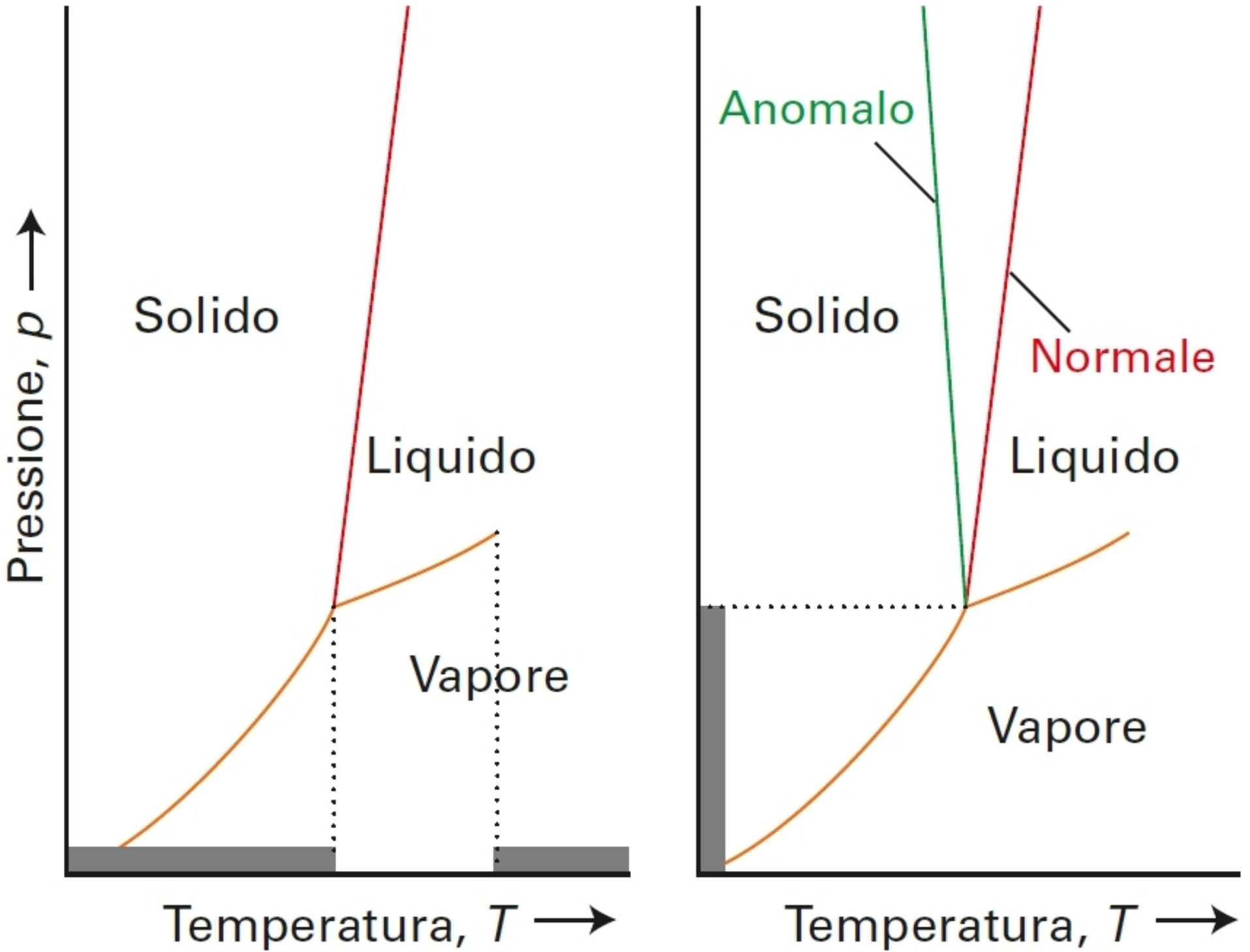


**Figura 8** I punti significativi di un diagramma di fase. Il confine di fase liquido-vapore termina in corrispondenza del *punto critico*. Al *punto triplo*, solido, liquido e vapore sono in equilibrio dinamico. Il *punto di congelamento normale* è la temperatura alla quale il liquido si congela quando la pressione è di 1 atm; il *punto di ebollizione normale* è la temperatura alla quale la pressione di vapore del liquido è di 1 atm.

**Tabella 4B.2**  
Costanti critiche\*

|                                   | $p_c/\text{atm}$ | $V_c/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ | $T_c/\text{K}$ |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------------|
| Acqua, $\text{H}_2\text{O}$       | 218              | 55                                   | 647            |
| Ammoniaca, $\text{NH}_3$          | 111              | 73                                   | 406            |
| Anidride carbonica, $\text{CO}_2$ | 73               | 94                                   | 304            |
| Argon, Ar                         | 48               | 75                                   | 151            |
| Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6$   | 49               | 260                                  | 563            |
| Bromo, $\text{Br}_2$              | 102              | 135                                  | 584            |
| Cloro, $\text{Cl}_2$              | 76               | 124                                  | 417            |
| Etano, $\text{C}_2\text{H}_6$     | 48               | 148                                  | 305            |
| Etene, $\text{C}_2\text{H}_4$     | 51               | 124                                  | 283            |
| Idrogeno, $\text{H}_2$            | 13               | 65                                   | 33             |
| Metano, $\text{CH}_4$             | 46               | 99                                   | 191            |
| Ossigeno, $\text{O}_2$            | 50               | 78                                   | 155            |

\* Il volume critico,  $V_c$ , è il volume molare in corrispondenza della pressione e temperatura critiche.



## Regola delle fasi

$$F = C - P + 2$$

$F$  = numero di gradi di libertà (variabili intensive)

$C$  = numero di componenti

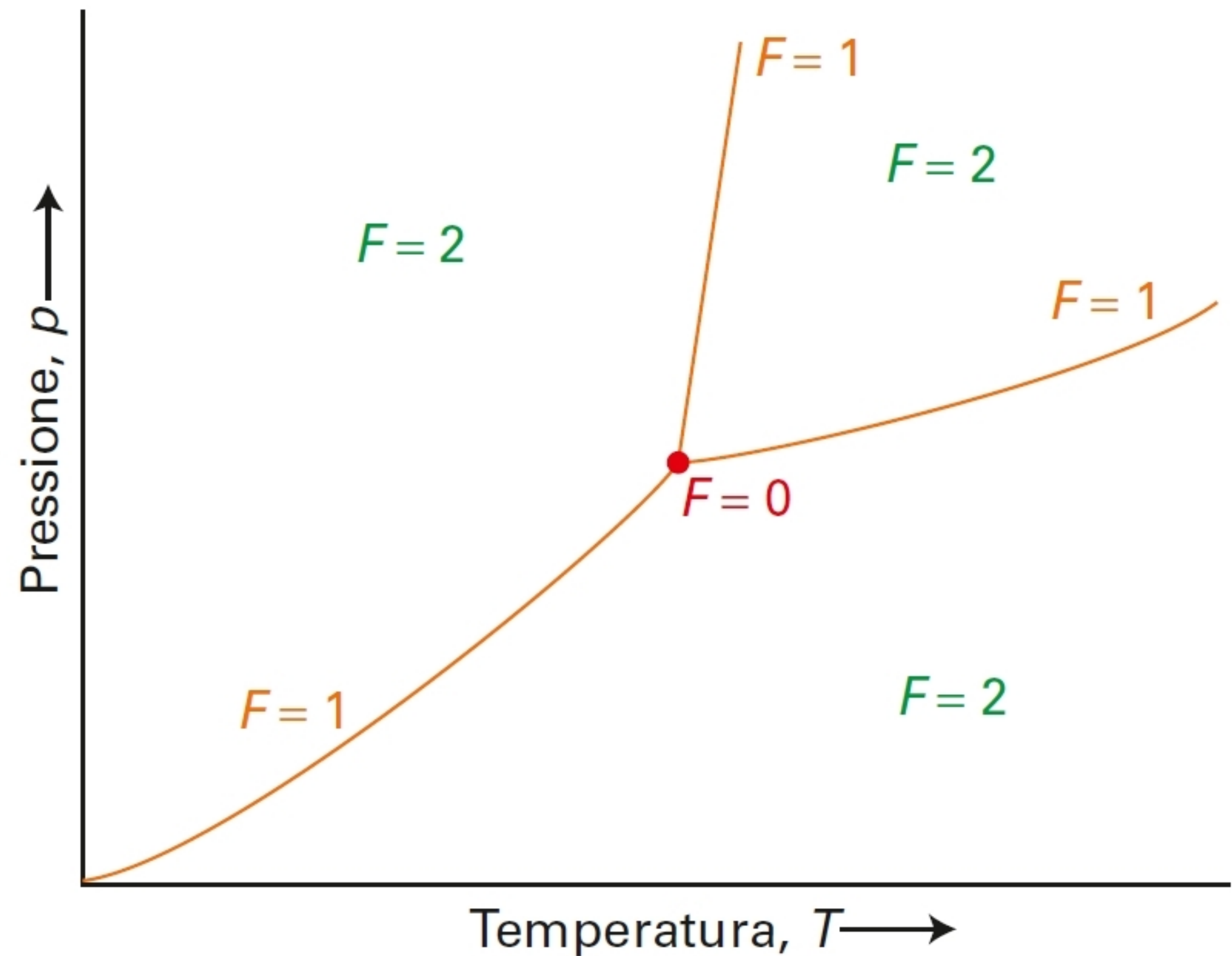
$P$  = numero di fasi in equilibrio

$C=1$  sostanza pura

$C=2$  miscela a due componenti

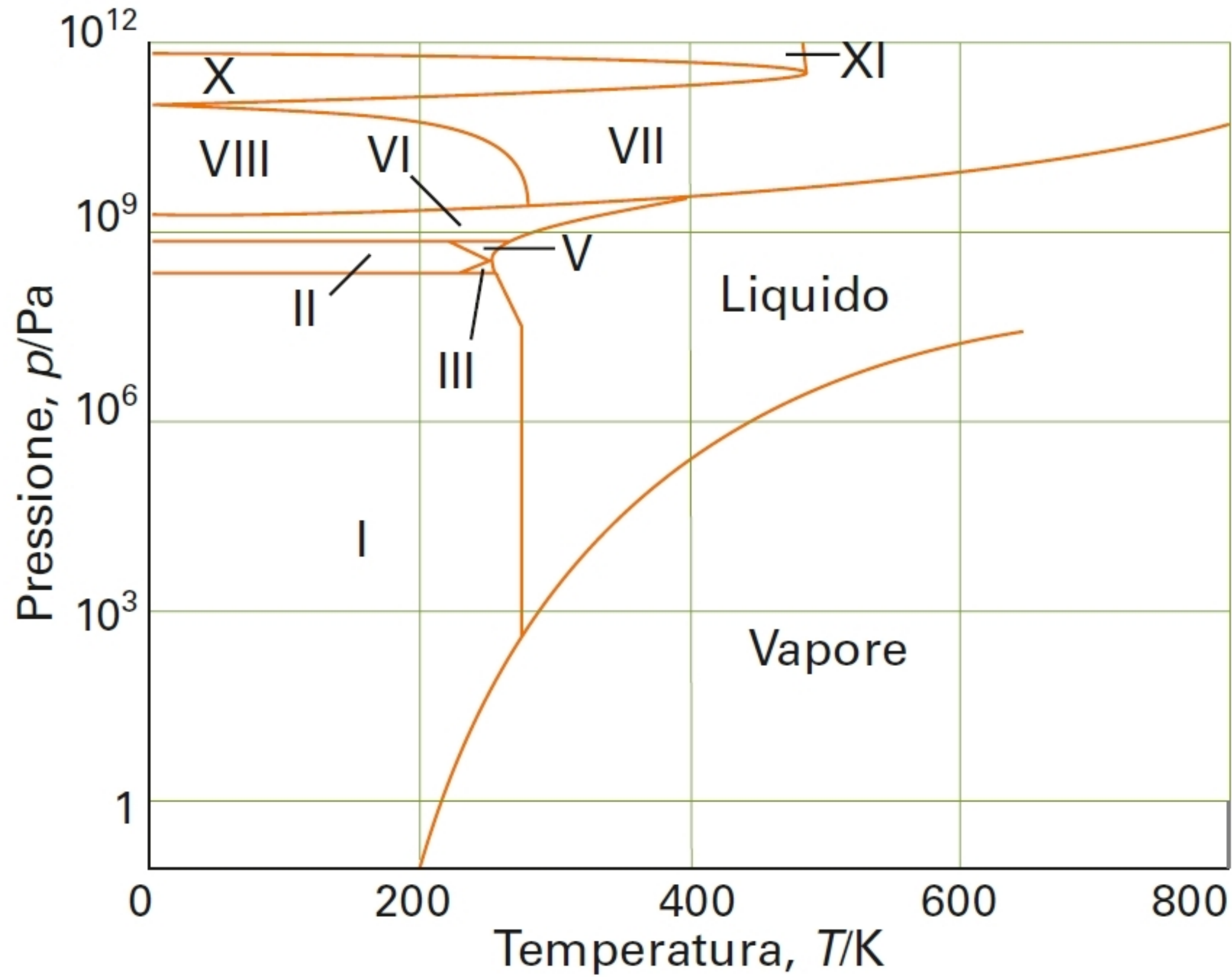
$F = 0$  punto triplo (nessuna libertà)

$P = 4$  non può esistere

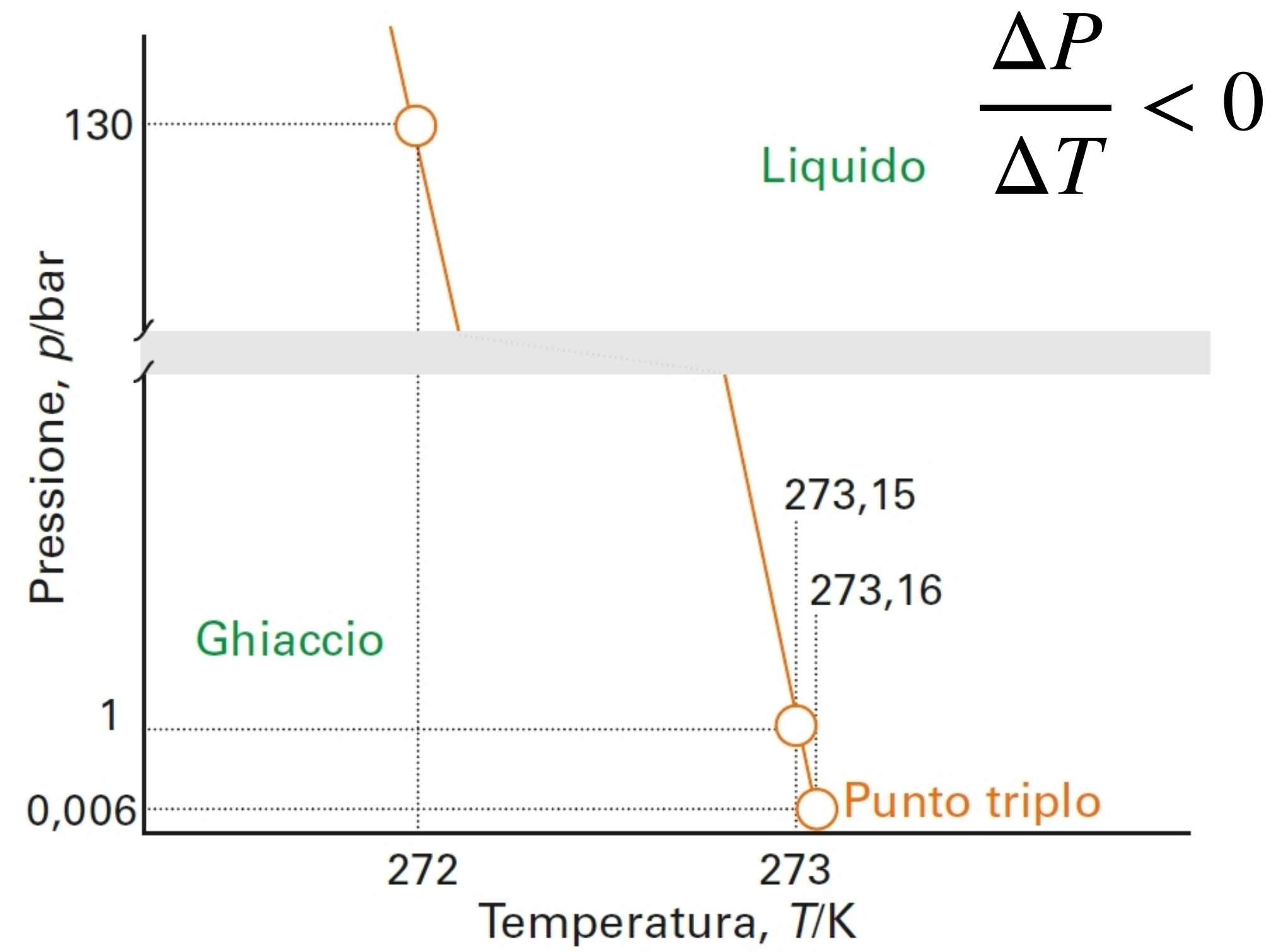


**Figura 10** Le caratteristiche di un diagramma di fase rappresentano diversi gradi di libertà. Quando è presente solo una fase,  $F = 2$  e la pressione e la temperatura possono variare a piacere. Quando all'equilibrio, sono presenti due fasi,  $F = 1$ : ora, se la temperatura viene variata, la pressione deve essere anch'essa variata ma di una quantità specifica. Quando sono presenti tre fasi in equilibrio,  $F = 0$  e per le variabili non c'è nessuna libertà di variazione.

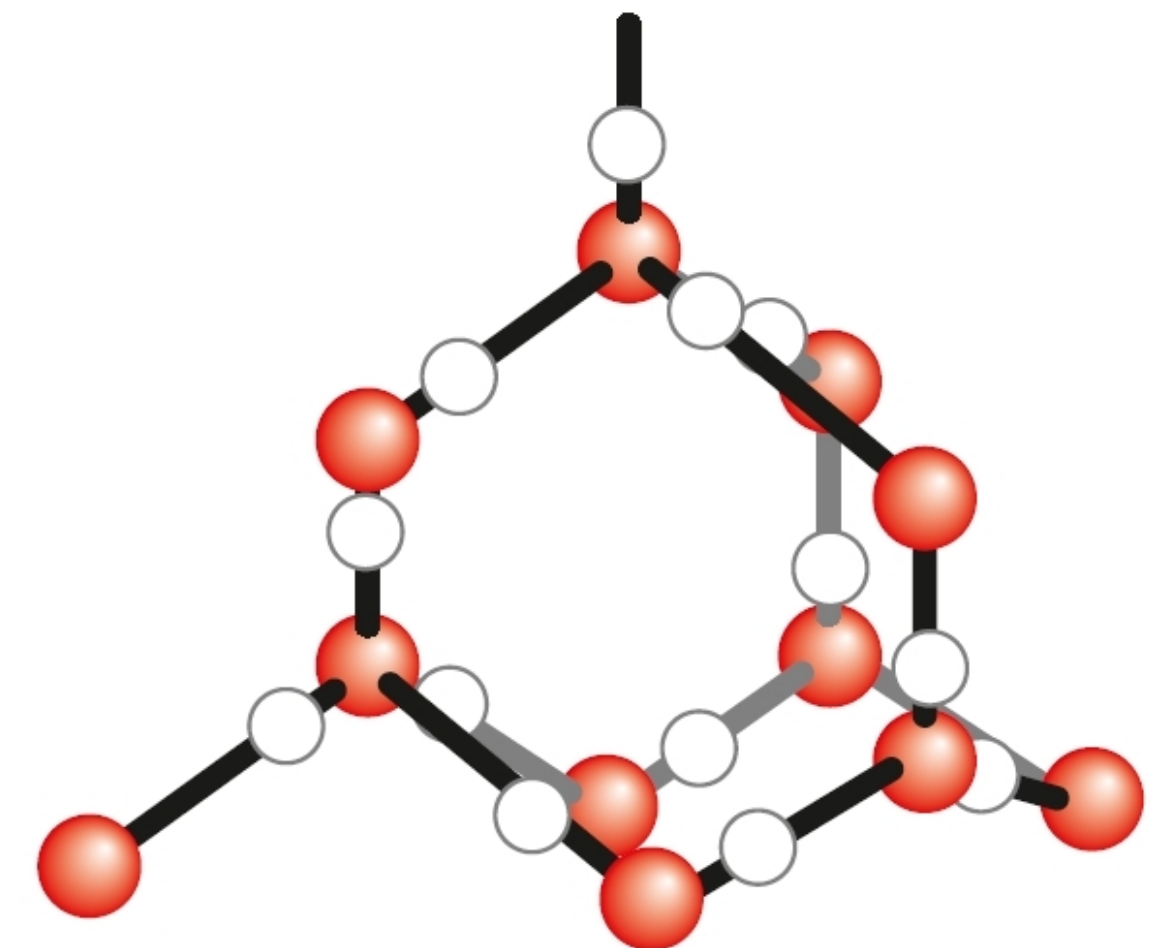
## Diagrammi di fase: acqua



**Figura 11** Il diagramma di fase dell'acqua che mostra le diverse fasi solide.



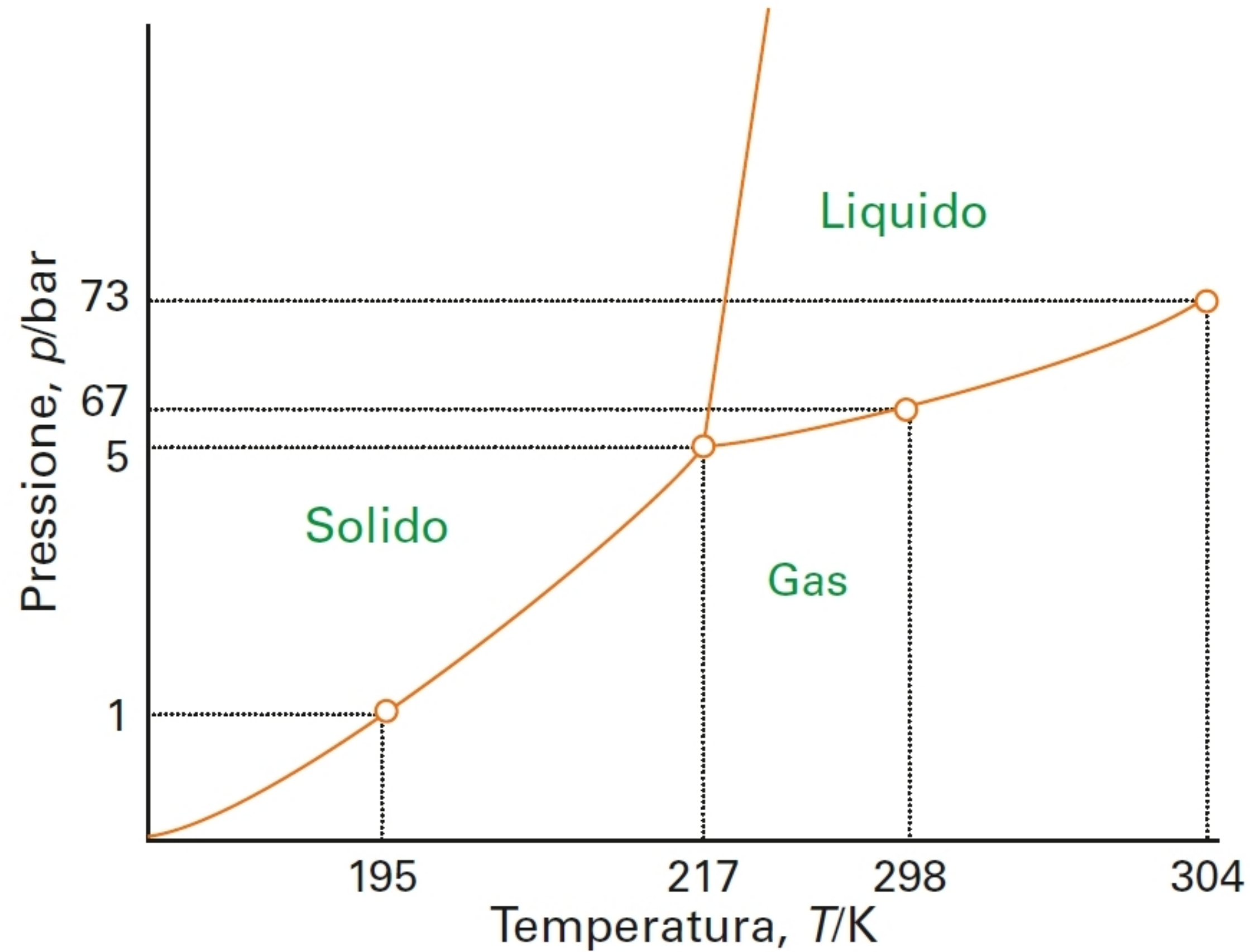
**Figura 12** Il confine solido-liquido dell'acqua in maggiore dettaglio. Il grafico è schematico e non in scala.





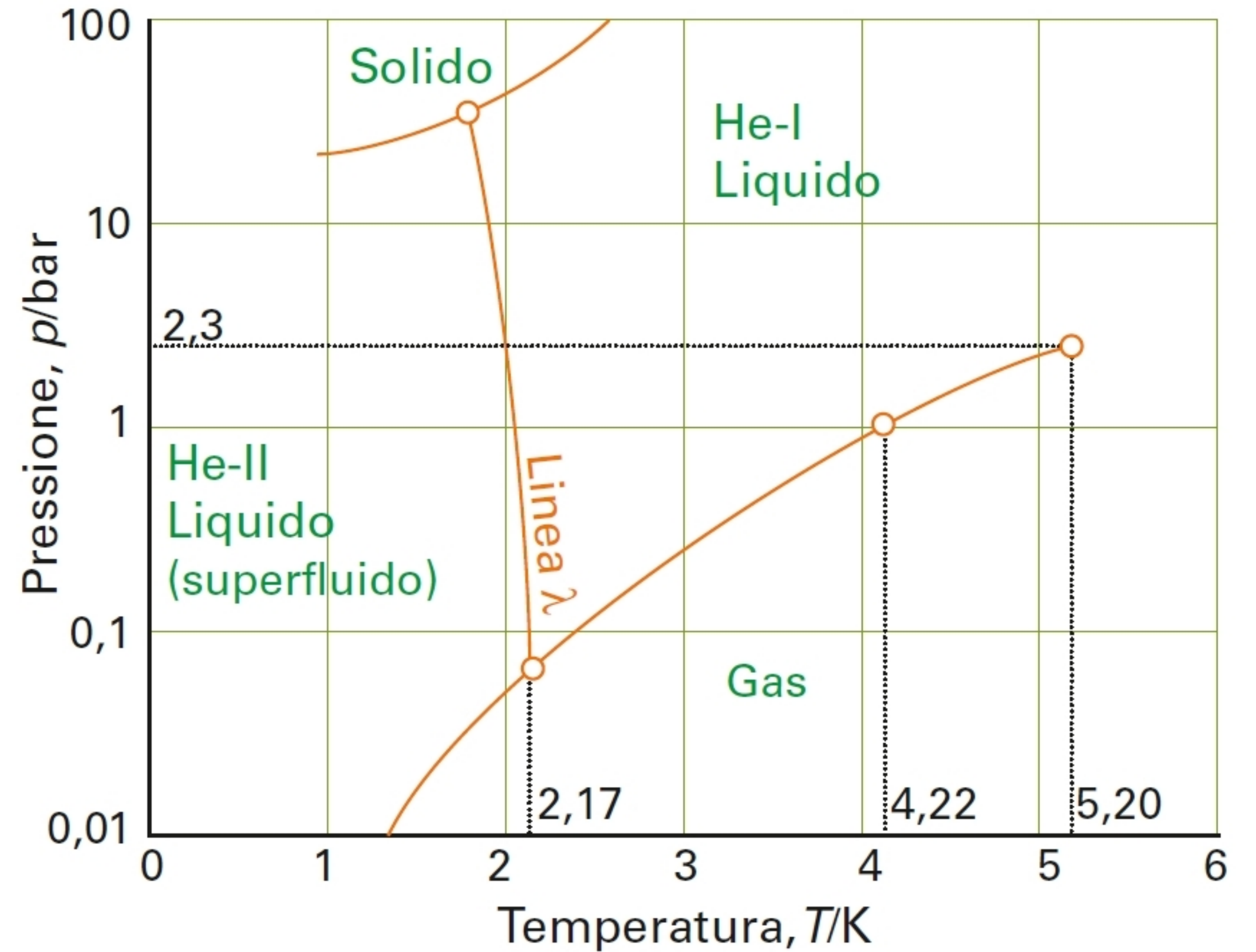
# Diagrammi di fase: anidride carbonica ed elio-4

anidride carbonica



**Figura 14** Il diagramma di fase dell'anidride carbonica. Si noti che, poiché il punto triplo si trova ben al di sopra della pressione atmosferica, l'anidride carbonica liquida, in condizioni normali, non esiste (deve essere applicata una pressione di almeno 5,11 bar).

elio-4



**Figura 15** Il diagramma di fase per l'elio-4. La "linea λ" individua le condizioni per cui le due fasi liquide sono in equilibrio. L'elio-I è un liquido convenzionale e l'elio-II è un superfluido. Si noti che si deve esercitare una pressione di almeno 20 bar per ottenere l'elio solido.