

Trasformazioni fisiche delle sostanze pure

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

- 1 Diagrammi di fase
- 2 Aspetti termodinamici
- 3 Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente
- 4 Interfase liquido-vapore

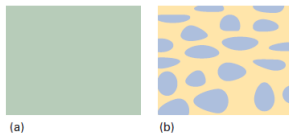
- 1 Diagrammi di fase
- 2 Aspetti termodinamici
- 3 Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente
- 4 Interfase liquido-vapore

Diagrammi di fase

Introduzione

fasi e soluzioni

- **Fase:** porzione **omogenea** di materia, uniforme in termini di:
 - composizione **chimica**
 - proprietà **fisiche**
 - e.g. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, miscela etanolo/ H_2O , . . ., tutte le miscele gassose
- **Sistema eterogeneo:** costituito da due o più fasi separate da **interfasi**
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; miscele di due liquidi (CCl_4 e H_2O), . . .
 - possono coesistere diverse fasi (per miscele liquide generalmente due)



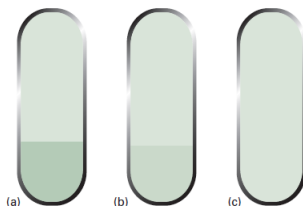
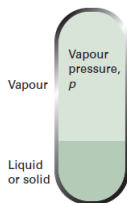
(a) fase; (b) sistema eterogeneo con presenza di interfas

Diagrammi di fase

Introduzione

equilibrio liquido-vapore (o solido-vapore)

- Ad una data T , in un contenitore **chiuso** si instaura un equilibrio liquido-vapore (o solido-vapore)
 - equilibrio dinamico
 - fenomeno superficiale
 - **pressione di vapore**: caratteristica della data T (per $T < T_c$)



pressione di vapore di un liquido o solido

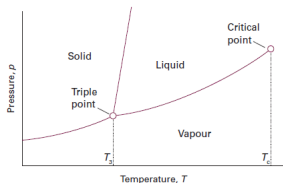
effetto della T sulla pressione di vapore: $T(a) < T(b)$, $T(c) = T_c$

Diagrammi di fase

Fasi distinte di un sistema a 1 componente

Diagramma p vs T per una sostanza pura

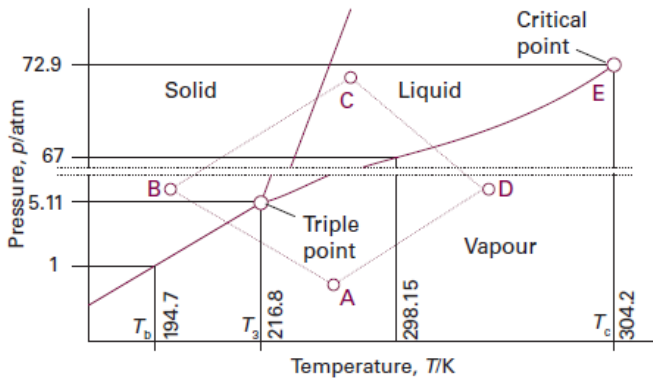
- **regioni** di stabilità di una singola fase
- **curve** corrispondenti ad equilibrio tra due fasi
 - curva di equilibrio liquido-vapore termina al **punto critico**
- **punto triplo** corrispondente all'equilibrio tra tre fasi
 - punto **invariante**



tipico diagramma di fase di una sostanza pura

Diagrammi di fase

Diagramma di fase della CO₂



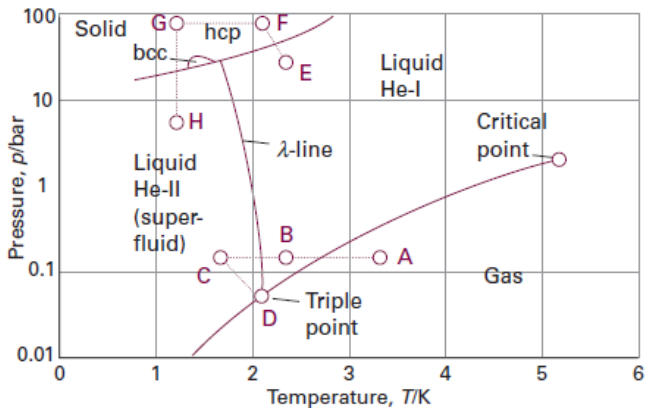
Diagrammi di fase

Diagramma di fase della CO₂

- Regione A: fase stabile CO₂(g)
- Regione B: fase stabile CO₂(s)
- Regione C: fase stabile CO₂(l)
- Punto critico (E): $T_c=304.2\text{K}$, $p_c=72.9\text{ atm}$
- Punto triplo: $T_3=216.8\text{K}$, $p =5.11\text{ atm}$
 - **minime** T (T_3) e p a cui può esistere CO₂(l)
 - A $p=1\text{ atm}$ CO₂(s) è in **equilibrio** con CO₂(g) a $T_b =194.7\text{K}$
 - rispecchia le deboli forze **intermolecolari** tra molecole non polari
- Pendenza **positiva** della curva di equilibrio **solido-liquido**
 - T_{fus} aumenta all'aumentare di p

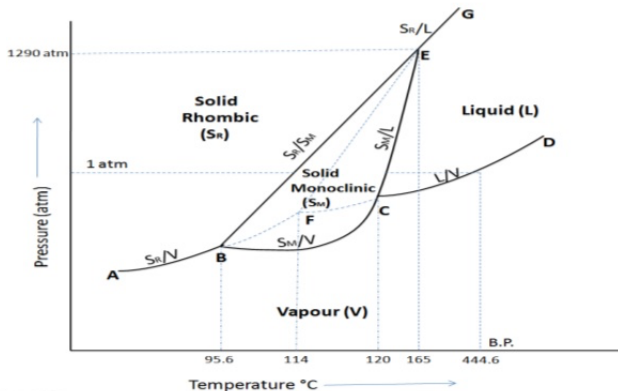
Diagrammi di fase

Diagramma di fase dell' He



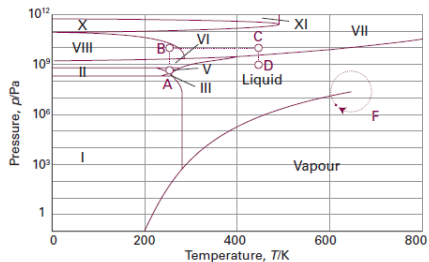
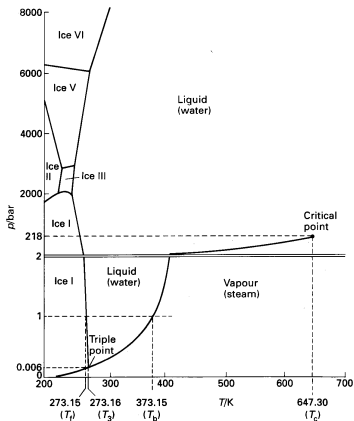
Diagrammi di fase

Diagramma di fase dello zolfo



Diagrammi di fase

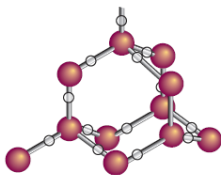
Diagramma di fase dell' H₂O



Diagrammi di fase

Diagramma di fase dell' H₂O

- **Punto triplo:** $T=273.16\text{K}$, $p=4.58\text{ Torr}$
- A $p=1.00\text{ atm}$, $T_{fus}=273.15\text{K}$, $T_b=373.15\text{K}$
- **Punto critico:** $T_c=647.6\text{K}$, $p_c=218.3\text{ atm}$
- Pendenza **negativa** della curva di equilibrio **solido-liquido**
 - T_{fus} **diminuisce** all'aumentare di p
- A $p > 2000\text{ bar}$, esistono diverse forme cristalline di H₂O(s) (**polimorfismo**)



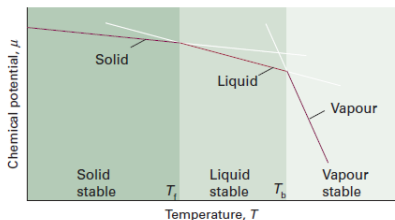
struttura del ghiaccio (Ice-I)

Diagrammi di fase

Condizioni di equilibrio tra fasi

dipendenza di $G_m(\alpha)$ da T e p

- $\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$
 - G_m **diminuisce** all'aumentare di T ($S_m > 0$)
 - $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$: diminuzione più marcata per la fase vapore
 - **curvatura** differente per le tre fasi: $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_{p,m}}{T}$



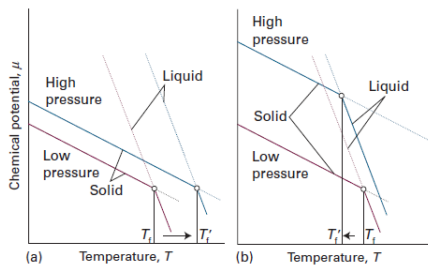
regioni di stabilità di fasi

Diagrammi di fase

Condizioni di equilibrio tra fasi

dipendenza di $G_m(\alpha)$ da T e p

- $\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$
 - $V_m > 0 \implies G_m$ **aumenta** all'aumentare di p
 - $V_m(g) \gg V_m(l) \sim V_m(s)$: aumento più marcato per la fase vapore



variazione di T_f con p : (a) caso $V_m(l) > V_m(s)$; (b) $V_m(l) < V_m(s)$

- 1 Diagrammi di fase
- 2 Aspetti termodinamici**
- 3 Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente
- 4 Interfase liquido-vapore

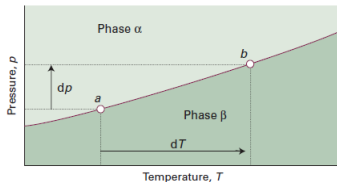
Aspetti termodinamici

Equazione di Clapeyron

derivazione

- Fasi α e β in **equilibrio**: $G_m(\alpha) = G_m(\beta)$
- Variazioni di p e T che mantengono l' equilibrio: $dG_m(\alpha) = dG_m(\beta)$
- $V_m(\alpha)dp - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dp - S_m(\beta)dT$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)} = \frac{\Delta_{trs}S_m}{\Delta_{trs}V_m} = \frac{\Delta_{trs}H_m}{T_{trs}\Delta_{trs}V_m}$$



variazioni di p e T che mantengono la condizione di equilibrio

Aspetti termodinamici

Equazione di Clapeyron

derivazione

- Fasi α e β in **equilibrio**: $G_m(\alpha) = G_m(\beta)$
- Variazioni di p e T che mantengono l' equilibrio: $dG_m(\alpha) = dG_m(\beta)$
- $V_m(\alpha)dp - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dp - S_m(\beta)dT$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)} = \frac{\Delta_{trs}S_m}{\Delta_{trs}V_m} = \frac{\Delta_{trs}H_m}{T_{trs}\Delta_{trs}V_m}$$

- Per fasi condensate, p =**pressione meccanica**
- In generale:
 - $\Delta_{vap}H_m > \Delta_{fus}H_m$ e **positive**
 - $\Delta_{sub}H_m = \Delta_{fus}H_m + \Delta_{vap}H_m$
 - $V_m(g) \gg V_m(l) \sim V_m(s)$
 - $V_m(l) > V_m(s)$ **eccezione**: H_2O , Bi, Ga

Aspetti termodinamici

Equazione di Clapeyron

esempio

- Determinare il punto di ebollizione dell' $\text{H}_2\text{O}(l)$ a 98.7 kPa (740 torr), usando i seguenti dati: $\Delta_{vap}H = 2258 \text{ Jg}^{-1}$, $V_m(l) = 18.78 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, $V_m(g) = 30.199 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ a $T = 373.1\text{K}$ e $p = 101325 \text{ Pa}$.
- Usiamo la relazione $\Delta T \sim \left(\frac{dT}{dp}\right) \Delta p$.
- Per 1 mol di H_2O , $m = 18.015 \text{ g}$ (MW=18.015g mol⁻¹):

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{vap}H_m}{T_b \Delta V_m} = \frac{2258 \text{ Jg}^{-1} \times 18.015 \text{ g mol}^{-1}}{373.1 \text{ K} \times (30.199 \times 10^{-3} - 18.78 \times 10^{-6}) \text{ m}^3\text{mol}^{-1}} \\ &= 3612.52 \text{ PaK}^{-1} \implies \frac{dT}{dp} = 2.76815 \times 10^{-4} \text{ KPa}^{-1} \end{aligned}$$

- $\Delta T = -0.73\text{K} \implies T_b = 372.42\text{K}$

Aspetti termodinamici

Equazione di Clapeyron

esempio

- Determinare la **variazione** del punto di fusione di $\text{H}_2\text{O}(s)$ con l'aumento della pressione dai seguenti dati a $T = 273.15\text{K}$:
 $\Delta_{fus}H = 6.009 \times 10^3 \text{Jmol}^{-1}$, $V_m(l) = 18.02 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, $V_m(s) = 19.63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$.
- p : pressione mantenuta meccanicamente (o con gas inerte)
- Per 1 mol di H_2O :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{fus}H_m}{T_{fus}\Delta_{fus}V_m} = \frac{6.009 \times 10^3 \text{Jmol}^{-1}}{273.15\text{K} \times (18.02 \times 10^{-6} - 19.63 \times 10^{-6}) \text{ m}^3\text{mol}^{-1}} \\ &= -1.3663914 \times 10^7 \text{ PaK}^{-1} \end{aligned}$$

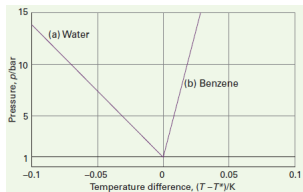
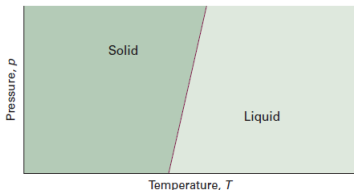
- $\frac{dT}{dp} = -7.319 \times 10^{-3} \text{K}^{-1} \text{ bar}$

Aspetti termodinamici

Equazione di Clapeyron

curva di equilibrio solido-liquido

- Assumiamo $\Delta_{fus}H$ e ΔV_m indipendenti da T :
 - $\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \implies \Delta p = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta V_m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
- $\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln\left(1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}\right) \simeq \frac{T_2 - T_1}{T_1} \implies p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{fus}H}{T_1 \Delta V_m} (T_2 - T_1)$
 - $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \simeq x$ (x piccolo)
 - retta con pendenza **elevata** (piccoli ΔV_m)
 - pendenza **positiva** per $\Delta V_m > 0$



curva di equilibrio solido-liquido

dipendenza della pendenza dal segno di ΔV_m

Aspetti termodinamici

Equazione di Clapeyron

curve di equilibrio solido-vapore e liquido-vapore: equazione di Clausius-Clapeyron

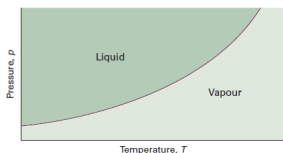
- Assumiamo:

- $\Delta V = V(g) - V(l) \sim V(g)$ ($p \sim 1 \text{ bar} \implies \frac{V_{H_2O(g)}}{V_{H_2O(l)}} \sim 10^3$)
- comportamento **ideale** del vapore

- $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta V_m} \sim \frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(g)} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} p$

- Alternativamente: $\frac{d \ln p}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}$

- Per la **sublimazione**: $\frac{d \ln p}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{\Delta_{sub}H_m}{R}$



curva di equilibrio liquido-vapore

Aspetti termodinamici

Equazione di Clausius-Clapeyron

curve di equilibrio solido-vapore e liquido-vapore: equazione di Clausius-Clapeyron

- Integrando: $\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT} + c$
- Grafico $\ln p$ vs. $\frac{1}{T}$ **lineare** con pendenza $-\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}$
 - piccolo ΔT
 - deviazioni dovute a non idealità del gas e dipendenza di $\Delta_{vap}H_m$ da T
- $\int_{\ln p_1}^{\ln p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} dT \implies \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
 - misurando $p(\text{vap})$ a due differenti T si ricava $\Delta_{vap}H_m$
 - risultati accurati per basse densità del gas

Aspetti termodinamici

Equazione di Clausius-Clapeyron

esempio

- Il benzene ha un punto normale di ebollizione $T_b = 353.25\text{K}$ alla p di 760 torr, e $\Delta_{\text{vap}}H = 30.76\text{kJmol}^{-1}$. Se in una distillazione sottovuoto il benzene bolle a $30.00\text{ }^\circ\text{C}$, a quale valore bisogna abbassare la p ?
- A $T = T_b$, $p_{\text{vap}} = p_{\text{ex}}$, pressione agente sul sistema
- Assumiamo $\Delta_{\text{vap}}H_m$ costante per $T \in [303.15\text{K} - 353.25\text{K}]$

$$\begin{aligned}
 p_2 &= p_1 \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \\
 &= 760.0\text{torr} \times \exp \left[\frac{30.76 \times 10^3 \text{Jmol}^{-1}}{8.3145 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{353.25\text{K}} - \frac{1}{303.15\text{K}} \right) \right] \\
 &= 134.63\text{torr}
 \end{aligned}$$

Aspetti termodinamici

Equazione di Clausius-Clapeyron

determinazione sperimentale di T_b

- T_b sono registrati a $p=1\text{atm}$ (101325 kPa)
- p_{ex} è difficile da controllare
- T_b alla pressione **standard** può essere derivata (J. M. Crafts, 1887):

$$\frac{dp}{dT} \sim \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T_b} \frac{p}{RT_b}$$

- T_b : punto di ebollizione normale
- Usando la **regola di Trouton**, $\frac{\Delta p}{\Delta T} \sim \frac{1072.42}{T_b} \text{kPa}$
 - $\Delta T = \frac{\Delta p}{\frac{1072.42 \text{kPa}}{T_b}} \sim 9.3247 \times 10^{-4} T_b \frac{\Delta P}{\text{kPa}}$
 - per liquidi associati si usa $7.5 \times 10^{-4} \frac{\Delta P}{\text{kPa}}$

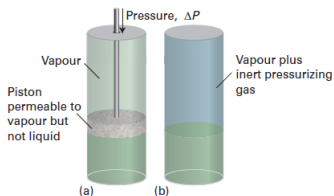
Aspetti termodinamici

Variazione della pressione di vapore con la pressione esterna

equazione di Gibbs

- Se sul liquido e sul vapore in **equilibrio** agiscono pressioni **differenti**
 - p_t : pressione **totale** agente sul liquido
 - p : pressione del vapore in equilibrio

$$\underbrace{V_m(v)dp}_{dG_m(v)} = \underbrace{V_m(l)dp_t}_{dG_m(l)} \implies \frac{dp}{dp_t} = \frac{V_m(l)}{V_m(v)}$$



il liquido può essere sottoposto a una pressione esterna differente dalla pressione di vapore alla data T

Aspetti termodinamici

Variatione della pressione di vapore con la pressione esterna

equazione di Gibbs

- $\frac{dp}{dp_t} = \frac{V_m(l)}{V_m(v)}$
- Comportamento ideale del vapore: $\frac{d \ln p}{dp_t} = \frac{V_m(l)}{RT}$
- Integrando:

$$\int d \ln p = \int \frac{V_m(l)}{RT} dp_t + c \simeq \frac{V_m(l)}{RT} p_t + c$$

$$\ln p = \frac{V_m(l)}{RT} p_t + c$$

$$\ln \left(\frac{p}{p^*} \right) = \frac{V_m(l)}{RT} (p_t - p^*)$$

- La pressione di vapore **dipende** sia da T che da p_t

Aspetti termodinamici

Variazione della pressione di vapore con la pressione esterna

- La pressione di vapore di $\text{H}_2\text{O}(l)$ senza la presenza di altri gas (come l'aria), è pari a 3167 Pa alla T di 25 °C. Calcolare la pressione di vapore dell' $\text{H}_2\text{O}(l)$ quando il volume racchiuso sopra l' H_2O contiene un gas inerte **insolubile** alla p di 1 bar.

- $$V_m(l) = \frac{MW}{\underbrace{\delta_{\text{H}_2\text{O}(l)}}_{0.9971 \text{ gcm}^{-3}}} = 18.0724 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned}
 p &= p^* \exp \left[\frac{V_m(l)}{RT} (p_t - p^*) \right] \\
 &= 3167 \text{ Pa} \exp \left[\frac{18.0724 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} (1.0 \times 10^5 - 3167) \text{ Pa} \right] \\
 &= 3169.24 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

- Per **piccoli** x , $e^x \sim 1 + x \implies \frac{p-p^*}{p^*} \sim \frac{V_m(l)}{RT} (p_t - p^*)$

Aspetti termodinamici

Esempi

- Calcolare la pressione di vapore di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 90°C , sapendo che a $p = 1\text{atm}$ e a $T = 373\text{K}$ $\Delta_{\text{vap}}H_m = 9706\text{ cal mol}^{-1}$.
- Usando l'equazione di Clausius-Clapeyron, otteniamo:

$$\begin{aligned} \ln p_2 &= \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \ln 760 - \frac{9706\text{ cal mol}^{-1}}{1.987\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{363\text{K}} - \frac{1}{373\text{K}} \right) \\ &= 6.2726 \end{aligned}$$

- $p_2 = 529.83\text{ torr}$

Aspetti termodinamici

Esempi

- Calcolare la T di fusione della naftalina a $p = 100$ atm, sapendo che a $p = 1$ atm $T_{fus} = 80$ °C e $\Delta_{fus}H = 36$ cal g^{-1} . Le densità della naftalina solida e liquida sono $\delta[C_{10}H_8(s)] = 1.145$ g mL^{-1} e $\delta[C_{10}H_8(l)] = 0.981$ g mL^{-1}
- Dalla relazione $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V}$, ed invertendo, otteniamo la variazione di T_{fus} al variare di p : $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H}$
- Separando le variabili ed integrando:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H} \int_{p_1}^{p_2} dp \implies \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H}(p_2 - p_1)$$

- $V(l) = \frac{1}{\delta[C_{10}H_8(l)]}$ (mL g^{-1}); $V(s) = \frac{1}{\delta[C_{10}H_8(s)]}$ (mL g^{-1})
- $1L \times 1atm = 10^{-3} m^3 \times 1.01325 \times 10^5 Nm^{-2} = 1.01325 \times 10^2 J = 24.21$ cal

Aspetti termodinamici

Esempi

- Introducendo i valori numerici:

$$\begin{aligned}
 \ln T_2 &= \ln T_1 + \frac{\Delta_{fus} V}{\Delta_{fus} H} (p_2 - p_1) \\
 &= \ln 353.2 + \frac{\left(\frac{1}{0.981} - \frac{1}{1.145}\right) 10^{-3} \frac{L}{g}}{36 \frac{cal}{g}} \\
 &\quad \times (100 - 1) atm \times 24.21 \frac{cal}{atm} \\
 &= 5.8768
 \end{aligned}$$

- $T_2 = 356.65 \text{ K}$

Aspetti termodinamici

Esempi

Il naftalene fonde a $80.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se la tensione di vapore del liquido è 10 torr a $85.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 40 torr a $119.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, Calcolare:

- 1 l'entalpia di vaporizzazione
- 2 la temperatura di ebollizione normale
- 3 l'entropia di vaporizzazione

calcolo di $\Delta_{vap}H$

- Usando la relazione: $\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ otteniamo:

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}H &= - \frac{R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \\ &= - \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \left(\frac{40}{10} \right)}{\left(\frac{1}{392.5} - \frac{1}{359.0} \right)} = 48.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Aspetti termodinamici

Esempi

calcolo di T_b

- Usando la relazione $\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, ponendo $p_2 = 760$ torr, e $T_2 = T_b$, risolvendo per T_2 otteniamo $T_b = 489\text{K} = 216^\circ\text{C}$.

calcolo di $\Delta_{vap}S$

- $\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T} = \frac{48.5 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{489\text{K}} = 99\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Aspetti termodinamici

Esempi

Calcolare la pressione di equilibrio per la transizione di fase
 $S(\text{rhomb}) \rightarrow S(\text{mon})$ a $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, sapendo che $T_{\text{trs}} = 95.6 \text{ }^\circ\text{C}$ a
 $p = 1 \text{ atm}$, e che a queste T e p $\Delta_{\text{trs}}H = 2.42 \text{ cal g}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}V = 1.26$
 $\times 10^{-2} \text{ mL g}^{-1}$

- Usando la relazione: $p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\Delta_{\text{trs}}V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ otteniamo:

$$\begin{aligned} p_2 &= 1 + \frac{2.42}{1.26 \times 10^{-2} \times 10^{-3} \times 24.22} \ln\left(\frac{393.2}{368.8}\right) \\ &= 506 \text{ atm} \end{aligned}$$

- 1 Diagrammi di fase
- 2 Aspetti termodinamici
- 3 Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente**
- 4 Interfase liquido-vapore

Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente

Classificazione di Ehrenfest

transizioni di fase $\alpha \rightarrow \beta$ del I ordine

- Alla $T = T_{trs}$, G_m è una funzione **continua** ($G_m(\alpha) = G_m(\beta)$)
- Alla $T = T_{trs}$, le derivate prime sono **discontinue**
 - $S_m(\alpha) = - \left(\frac{\partial G_m(\alpha)}{\partial T} \right)_p \neq S_m(\beta) = - \left(\frac{\partial G_m(\beta)}{\partial T} \right)_p$
 - $V_m(\alpha) = \left(\frac{\partial G_m(\alpha)}{\partial p} \right)_T \neq V_m(\beta) = \left(\frac{\partial G_m(\beta)}{\partial p} \right)_T$

Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente

Classificazione di Ehrenfest

transizioni di fase $\alpha \rightarrow \beta$ del I ordine

- Esempio: transizione $\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ a $T = 273.15\text{K}$, $p = 1\text{atm}$:
 - $G_m(s) = G_m(l)$
 - $\left(\frac{\partial G_m(l)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_m(\text{ice})}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{fus}H_m}{T_{fus}}$
 - $\left(\frac{\partial G_m(l)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G_m(\text{ice})}{\partial p}\right)_T = \Delta_{fus}V_m$
 - a $T = T_{fus}$, $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p \rightarrow \infty$

Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente

Classificazione di Laszlo Tisza

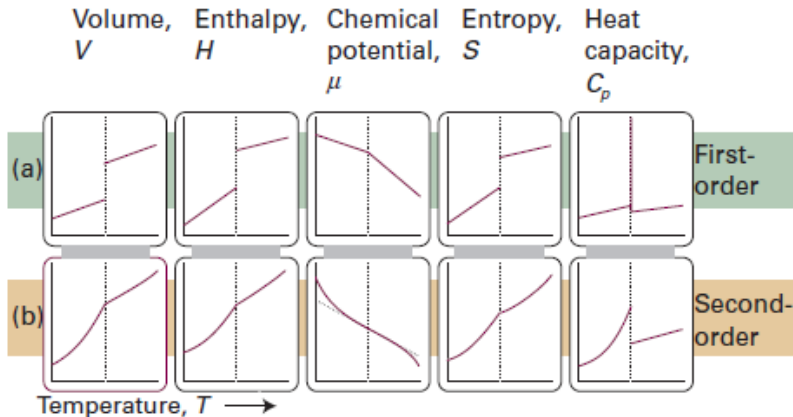
transizioni di fase di ordine elevato

- Derivate prime **continue**
- Discontinuità nelle derivate di ordine **superiore**
 - derivate seconde per transizioni del **secondo** ordine
 - $\Delta_{trs}H_m = 0; \Delta_{trs}S_m = 0; \Delta_{trs}V_m = 0$
 - $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$
 - transizione allo stato di superconduttori di metalli a basse T (~ 20 K)

Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente

Classificazioni di Ehrenfest e Laszlo Tisza

transizioni di fase $\alpha \rightarrow \beta$ del I e II ordine

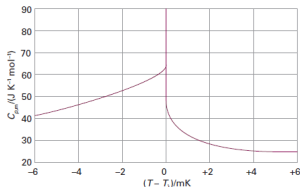


Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente

Classificazione di Laszlo Tisza

transizioni lambda

- $\Delta_{trs}S = 0$, $\Delta_{trs}V = 0$
- C_p **diverge** a $T = T_{trs}$
- H_m possiede un punto di inflessione verticale a $T = T_{trs}$
- Esempio: He(I) \rightarrow He(II) a $T = 2.2\text{K}$
 - He(II): **superfluido** ($\eta \rightarrow 0$)



transizione lambda

- 1 Diagrammi di fase
- 2 Aspetti termodinamici
- 3 Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente
- 4 Interfase liquido-vapore**

Interfase liquido-vapore

Tensione superficiale

- Liquidi assumono forme che **minimizzano** l'area superficiale
 - massimo numero di particelle nel **bulk**
- gocce tendono a essere **sferiche** (assenza di gravità)
 - minimo rapporto superficie/volume

$$dw = \gamma d\sigma$$



- dw : lavoro necessario ad aumentare la superficie del liquido di $d\sigma$
- γ : **tensione superficiale** ($[\gamma] = \frac{J}{m^2} = N \times m^{-1}$)

Interfase liquido-vapore

Tensione superficiale

- Lavoro (infinitesimo) di **formazione** della superficie:
 - $dA = \gamma d\sigma$ a T e V costanti
 - $dG = \gamma d\sigma$ a T e p costanti
- Spontaneamente, $d\sigma < 0$, le superfici liquide hanno la tendenza a **contrarsi**

Table 16C.1* Surface tensions of liquids at 293 K, $\gamma/(\text{mN m}^{-1})$

	$\gamma/(\text{mN m}^{-1})$
Benzene	28.88
Mercury	472
Methanol	22.6
Water	72.75

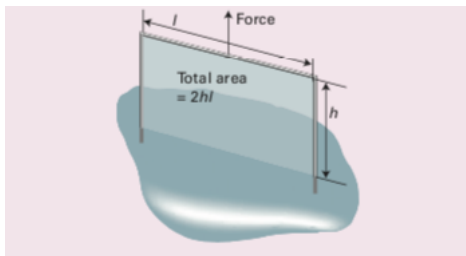
* More values are given in the *Resource section*. Note that $1 \text{ N m}^{-1} = 1 \text{ J m}^{-2}$.

Interfase liquido-vapore

Tensione superficiale

significato fisico di γ : lavoro di formazione di un film di liquido

- Lavoro necessario per creare una superficie σ : $w = \gamma\sigma$
 - γ non varia durante la formazione della superficie
- Nel processo in figura: $w = 2\gamma lh$
- Forza che si oppone al movimento del filo: $F = \gamma \times l$

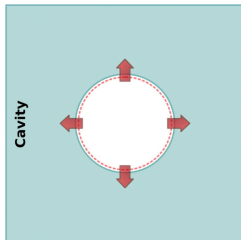


Interfase liquido-vapore

Tensione superficiale

lavoro di formazione di una cavità sferica di raggio R

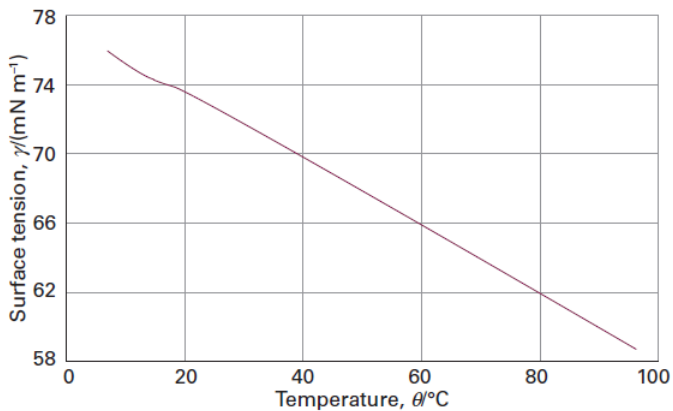
- $dw = \gamma d\sigma$ con $d\sigma = 8\pi r dr$
- $w = \int_0^R dw = 8\pi\gamma \int_0^R r dr = 4\pi\gamma R^2$



Interfase liquido-vapore

variazione di γ con la temperatura

γ diminuisce all'aumentare di T



Interfase liquido-vapore

superfici curve

- **Bolla:** regione in cui vapore (anche aria) è intrappolata in un film sottile
 - due superfici (interna ed esterna)
- **Cavità:** cavità del liquido occupata da vapore
 - solo una superficie
 - si formano durante l'ebollizione
- **goccia:** piccolo volume di liquido circondato da vapore (o aria)

equazione di Laplace

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$$

Interfase liquido-vapore

Equazione di Laplace per una cavità sferica

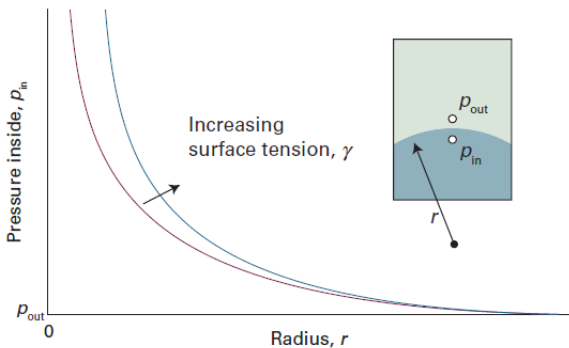
derivazione

- p_{out} : pressione esterna; p_{in} : pressione interna alla cavità
- γ contribuisce alla forza agente verso l'interno della cavità
- $\sigma = 4\pi r^2 \implies d\sigma = 8\pi r dr$
- $dw = \gamma d\sigma = 8\pi r \gamma dr$
 - lavoro = forza \times spostamento
- All' equilibrio: $p_{in} \times 4\pi r^2 = p_{out} \times 4\pi r^2 + 8\pi \gamma r$
- $p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$
- $\Delta p = p_{in} - p_{out}$ può essere grande per piccole cavità (r piccolo)

Interfase liquido-vapore

Equazione di Laplace

equazione di Laplace per una cavità sferica: $p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$

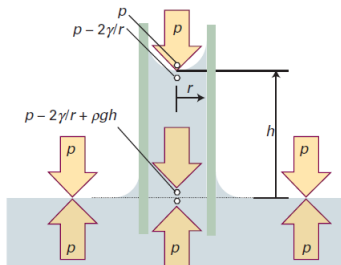


dipendenza di P_{in} dal raggio della cavità sferica

Interfase liquido-vapore

Azione capillare

- Tendenza dei liquidi a salire in tubi di piccolo diametro
- Conseguenza della tensione superficiale
- Equilibrio tra forze **coesive** e di **aderenza** alla superficie del vetro
- Per liquidi che **bagnano** la superficie: $\frac{2\gamma}{R} = \rho gh \implies h = \frac{2\gamma}{\rho g R}$
 - semplice metodo per misurare γ



innalzamento capillare

Interfase liquido-vapore

Angolo di bagnabilità

- **Angolo di contatto, θ_c** : tra la parete e il bordo del menisco
- Bilancio delle forze **verticali**: $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_c$
- $\cos \theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$
- $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} \implies 0 < \theta_c < \frac{\pi}{2}$
- $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} \implies \frac{\pi}{2} < \theta_c < \pi$
 - poche combinazioni: Hg (il liquido si abbassa)

