

# 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

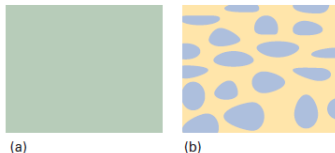


# Diagrammi di fase

## 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/ $\text{H}_2\text{O}$ , ..., 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 ( $\text{CCl}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), ...
  - possono coesistere diverse fasi (per miscele liquide generalmente due)



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

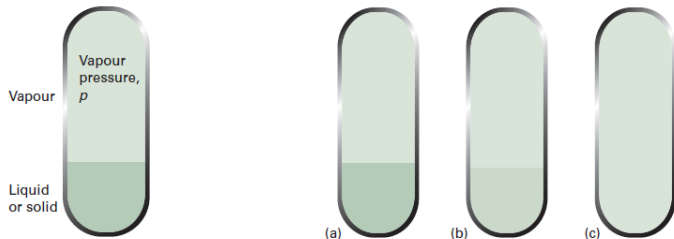


# Diagrammi di fase

## 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:  $T(a) < T(b)$ ,  $T(c) = T_c$

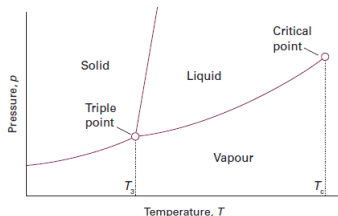


# Diagrammi di fase

## 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

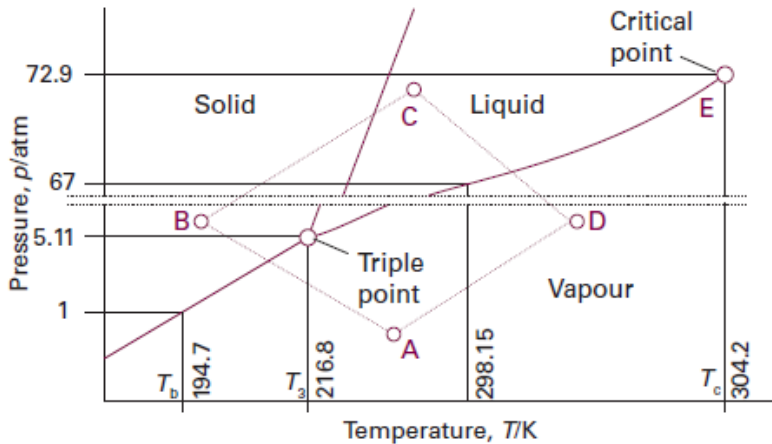


tipico diagramma di fase di una sostanza pura



# Diagrammi di fase

## Diagramma di fase della $\text{CO}_2$





# Diagrammi di fase

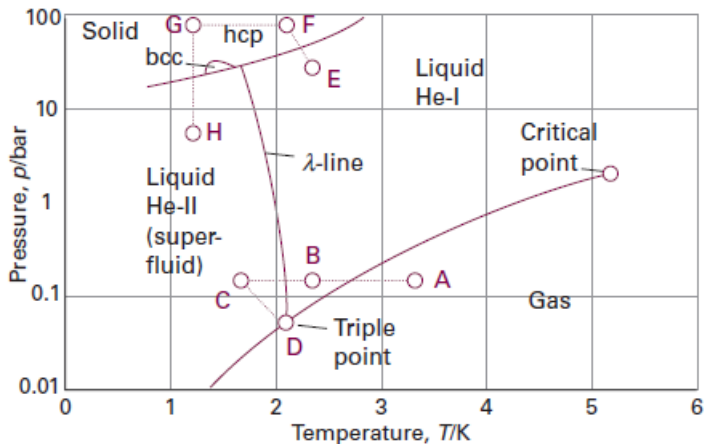
## Diagramma di fase della $\text{CO}_2$

- Regione A: fase stabile  $\text{CO}_2(\text{g})$
- Regione B: fase stabile  $\text{CO}_2(\text{s})$
- Regione C: fase stabile  $\text{CO}_2(\text{l})$
- 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  $\text{CO}_2(\text{l})$
  - A  $p=1\text{ atm}$   $\text{CO}_2(\text{s})$  è in equilibrio con  $\text{CO}_2(\text{g})$  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

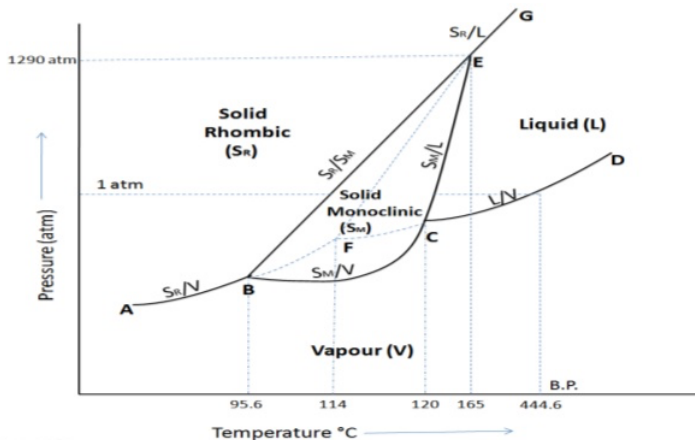
## Diagramma di fase dell' He





# Diagrammi di fase

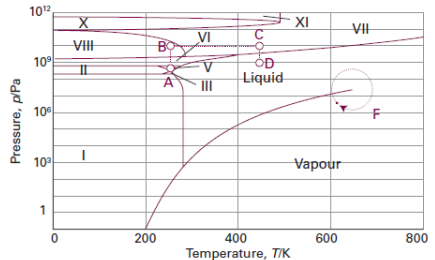
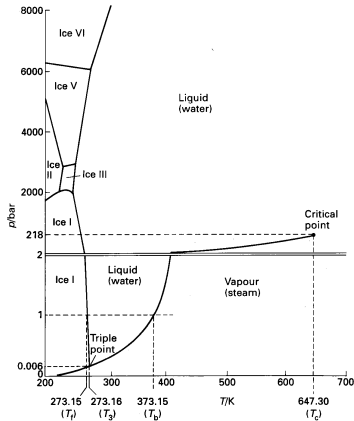
## Diagramma di fase dello zolfo





# Diagrammi di fase

## Diagramma di fase dell' $\text{H}_2\text{O}$

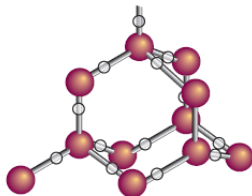




# Diagrammi di fase

## Diagramma di fase dell' $\text{H}_2\text{O}$

- **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  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  (**polimorfismo**)



struttura del ghiaccio (Ice-I)

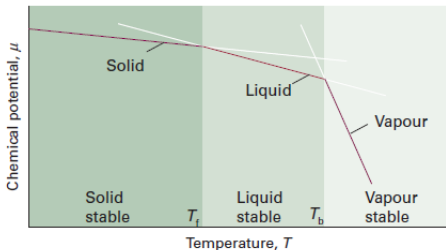


# Diagrammi di fase

## 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

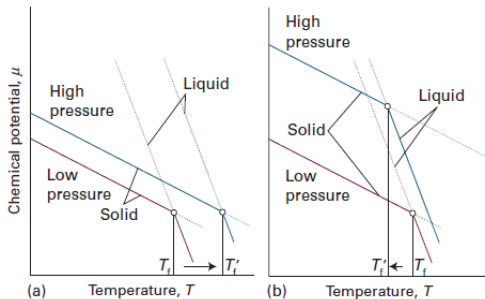


# Diagrammi di fase

## 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



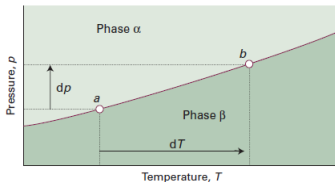
# Aspetti termodinamici

## Equazione di Clapeyron

### derivazione

- Fasi  $\alpha$  e  $\beta$  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  $\alpha$  e  $\beta$  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**
  - $\Delta_{sub}H_m = \Delta_{fus}H_m + \Delta_{vap}H_m$
  - $V_m(g) \gg V_m(l) \sim V_m(s)$
  - $V_m(l) > V_m(s)$  **eccetto**:  $H_2O$ , 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:  $\Delta_{\text{vap}}H = 2258 \text{ Jg}^{-1}$ ,  $V_m(l) = 18.78 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ,  $V_m(g) = 30.199 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 18.015 \text{ g}$  (MW =  $18.015 \text{ g mol}^{-1}$ ):

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

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



# Aspetti termodinamici

## Equazione di Clapeyron

### esempio

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

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

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



# Aspetti termodinamici

## Equazione di Clapeyron

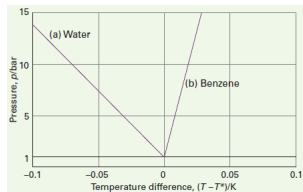
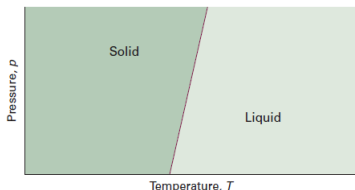
### curva di equilibrio solido-liquido

- Assumiamo  $\Delta_{fus}H$  e  $\Delta V_m$  indipendenti da  $T$ :

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

$$\bullet \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left( 1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \simeq \frac{T_2 - T_1}{T_1} \implies p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{fus}H}{T_1 \Delta V_m} (T_2 - T_1)$$

- $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \simeq x$  ( $x$  piccolo)
- retta con pendenza **elevata** (piccoli  $\Delta V_m$ )
- pendenza **positiva** per  $\Delta V_m > 0$



curva di equilibrio solido-liquido

dipendenza della pendenza dal segno di  $\Delta V_m$



# Aspetti termodinamici

## Equazione di Clapeyron

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

- Assumiamo:

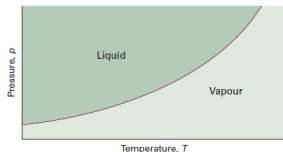
- $\Delta V = V(g) - V(l) \sim V(g)$  ( $p \sim 1 \text{ bar} \Rightarrow \frac{V_{H_2O(g)}}{V_{H_2O(l)}} \sim 10^3$ )

- 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  $\Delta T$
  - deviazioni dovute a non idealità del gas e dipendenza di  $\Delta_{vap}H_m$  da  $T$
- $\int_{\ln p_1}^{\ln p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 
  - misurando la pressione di vapore 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  $\Delta_{vap}H = 30.76\text{kJmol}^{-1}$ . Se in una distillazione sottovuoto il benzene bolle a  $30.00\text{ }^\circ\text{C}$ , a quale valore bisogna abbassare la  $p$ ?
- A  $T = T_b$ ,  $p_{vap} = p_{ex}$ , pressione agente sul sistema
- Assumiamo  $\Delta_{vap}H_m$  costante per  $T \in [303.15\text{K} - 353.25\text{K}]$

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



# Aspetti termodinamici

## Equazione di Clausius-Clapeyron

### determinazione sperimentale di $T_b$

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

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

- $T_b$ : 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  $7.5 \times 10^{-4} \frac{\Delta P}{\text{kPa}}$



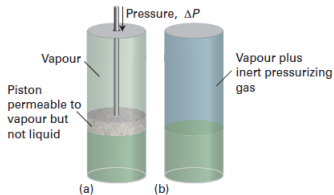
# Aspetti termodinamici

## 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

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



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



# Aspetti termodinamici

## Variazione 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:

$$\begin{aligned} \int d \ln p &= \int \frac{V_m(l)}{RT} dp_t + c \simeq \frac{V_m(l)}{RT} p_t + c \\ \ln p &= \frac{V_m(l)}{RT} p_t + c \\ \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) &= \frac{V_m(l)}{RT} (p_t - p^*) \end{aligned}$$

- 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' $\text{H}_2\text{O}$  contiene un gas inerte **insolubile** alla  $p$  di 1 bar.

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

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

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



# Aspetti termodinamici

## Esempi

- Calcolare la pressione di vapore di  $\text{H}_2\text{O(l)}$  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<sup>-1</sup>. Le densità della naftalina solida e liquida sono  $\delta[C_{10}H_8(s)]=1.145$  g mL<sup>-1</sup> e  $\delta[C_{10}H_8(l)]=0.981$  g mL<sup>-1</sup>
- 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<sup>-1</sup>);  $V(s) = \frac{1}{\delta[C_{10}H_8(s)]}$  (mL g<sup>-1</sup>)
- $1\text{L} \times 1\text{atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 1.01325 \times 10^2 \text{ J} = 24.21$  cal



# Aspetti termodinamici

## Esempi

- Introducendo i valori numerici:

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

- $T_2 = 356.65 \text{ K}$



# Aspetti termodinamici

## Esempi

Il naftalene fonde a 80.2 °C. Se la tensione di vapore del liquido è 10 torr a 85.8 °C e 40 torr a 119.3 °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:

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



# 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  $T = 120^\circ\text{C}$ , sapendo che  $T_{\text{trs}} = 95.6^\circ\text{C}$  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  $T=273.15\text{K}$ ,  $p=1\text{atm}$ :
  - $G_m(s) = G_m(l)$
  - $\left(\frac{\partial G_m(l)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_m(ice)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{fus}H_m}{T_{fus}}$
  - $\left(\frac{\partial G_m(l)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G_m(ice)}{\partial p}\right)_T = \Delta_{fus}V_m$
  - 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

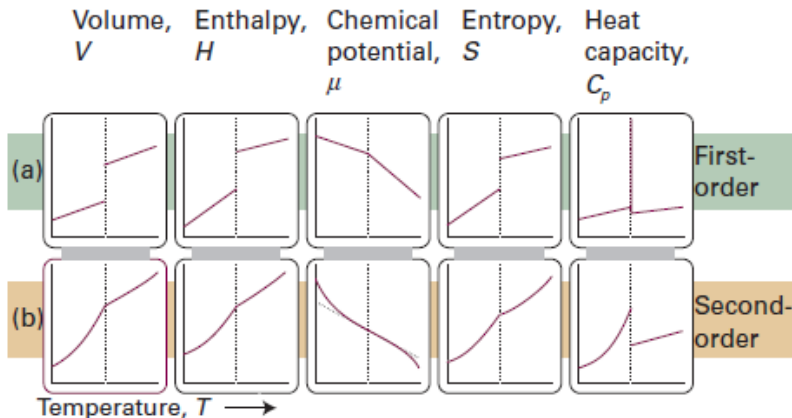
- Derivate prime **continue**
- Discontinuità nelle derivate di ordine **superiore**
  - derivate seconde per transizioni del **secondo** ordine
  - $\Delta_{trs}H_m = 0$ ;  $\Delta_{trs}S_m = 0$ ;  $\Delta_{trs}V_m = 0$
  - $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial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



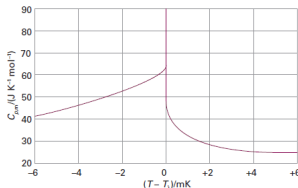


# Classificazione delle transizioni di fase in sistemi a singolo componente

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  $d\sigma$
- **$\gamma$** : **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  $1 \text{ N m}^{-1} = 1 \text{ J m}^{-2}$ .

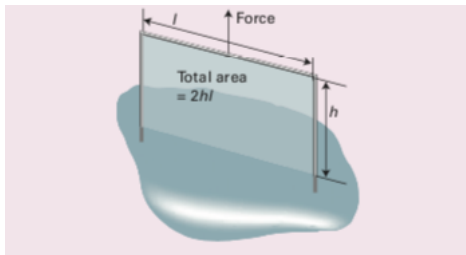


# Interfase liquido-vapore

## Tensione superficiale

significato fisico di  $\gamma$ : lavoro di formazione di un film di liquido

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



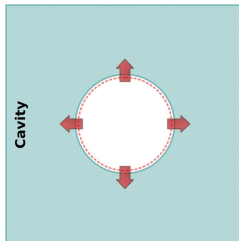


# Interfase liquido-vapore

## Tensione superficiale

lavoro di formazione di una cavità sferica di raggio  $R$

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

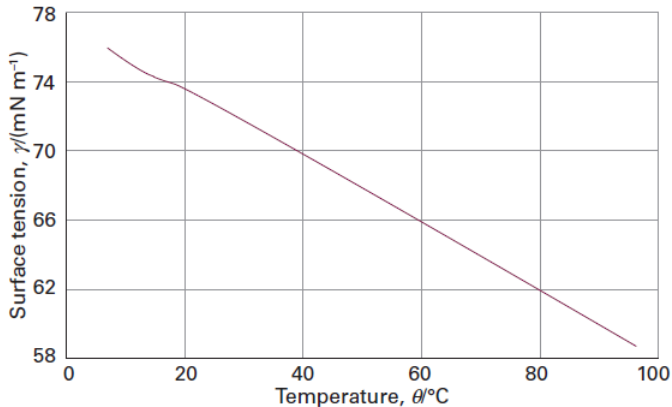




# Interfase liquido-vapore

variazione di  $\gamma$  con la temperatura

$\gamma$  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

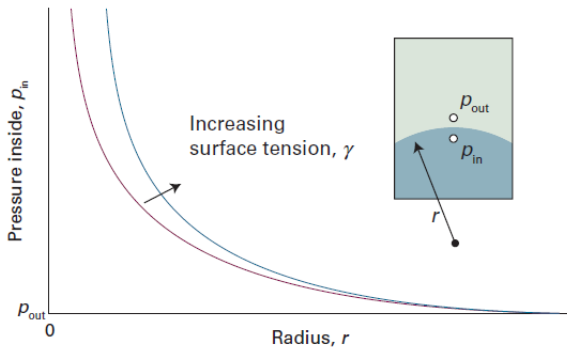
- $p_{out}$ : pressione esterna;  $p_{in}$ : pressione interna alla cavità
- $\gamma$  contribuisce alla forza agente verso l'interno della cavità
- $\sigma = 4\pi r^2 \implies d\sigma = 8\pi r dr$
- $dw = \gamma d\sigma = 8\pi r \gamma dr$ 
  - lavoro = forza  $\times$  spostamento
- All' equilibrio: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



# Interfase liquido-vapore

## Equazione di Laplace

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



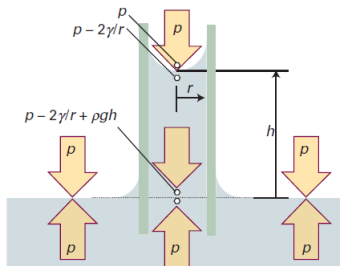
dipendenza di  $P_{in}$  dal raggio della cavità sferica



# 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  $\gamma$



innalzamento capillare



# Interfase liquido-vapore

## Angolo di bagnabilità

- **Angolo di contatto,  $\theta_c$** : 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)

