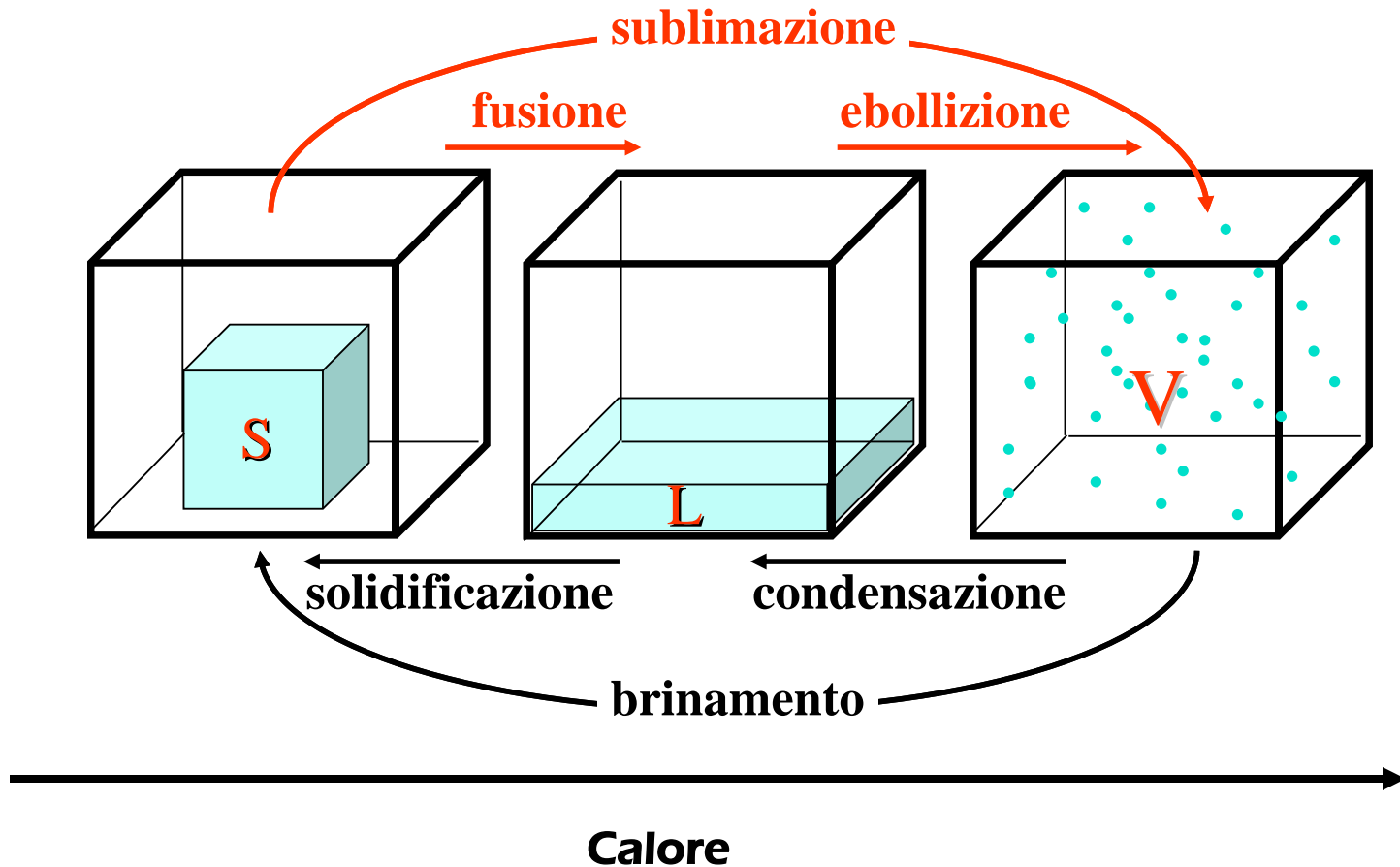


PASSAGGI DI STATO



Scrittura in formule:

- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ 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

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 specifico

Riscaldando una sostanza - sia essa solida, liquida o gassosa - il calore fornito provoca un aumento della temperatura.

La grandezza che collega il calore fornito e l'innalzamento della temperatura è il **calore specifico C**.

Esso rappresenta **la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado la temperatura di un grammo di sostanza**.

L'unità di misura è: **J/(g K)**

Poiché il calore può essere scambiato a volume o pressione costante si distingue

c_v = calore specifico a volume costante

c_p = calore specifico a pressione costante

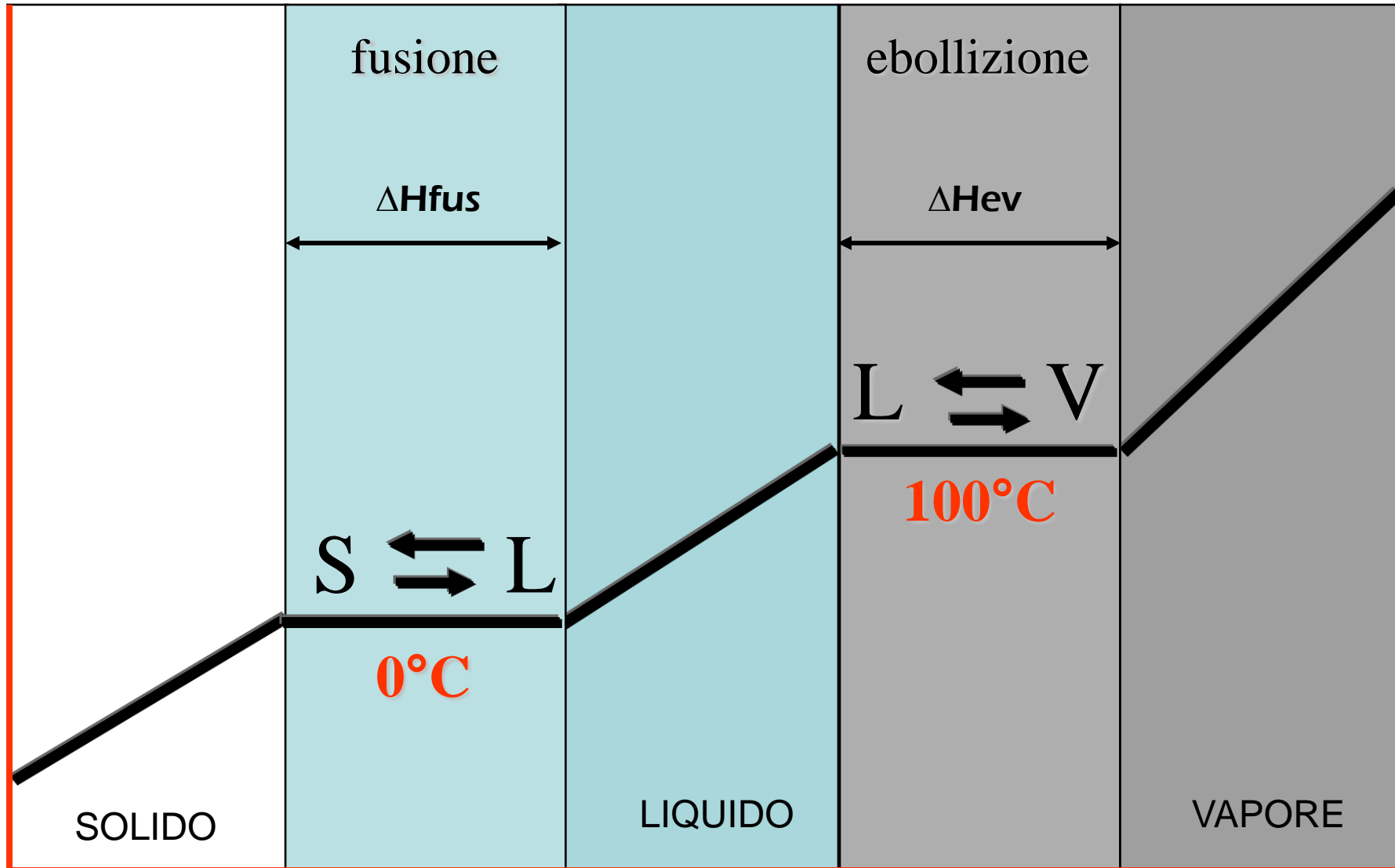
$$Q_p = c_p m (T_f - T_i) \qquad Q_v = c_v m (T_f - T_i)$$

$P=1 \text{ atm}$

H_2O

Curva di riscaldamento

T

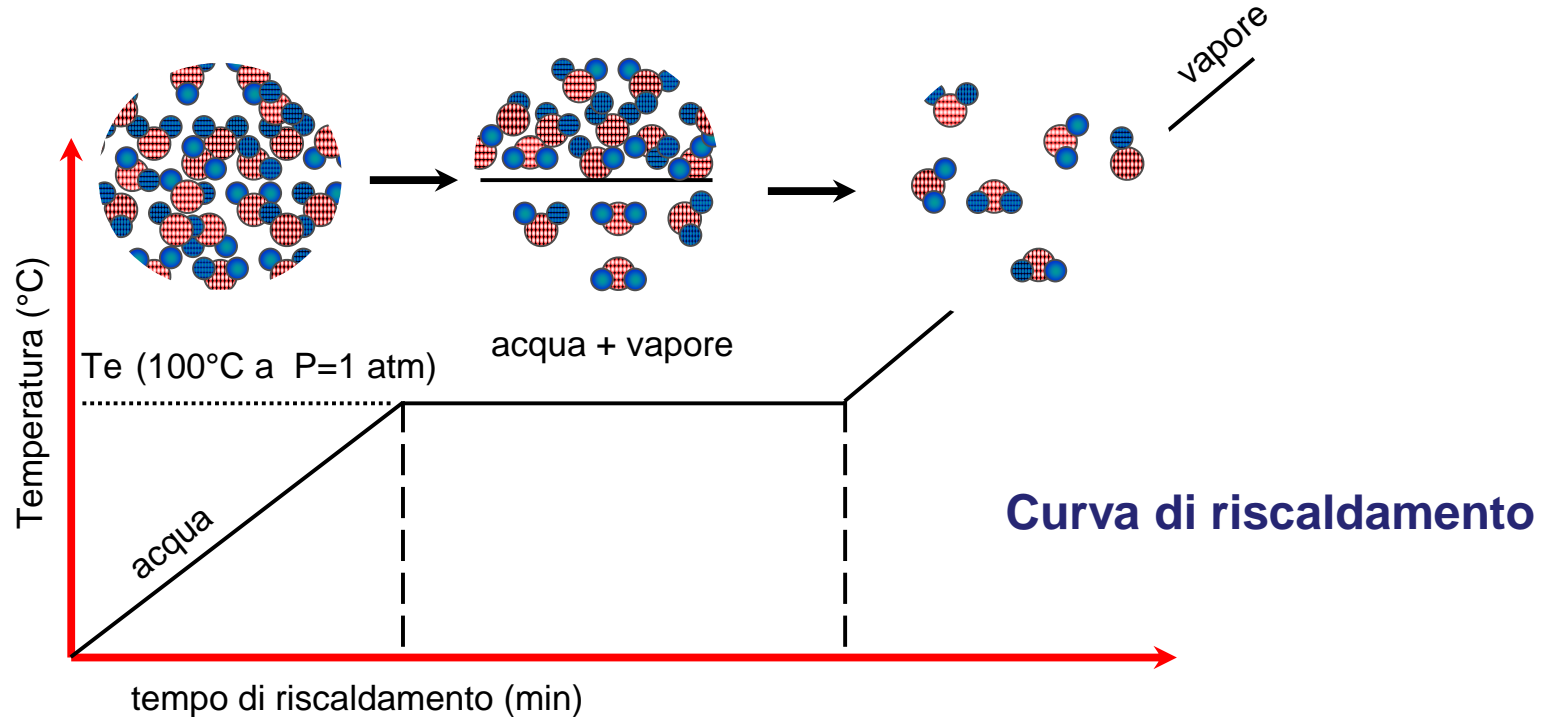


Calore fornito al sistema

Calore latente

Durante la transizione di fase 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.

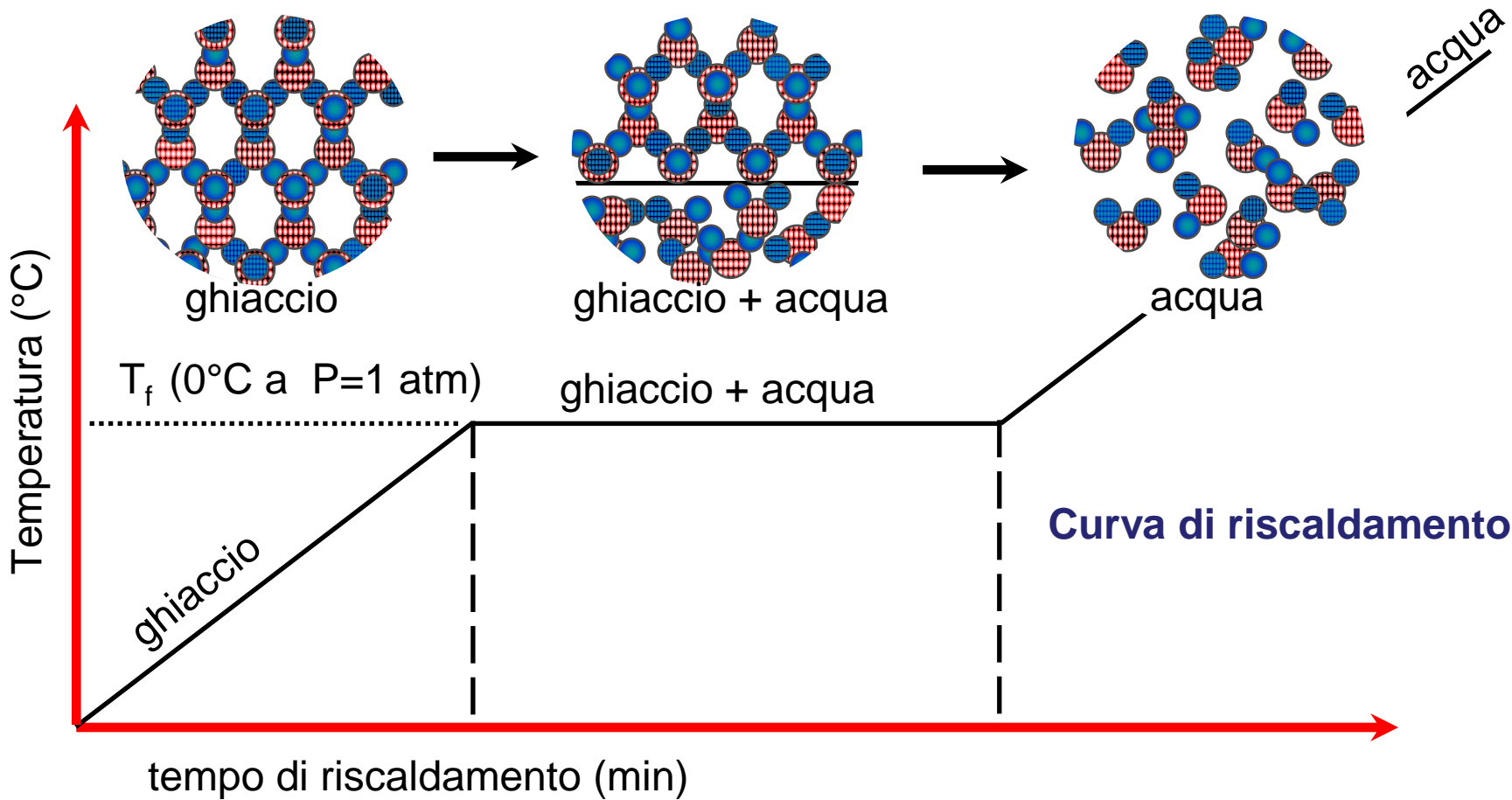
Il calore scambiato è relativo alle modificazioni delle forze intermolecolari.



Il calore fornito o ceduto durante il passaggio di fase si chiama **calore latente molare**.

Per esempio **per l'evaporazione si parla di calore latente molare di evaporazione** e si indica con

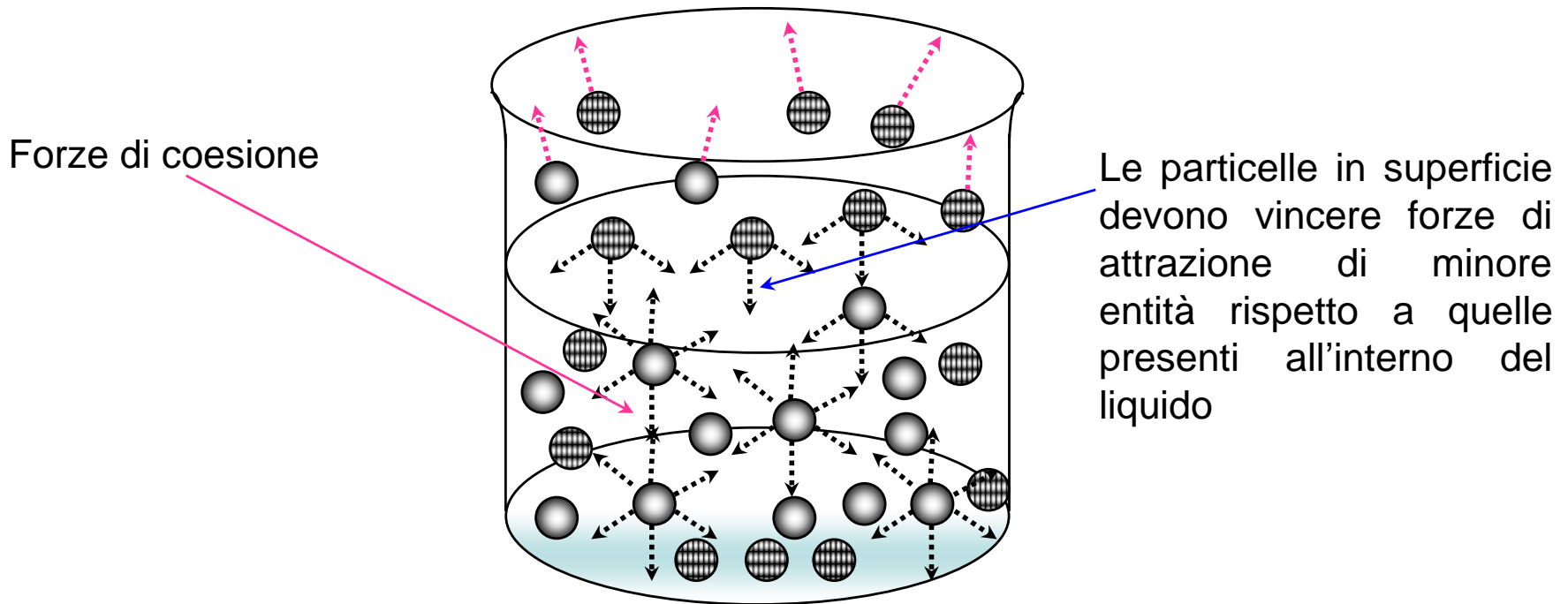
$$\Delta H_{ev}$$



Tensione di vapore

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

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

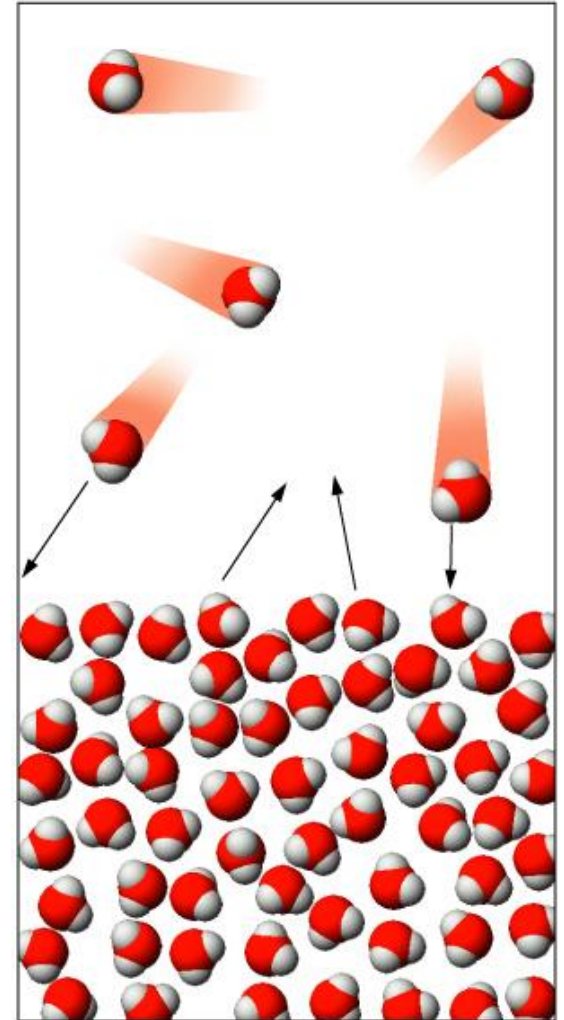


Le molecole possono sia sfuggire dalla superficie del liquido verso il vapore che ricondensare dal vapore verso la superficie del liquido.

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

La pressione parziale del vapore sovrastante il liquido aumenta progressivamente e con essa aumenta il numero di molecole presenti in fase vapore

La probabilità che molecole del vapore collidano con la superficie del liquido e ricondensino in fase liquida aumenta quando cresce il numero di particelle in fase vapore.



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

La pressione parziale esercitata dal vapore in condizioni di equilibrio con il suo liquido è chiamata **tensione (pressione) di vapore**.

La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura.

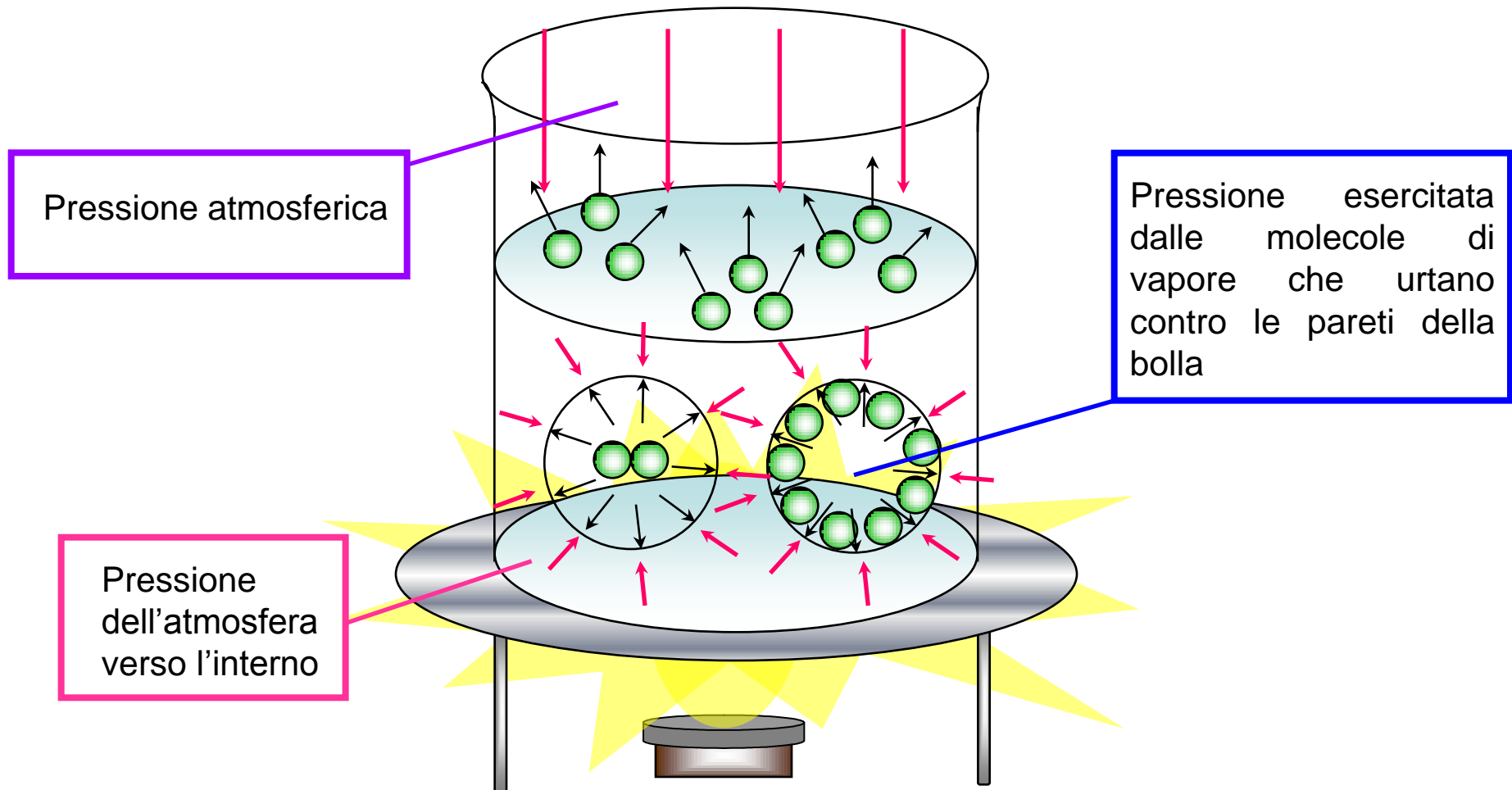
Al crescere della temperatura aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido.

La tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.

L'ebollizione

L'acqua bolle a 100°C perché, a tale temperatura, la tensione di vapore dell'acqua diventa pari a 1 atmosfera.

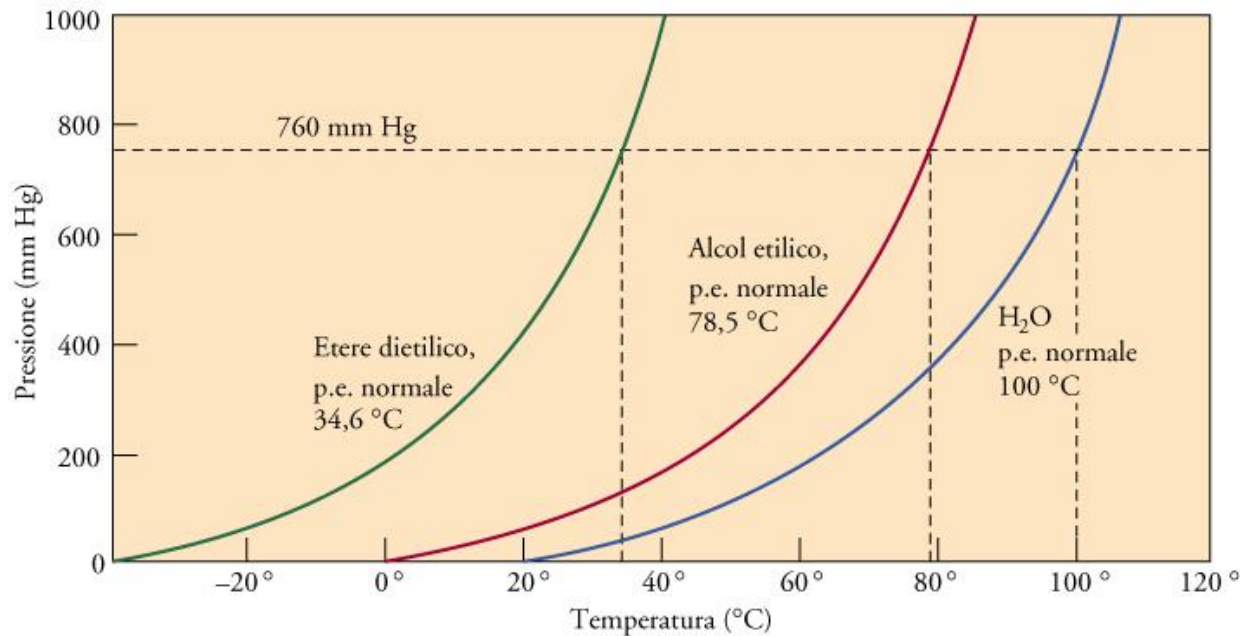
In questa situazione la pressione del vapore consente la formazione di bolle di vapore all'interno del liquido che così comincia a bollire



La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura.

Al crescere della temperatura aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido.

La tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.



Equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{passaggio}}}{T\Delta V}$$

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\frac{\Delta H_{ev}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Indica come varia la pressione di vapore con la temperatura.

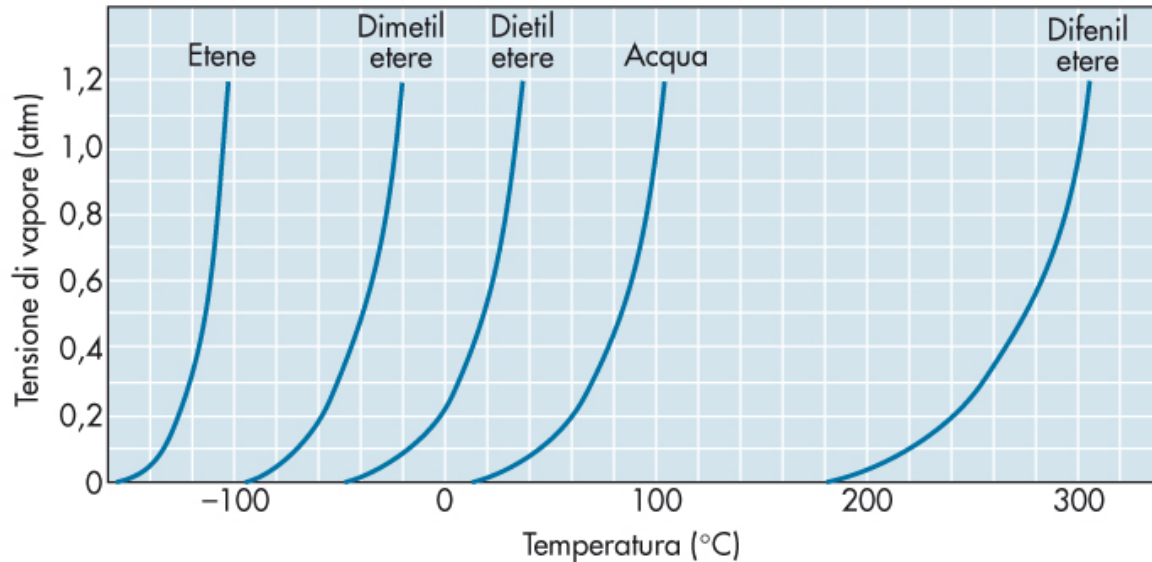


Figura 11.3

Rappresentazione della legge di Clausius-Clapeyron per vari liquidi.

Quindi per il passaggio da una fase condensata al vapore si ha:

$$\text{SOLIDO} \leftrightarrow \text{VAPORE} \quad \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{subl}}}{RT} + C$$

$$\text{LIQUIDO} \leftrightarrow \text{VAPORE} \quad \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{ev}}}{RT} + C$$

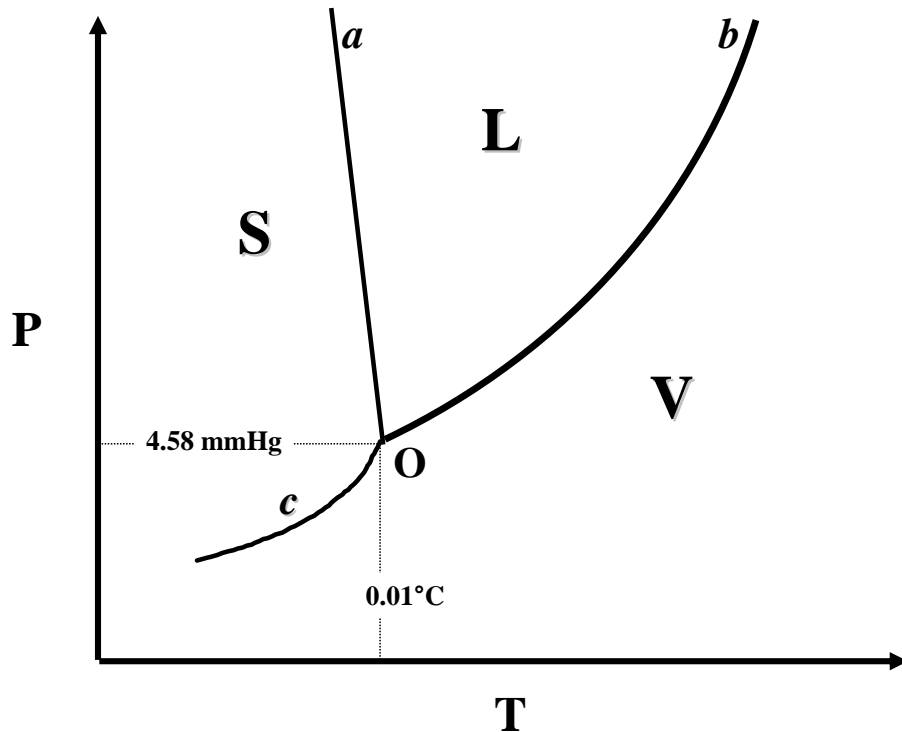
Per il passaggio da solido – liquido, le variazioni di pressione rispetto alla temperatura sono date da:

$$\text{SOLIDO} \leftrightarrow \text{LIQUIDO} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T\Delta V}$$

DIAGRAMMI DI FASE

E' un grafico pressione-temperatura in cui ogni punto del grafico rappresenta uno stato (fase o equilibrio di fase) in cui può trovarsi una sostanza.

Esso 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.



Curva a: FUSIONE ↔ SOLIDIFICAZIONE

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\Delta V}$$

Curva b: EVAPORAZIONE ↔ CONDENSAZIONE

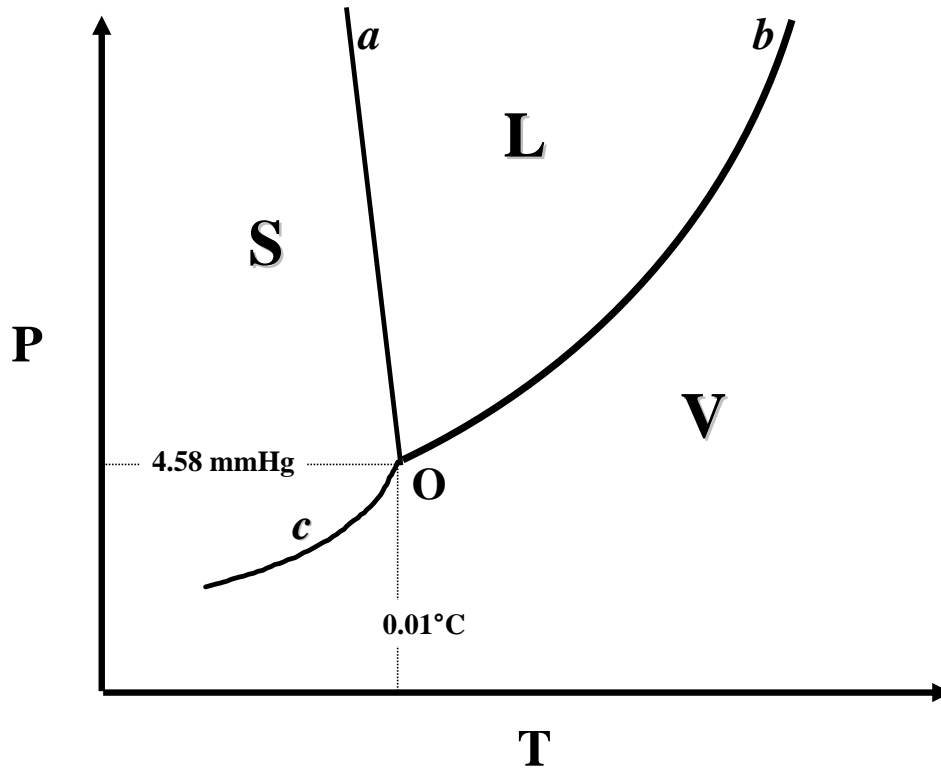
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{ev}}{RT} + C$$

Curva c: SUBLIMAZIONE ↔ BRINAMENTO

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{subl}}{RT} + C$$

Punto O: E' il punto triplo, a cui corrispondono le condizioni di temperatura e pressione per cui coesistono le tre fasi in equilibrio

DIAGRAMMA DI FASE DELL'ACQUA



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

La sua pendenza è:

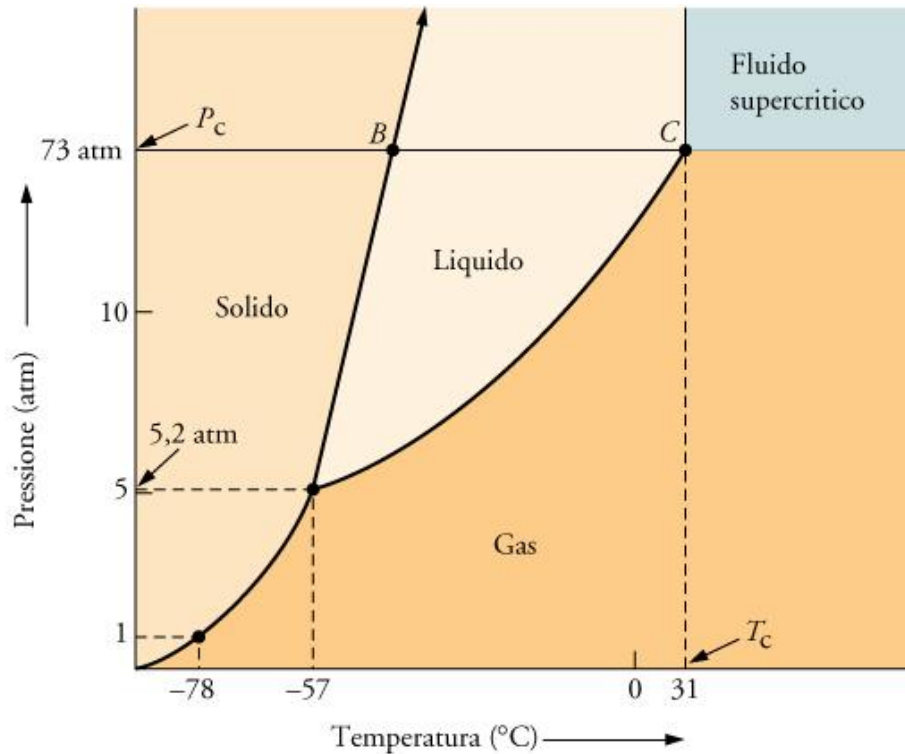
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\Delta V}$$

Per l'acqua:

$\Delta V = V_{liq} - V_{sol}$ è negativo poiché il volume molare del ghiaccio è maggiore di quello del liquido.

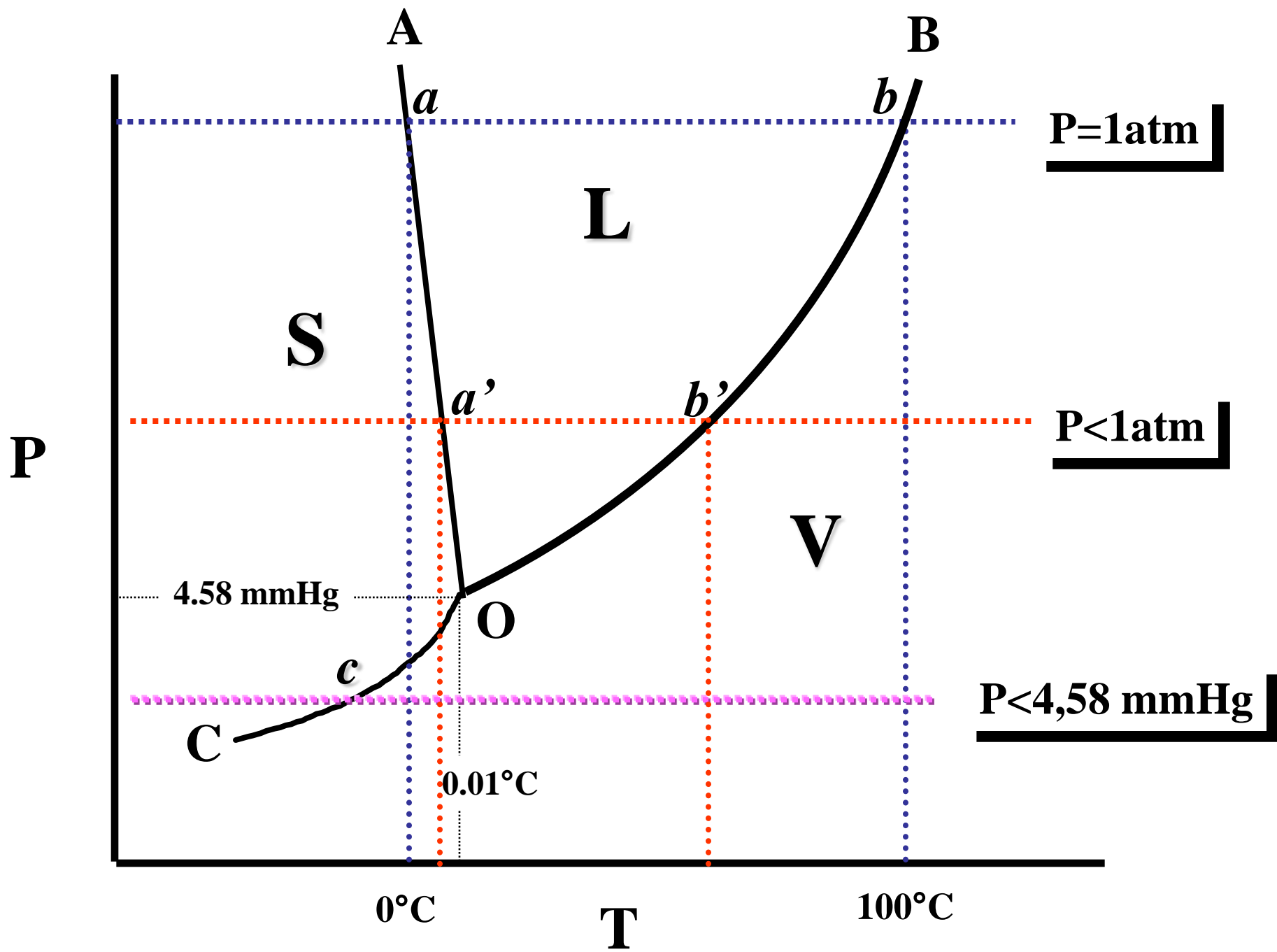
Quindi la retta di equilibrio solido – liquido ha pendenza negativa.

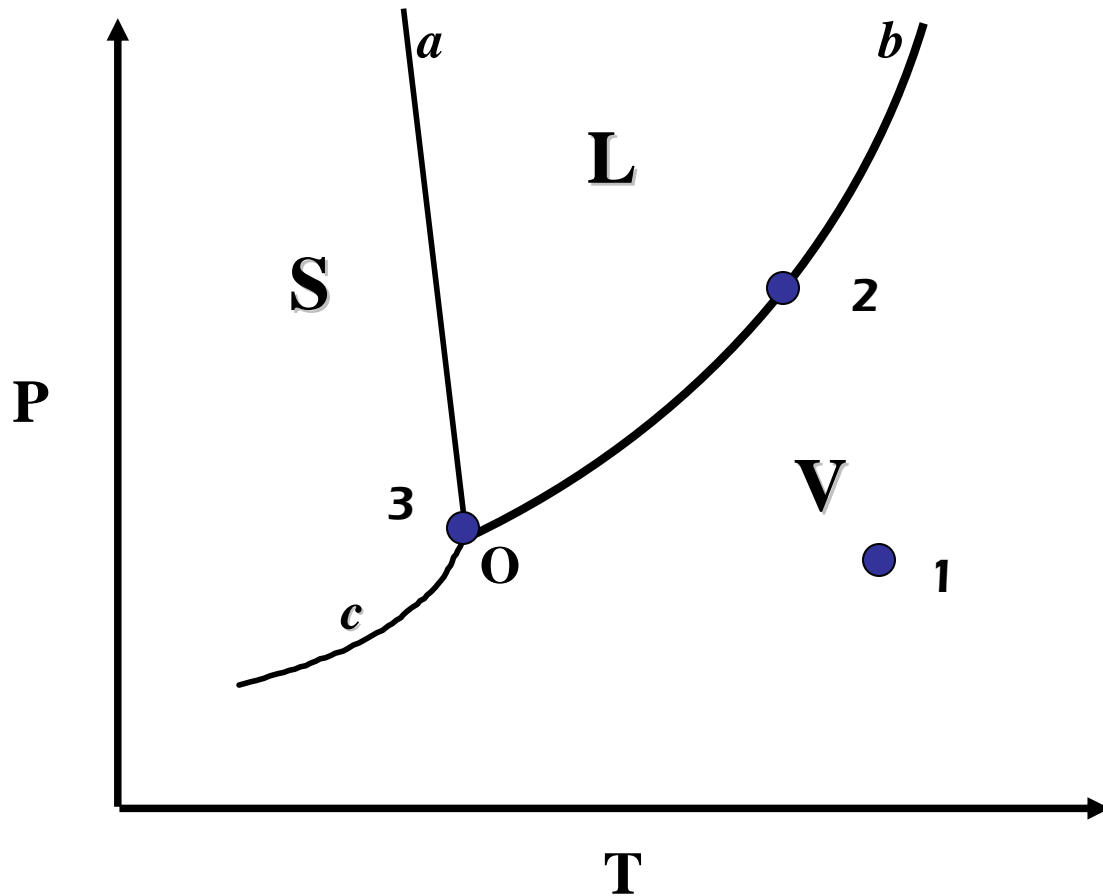
DIAGRAMMA DI FASE CO₂



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 solido-liquido ha pendenza positiva.

Il punto triplo della anidride carbonica si trova ad una pressione pari a 5.2 atm. Quindi a pressione atmosferica la CO₂ solida sublima senza prima fondere (ghiaccio secco).





Punto 1 - BIVARIANTE: posso far variare in modo indipendente P e T senza alterare il sistema.

Punto 2 - MONOVARIANTE posso far variare in modo indipendente solo P o T senza alterare il sistema.

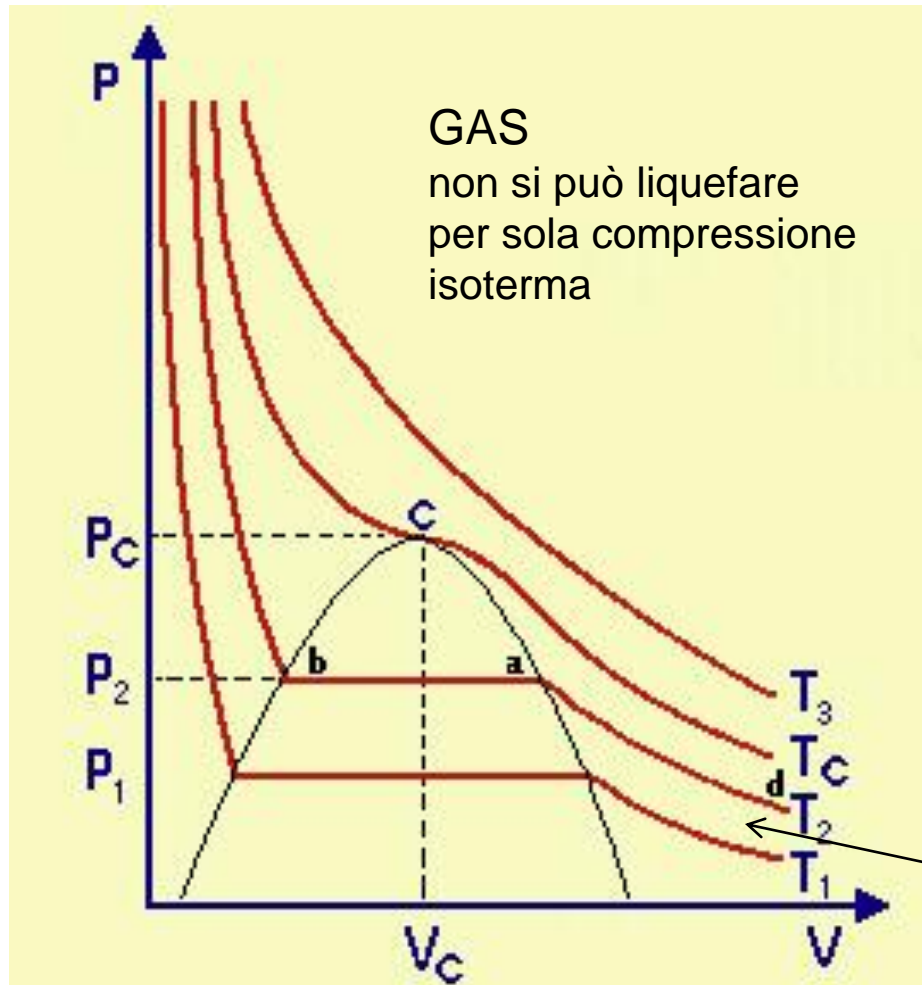
Punto 3 – ZEROVARIANTE

Diagrammi P-V per una sostanza pura

Partendo dal punto d si ha il vapore.

Riducendo il volume in condizioni isoterme il vapore inizia a condensare (a-b).

Se si continua a comprimere il liquido, non si osserva una apprezzabile variazione di volume.

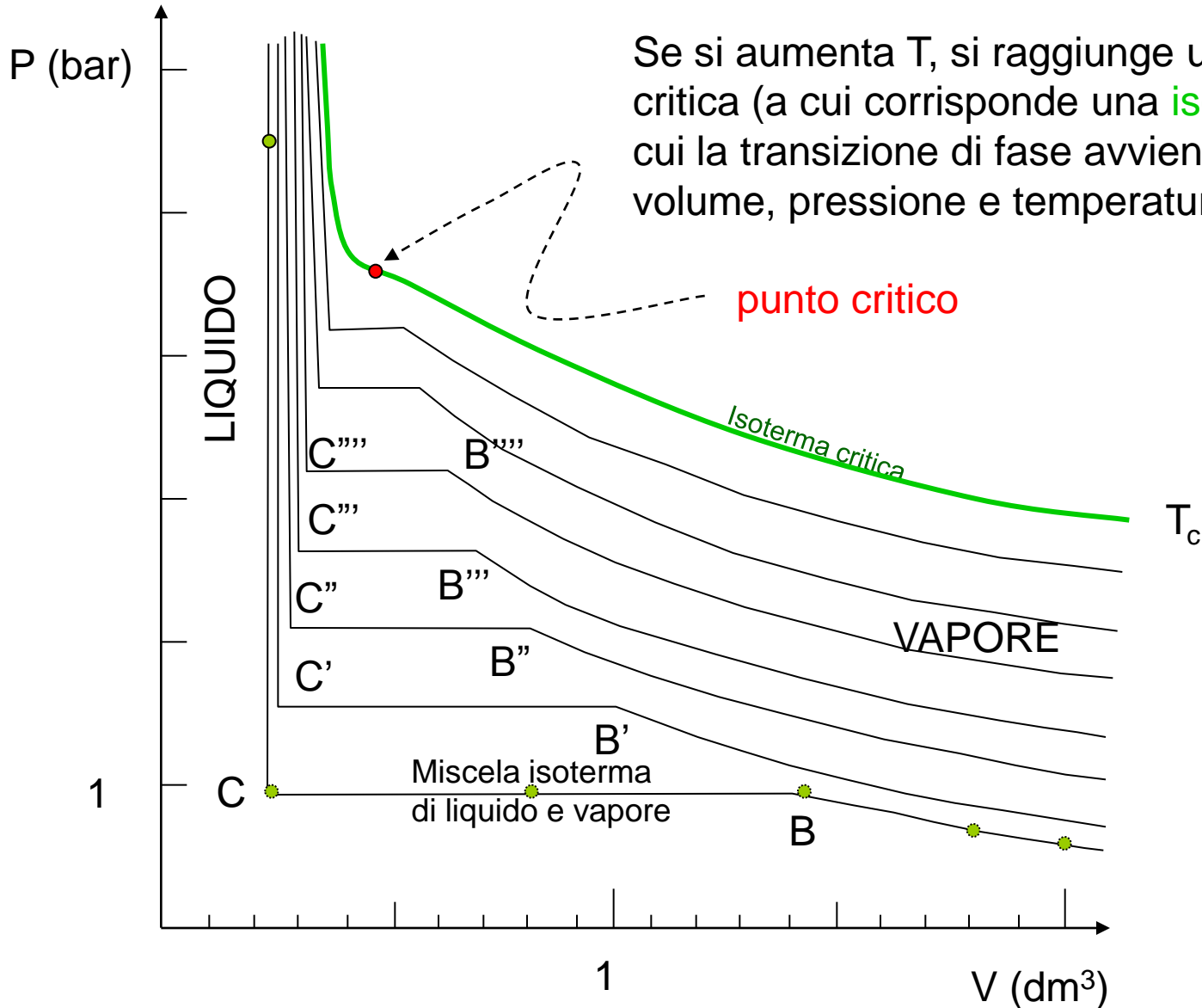


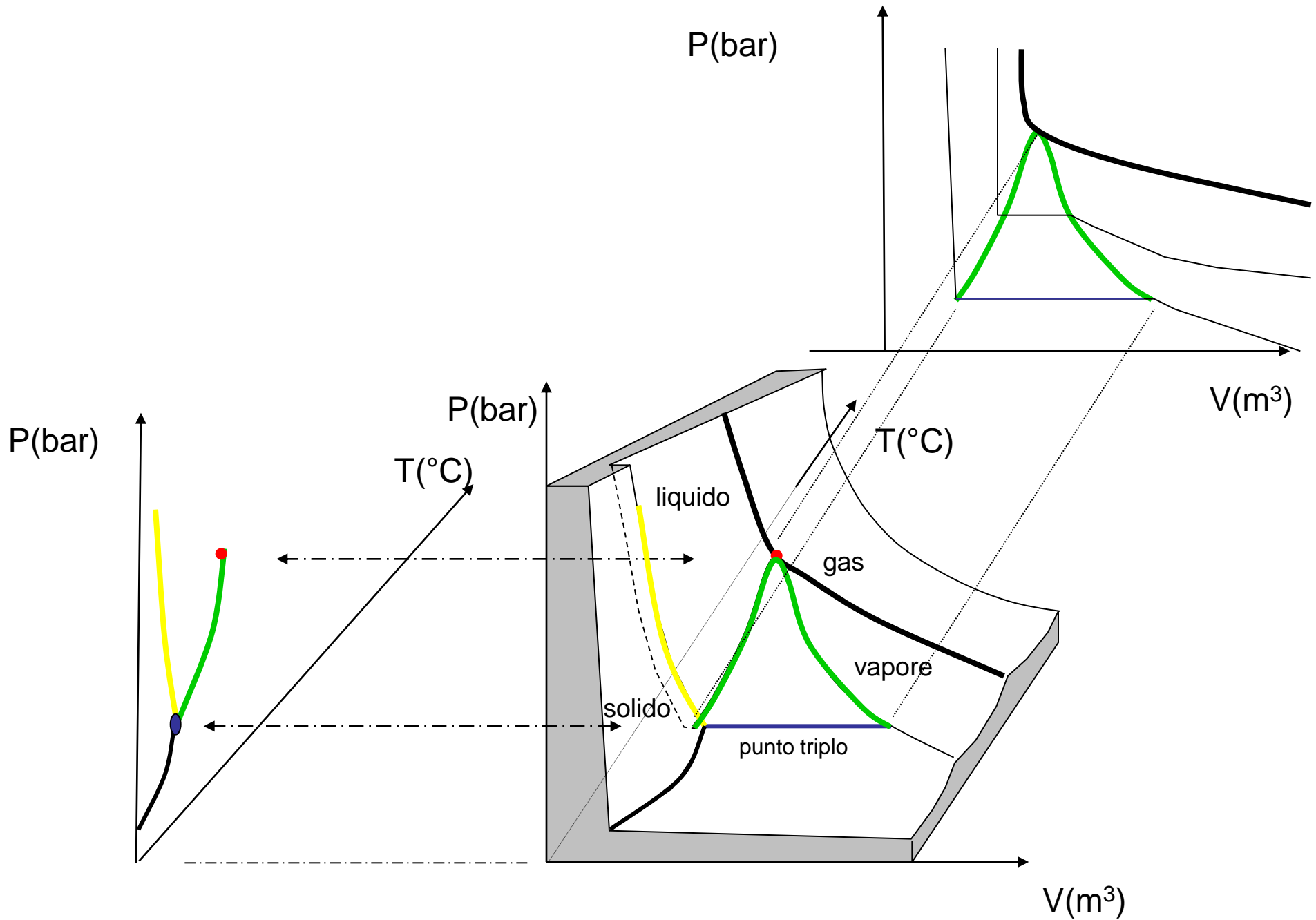
Se si ripete la procedura con vapore acqueo a temperatura maggiore si ottiene una curva analoga alla recedente.

L'intervallo di volume tra il punto di vapore saturo e quello di liquido saturo è più piccolo.

Zona del Vapore

Diagrammi P-V per una sostanza pura





Passaggi di fase derivazione della Clausius Clapeyron

$$\begin{array}{ccc} G=H-TS & \longrightarrow & G=E+PV-TS \\ \downarrow & & \downarrow \\ \underbrace{H=E+PV} & & \underbrace{E=Q-W} \\ & & \text{Primo principio} \end{array}$$

$G=Q-W+PV-TS$

$$G=Q-W+PV-TS$$
$$dG = dQ - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

✓ ✓

$$dG = dQ - VdP - TdS - SdT$$

✓ ✓

$$dQ=TdS$$

Secondo principio

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Il passaggio di fase è un equilibrio, quindi per il generico passaggio dalla fase 1 alla 2 si ha:

$$\Delta G = 0 \rightarrow G_{f1} = G_{f2} \rightarrow dG_{f1} = dG_{f2}$$

$$V_{f1}dP - S_{f1}dT = V_{f2}dP - S_{f2}dT$$

Riordinando i termini:

$$dP(V_{f1} - V_{f2}) = dT(S_{f1} - S_{f2})$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{f2} - S_{f1}}{V_{f1} - V_{f2}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

essendo

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{passaggio}}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{passaggio}}{T\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{passaggio}}{T\Delta V}$$

Per passaggio di fase liquido - vapore si avrà quindi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{T(V_{vap} - V_{liq})}$$

Il volume delle fasi condensate (liquido e solido) è trascurabile rispetto al volume del vapore.

Per l'acqua per esempio:

Volume molare T=25°C P=1 atm	SOLIDA	V=20 cm ³
	LIQUIDA	V=18 cm ³
	VAPORE	V=22.41 dm ³

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{TV_{vap}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{TV_{vap}}$$

Per una mole di vapore possiamo sostituire V_{vap} utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$V_{vap} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{ev}}{RT^2}$$

separando le variabili

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{ev} dT}{RT^2}$$

Integrando tra P_1, T_1 e P_2, T_2 si ha:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{ev} dT}{RT^2}$$
$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\frac{\Delta H_{ev}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$