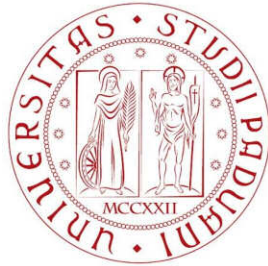


Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



Gli equilibri di fase

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail laura.orian@unipd.it



Alcune definizioni

Tensione di vapore: è la pressione di un vapore in equilibrio con la sua fase condensata.

Ebollizione: in un contenitore aperto inizia quando la tensione di vapore del liquido eguaglia il valore della pressione esterna.

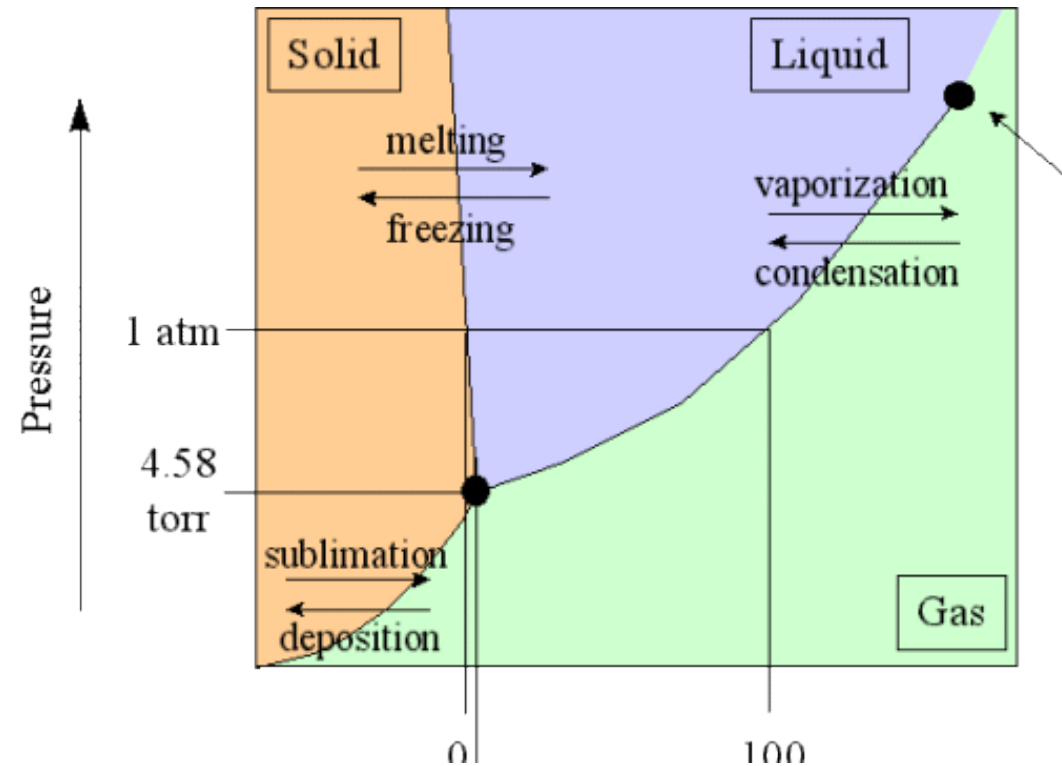
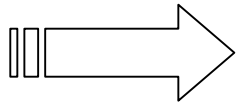
Punto di ebollizione: temperatura a cui avviene l'ebollizione, cioè temperatura a cui la tensione di vapore del liquido eguaglia la pressione esterna.

Punto critico: in un contenitore chiuso è la temperatura a cui la densità del vapore uguaglia quella del liquido restante: sparisce l'interfaccia vapore-liquido ed una fase uniforme occupa il recipiente (gas).

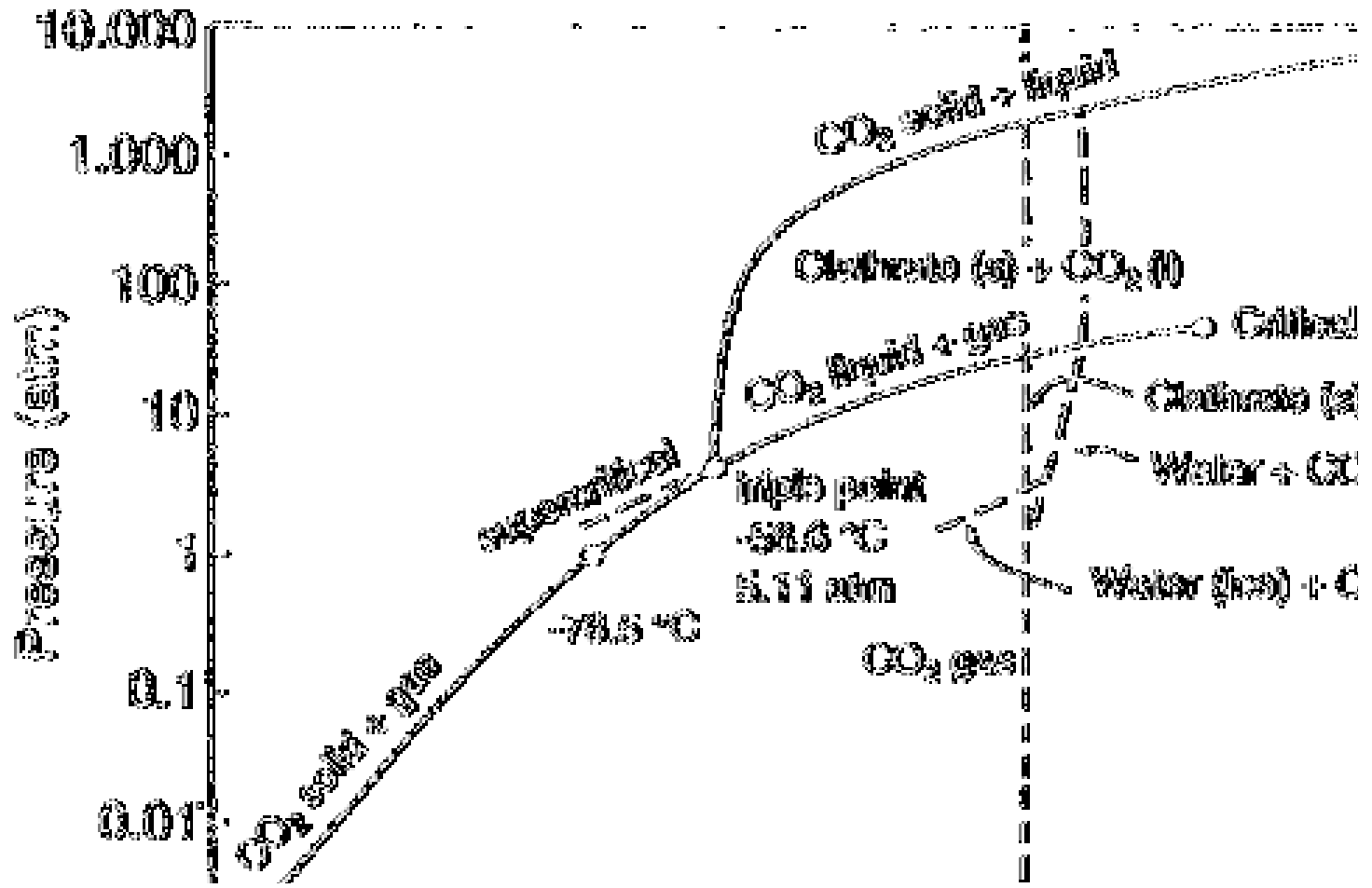
Punto triplo: set di condizioni alle quali tre fasi diverse coesistono, in genere solido-liquido-vapore. Per una data sostanza il punto triplo si verifica solo ad una data pressione e temperatura caratteristiche.



Commentare i diagrammi di stato di acqua e anidride carbonica. Perché riusciamo a pattinare sul ghiaccio? Perché l'anidride carbonica è un gas?



La prima risposta è una conseguenza dell'*anomalia* del diagramma di stato dell'acqua che mostra una pendenza negativa della linea che separa la fase solida e la fase liquida.



La seconda risposta si ricava osservando il diagramma di stato della anidride carbonica. In condizioni ambientali è un gas!

Coesistenza di due fasi

All'equilibrio, il potenziale chimico di una sostanza deve essere lo stesso, qualunque sia il numero di fasi presenti.

Questo consegue dal II principio:

se in due fasi coesistenti (es. 1 e 2) di una sostanza il potenziale chimico è diverso, per esempio μ_1 e μ_2 , con $\mu_1 > \mu_2$, in seguito allo spostamento di dn moli da 1 a 2 il sistema subisce una diminuzione di energia libera $dG = (\mu_2 - \mu_1)dn < 0$; quindi si tratta di un processo spontaneo, che avviene finchè i due potenziali chimici sono uguali.

Stabilità di una fase e transizioni di fase

All'equilibrio il potenziale chimico di una sostanza è lo stesso in tutto il campione, indipendentemente dal numero di fasi presenti.

Ad una data pressione una fase è *termodinamicamente stabile* nell'intervallo di temperatura in cui ha un potenziale chimico inferiore rispetto a qualsiasi altra fase.

Dipendenza dalla temperatura della stabilità di una fase

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m$$

All'aumentare della temperatura il potenziale chimico di una sostanza pura diminuisce (perché $S_m > 0$ sempre).

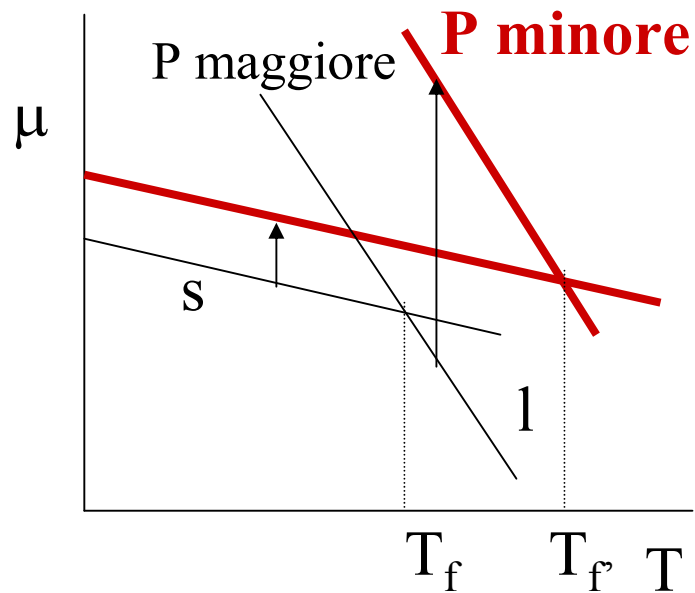
Inoltre la pendenza è maggiore per i gas che per i liquidi, la cui pendenza è maggiore di quella per i solidi. Infatti $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$.

Dipendenza dalla pressione della stabilità di una fase

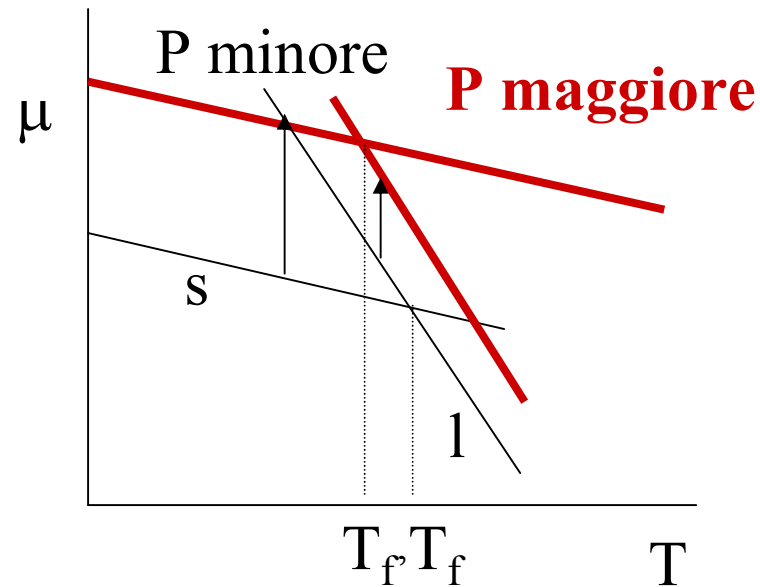
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m$$

Applicando una pressione ad un campione la maggior parte delle sostanze fonde a temperatura più alta, come se la pressione impedisse la formazione della fase liquida meno densa.

L'effetto sulla temperatura di fusione di un aumento di pressione si spiega in termini di un aumento del potenziale chimico (poiché $V_m > 0$). Poiché in generale $V_m(l) > V_m(s)$, l'equazione predice che un aumento di pressione fa aumentare il potenziale chimico di un liquido più di quello di un solido, facendo di conseguenza aumentare la temperatura di fusione, come si vede dalle due figure.



CO₂ : $V_m(l) > V_m(s)$



H₂O : $V_m(l) < V_m(s)$

Effetto della pressione applicata ad una fase condensata sulla tensione di vapore

Quando si applica una pressione sulla fase condensata la tensione di vapore aumenta.

$$P_g = P^* e^{V_m \Delta P_l / RT}$$

V_m volume molare del liquido
 P^* tensione di vapore normale

Linee di fase

I confini tra due fasi possono essere tracciati in base alle coppie di valori di T e P ai quali le due fasi coesistono, cioè hanno uguale potenziale chimico.

Per comodità si definiscono le pendenze di queste linee, dP/dT .

Date due fasi α e β , all'equilibrio: $\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$

Se P e T son variate infinitesimamente, mantenendo l'equilibrio

$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ Poichè $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ si ha che:

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dP = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dP$$

Riarrangiando si ottiene l'equazione di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

che si applica a tutte le transizioni di fase di una sostanza pura.

Equilibrio solido-liquido

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

Integrando:


$$P = P^* + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \frac{T}{T^*}$$

È quasi una
retta!

Equilibrio liquido-vapore

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V_{vap}}$$

Assumendo che (i) $\Delta V_{vap} \approx V_m(g)$ e (ii) il gas sia perfetto, si ricava l'equazione di Clausius Clapeyron:


$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

Integrando:

$$P = P^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right)$$

NB La linea si ferma alla temperatura critica.

Equilibrio solido-vapore

E' analoga alla precedente:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2}$$

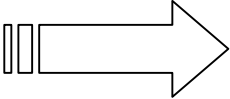
Integrando:

$$P = P^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right)$$

NB Poiché l'entalpia di sublimazione è maggiore di quella di evaporazione, la curva di sublimazione è più ripida di quella di evaporazione.



La tensione di vapore del CH_2Cl_2 a 24.1°C è 400 Torr e la sua entalpia di evaporazione è 28.7 KJ mol^{-1} . Stimare la temperatura a cui la tensione di vapore è 500 Torr.


$$P = P^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right)$$

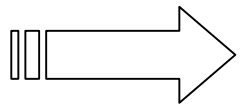
Riarrangiando si ottiene:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T^*} + \frac{R}{\Delta H_{vap}} \ln \frac{P^*}{P} =$$
$$= \frac{1}{297.25} + \frac{8.314}{28.7 \times 10^3} \ln \frac{400}{500} = 3.3 \times 10^{-3} K^{-1}$$

E cioè $T=303$ K.



La tensione di vapore di un liquido nell'intervallo di temperatura 200K-260K segue l'espressione $\ln P(\text{Torr}) = 16.255 - 2501.8/T(\text{K})$.
Calcolare l'entalpia di evaporazione del liquido.



$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} = \frac{2501.8}{T^2}$$

Da cui segue che $\Delta H_{vap} = 2501.8 \times 8.314 = 20.80 \text{ KJ mol}^{-1}$



L'entalpia di fusione del mercurio è $2.292 \text{ KJ mol}^{-1}$ e il suo punto di congelamento normale è 234.3 K con una variazione del volume molare di $+0.517 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A che temperatura congelerà il fondo di una colonna di mercurio alta 10 m se la densità è 13.6 g cm^{-3} ?

⇒ Si parte dall'equazione di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\Delta T \approx \frac{T\Delta V}{\Delta H} \Delta P \quad \Delta P = \rho gh$$

$$\Delta T = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \rho gh = \frac{234.4 \times 12.6 \times 10^3 \times 9.81 \times 10 \times 0.517 \times 10^{-6}}{2 \times 292 \times 10^3} = 0.070 \text{ K}$$

Il punto di congelamento è pertanto 234.5 K .