

# **Termodinamica e laboratorio**

## **A.A. 2008-2009**

### **II - Transizioni e Diagrammi di fase (fenomenologia)**

**Questi Appunti-Parte II sono dedicati alla trattazione delle transizioni di fase e quindi dei diagrammi di fase da un punto di vista fenomenologico, soprattutto con esempi e grafici.**

### Equazione di stato di un sistema termodinamico (richiamo)

Per una sostanza pura, lo stato può essere descritto utilizzando la temperatura  $T$ , la pressione  $P$ , il volume  $V$  e il numero delle moli  $n$  del sistema. I valori dei parametri possono essere definiti solo nel caso in cui il sistema si trova nell'equilibrio termodinamico, cioè i suoi parametri termodinamici ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) non cambino nel tempo.

Possiamo descrivere lo stato di questo sistema tramite un'equazione, detta 'equazione di stato': relazione matematica che lega i parametri caratteristici del sistema. Genericamente per una sostanza pura si può scrivere

$$f(P, V, T) = 0$$

In principio tutti i sistemi hanno la loro equazione di stato; in realtà ci sono solo equazioni di stato che possono essere utilizzate per descrivere il sistema reale, in un dato intervallo di temperatura e pressione, in modo più o meno approssimato.

**Diagramma di fase: in generale, date le variabili termodinamiche  $X, Y, Z$ , fissata  $X$ , variando  $Y$ , come varia  $Z \Rightarrow$  grafico  $Z$  vs  $Y$  a  $X = \text{cost}$**

Per un gas perfetto, in equilibrio, le variabili di stato sono legate dalla relazione:

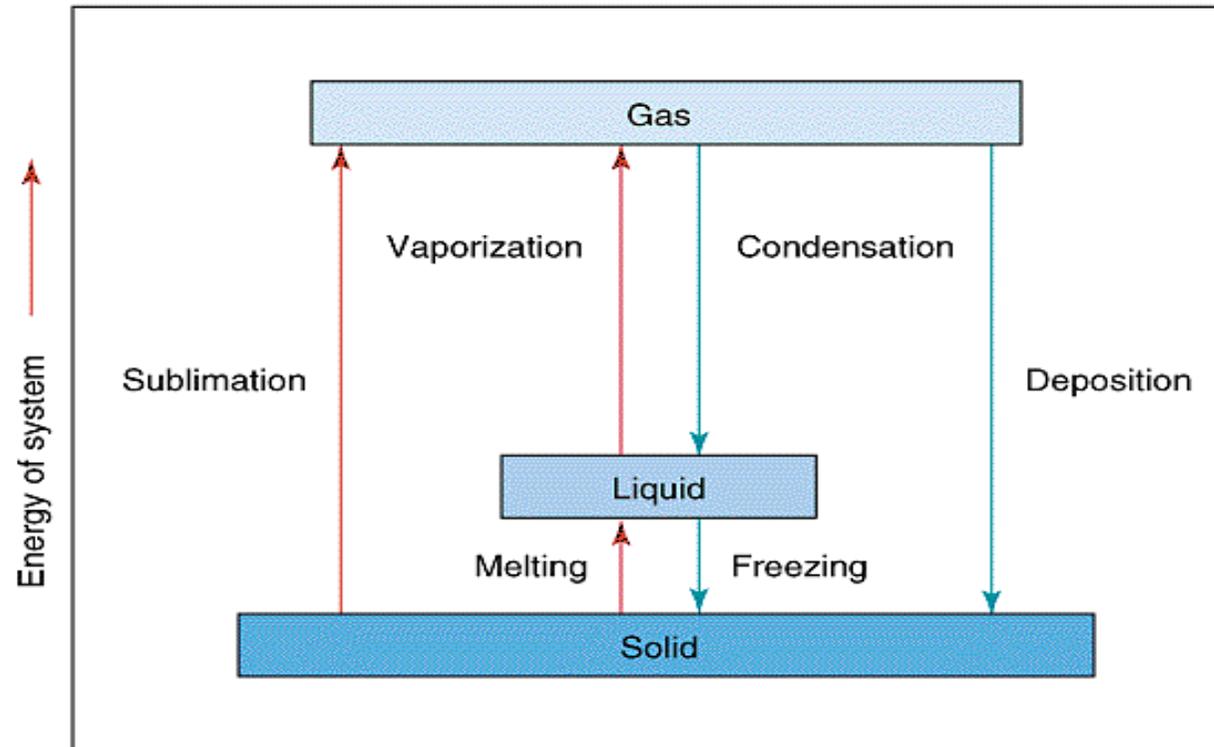
$$\textit{Equazione di stato dei gas perfetti: } PV = nRT$$

L'equazione di stato dei gas reali è:

$$\textit{equazione di van der Waals: } (P + a(n^2/V^2))(V - nb) = nRT$$

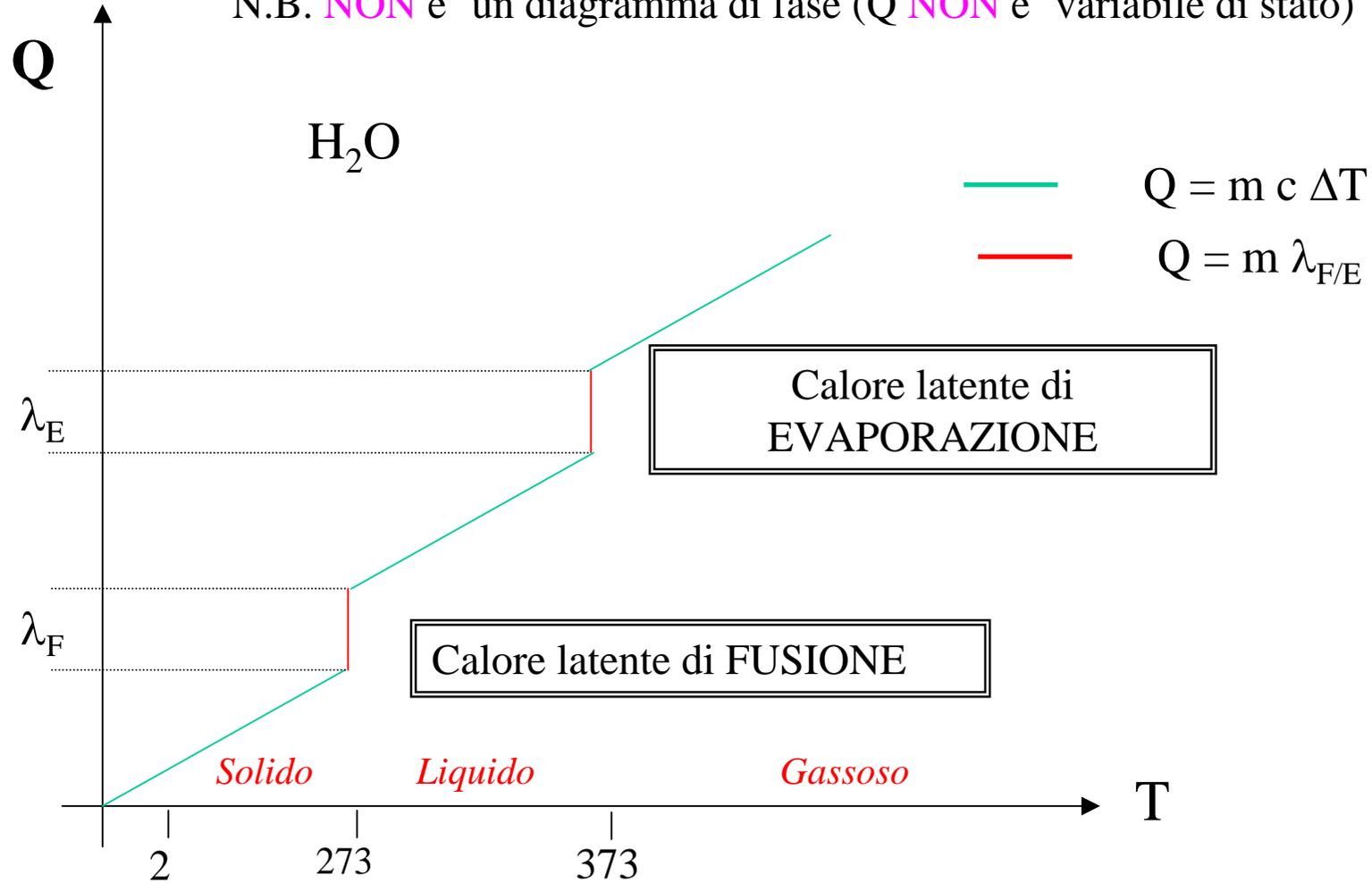
(il parametro  $b$  tiene conto delle dimensioni reali delle molecole, il parametro  $a$  tiene conto dell'interazione tra loro)

# Transizioni di fase



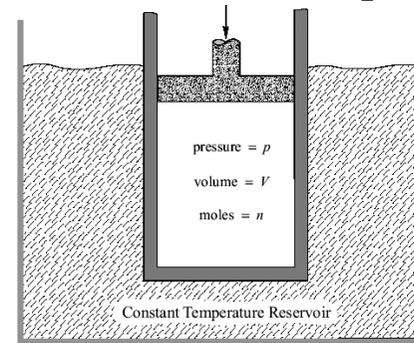
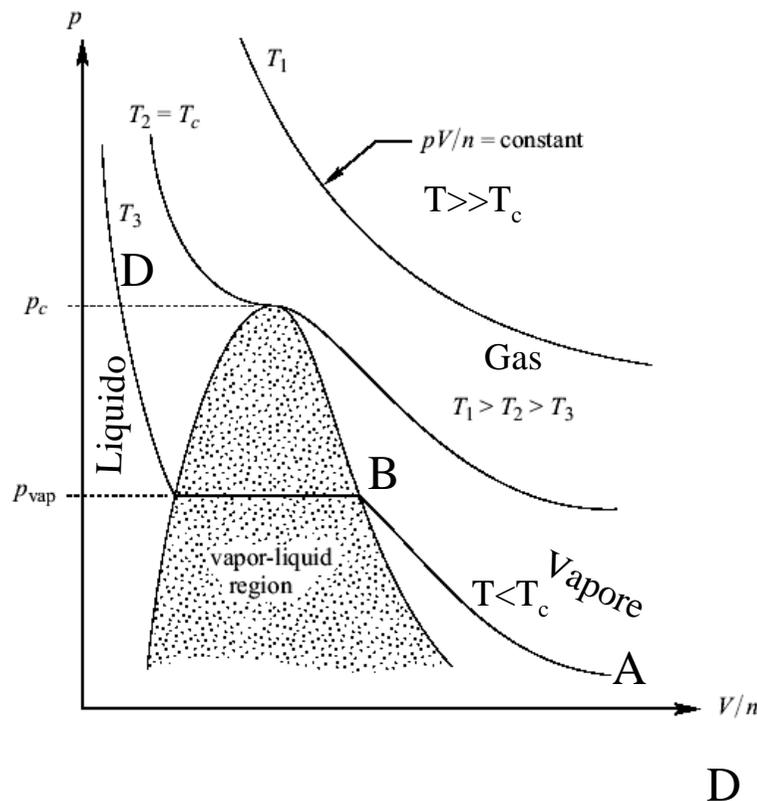
Per trasformare una sostanza dalla fase solida alla fase liquida o gassosa è necessario fornire energia al sistema per vincere l'attrazione reciproca tra le molecole che: nei solidi è molto maggiore che nei liquidi  
nei liquidi è molto maggiore che nei gas.  
Di solito l'energia viene fornita sotto forma di calore (altrimenti, lavoro).

N.B. Cambiamenti (transizioni) di fase (p.e. solido $\rightleftharpoons$ liquido, liquido $\rightleftharpoons$ vapore):  
in genere **implicano scambio di calore** (v. **CALORIMETRIA**)  
N.B. **NON** e' un diagramma di fase (Q **NON** e' variabile di stato)



# Trasformazione termodinamica di un gas reale

Consideriamo una trasformazione isoterma (reversibile). Per ogni gas reale è possibile stabilire una temperatura critica  $T_c$ . Per  $T > T_c$ , la rappresentazione della trasformazione nel piano  $P, V$  approssima un ramo di iperbole equilatera tanto meglio quanto più  $T$  è maggiore di  $T_c$ . (Se  $T \gg T_c$  il gas reale si comporta cioè come gas perfetto). Man mano che  $T$  si avvicina a  $T_c$  la deviazione dall'andamento iperbolico diventa sempre più evidente (v. van der Waals). Per  $T = T_c$  si ha un flesso orizzontale. Per  $T < T_c$ , il gas reale si comporta in maniera completamente diversa: **liquefazione**.



- A-B** => Variazione di  $P$  e  $V$ , caratteristico di un gas.  
In B inizia a formarsi il liquido  
(**condensazione**).
- B-C** => Variazione di  $V$  senza variazione di  $P$   
In C si ha solo liquido.
- C-D** => Grande variazione di  $P$  con piccolissime  
variazioni di volume (a causa della  
bassissima compressibilità dei liquidi)

# Tensione di Vapore e di Vapore Saturo

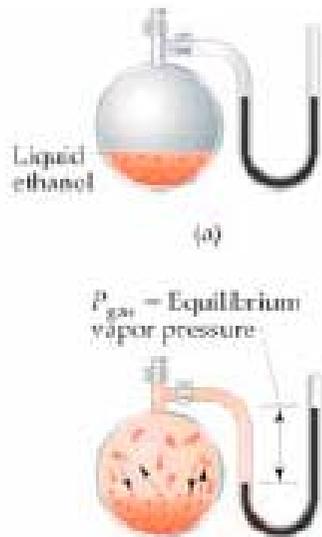
Per  $T < T_c$ , il gas reale può effettuare una transizione di fase, passando dalla fase di vapore alla fase liquida (tratto BC).

Nel tratto B-C sostanza si trova sia allo stato liquido che nello stato di vapore:

**coesistenza di due fasi.**

Ad una data temperatura, la pressione del vapore è costante:

**pressione o tensione di vapore.**



Se un vapore è compresso isotermicamente, in corrispondenza di un certo valore di pressione si cominciano a formare delle gocce di liquido. Ogni successiva riduzione del volume non provoca alcuna variazione di pressione ma un aumento della massa della fase liquida. In questa condizione il vapore è in equilibrio col suo liquido e si parla di “*vapore saturo*”, e la pressione corrispondente è detta pressione o “*tensione di vapore saturo*” relativa alla temperatura considerata.

Se il volume del sistema è ulteriormente ridotto, si porta tutta la sostanza allo stato liquido ed il sistema diviene (quasi) incompressibile. Se l’isoterma viene percorsa in verso contrario, avviene l’evaporazione, cioè la formazione di vapore in quantità crescente col volume del sistema, finché tutto il liquido non è evaporato.

## Evaporazione ed ebollizione

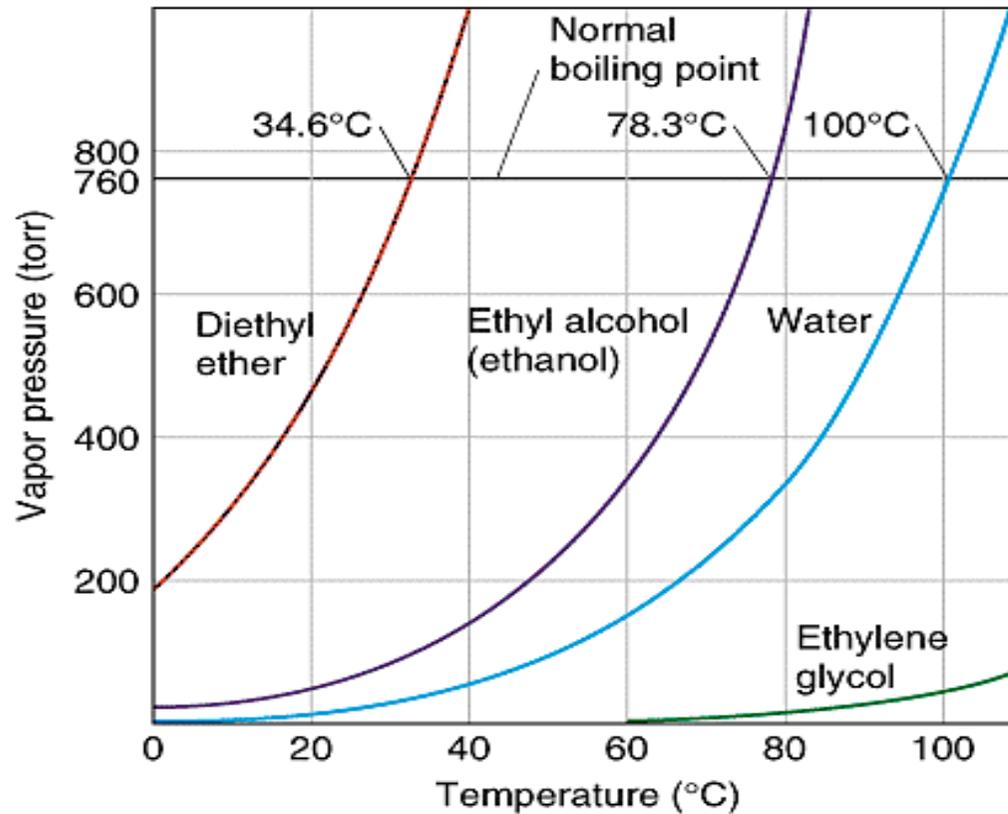
\*L'evaporazione è il processo in cui gli atomi o le molecole di un liquido (o solido se il sistema sublima) guadagnano energia sufficiente per passare nella fase gassosa. L'energia termica (cioè l'energia cinetica) delle molecole deve essere sufficiente per *superare la barriera di potenziale dovuta alle interazioni attrattive agenti sulla molecola nel liquido* (=> *tensione superficiale*).

\*L'evaporazione è molto veloce a temperature alte e/o nei liquidi con bassa tensione superficiale. Le molecole veloci fuoriescono dal liquido e rimangono quelle con bassa energia cinetica, quindi la temperatura del liquido diminuisce.

\*Se l'evaporazione avviene in un contenitore chiuso, le molecole uscenti si accumulano in forma di vapore. Molte di queste molecole ritornano nella fase liquida, e da questo risulta un aumento della densità e della pressione. Quando il processo raggiunge l'equilibrio, *si ha vapore saturo* e da quel punto in poi la densità, la pressione di vapore e la temperatura non cambiano. (Un gas è più disordinato rispetto ad un liquido e quindi l'entropia aumenta).

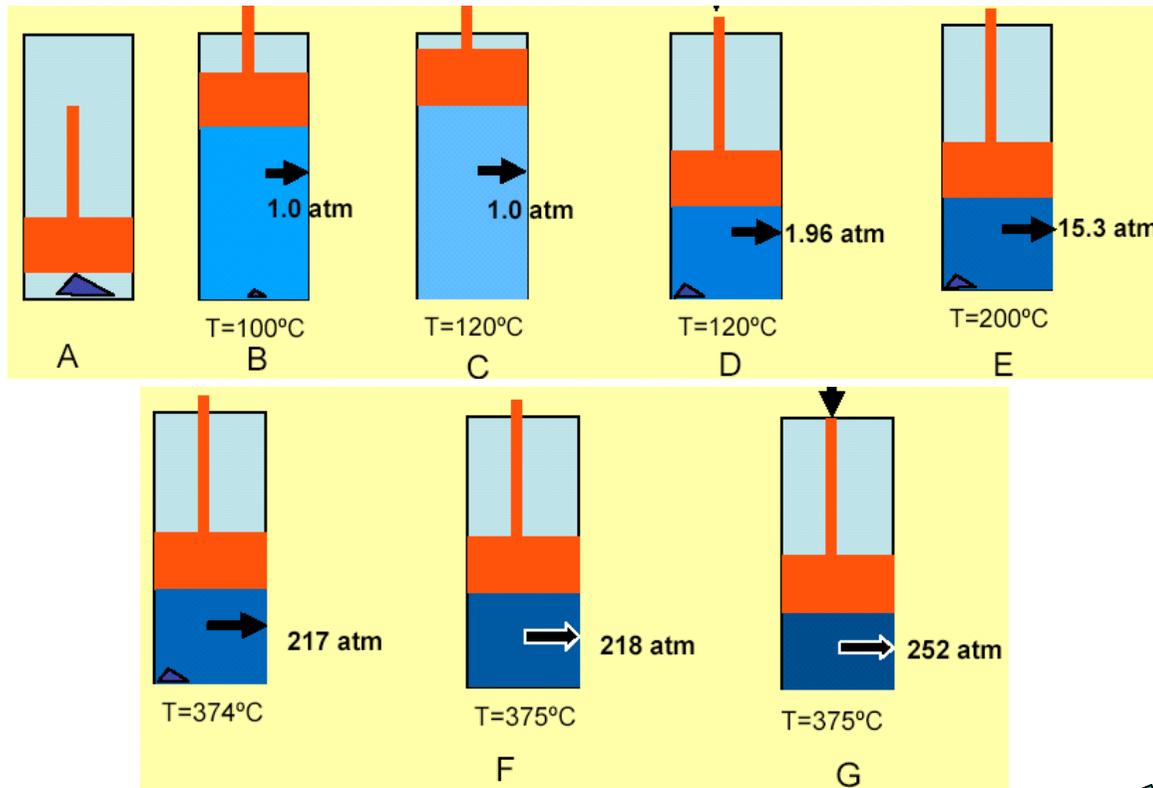
\*L'ebollizione è l'evaporazione veloce di un liquido, ed è un fenomeno dinamico. L'ebollizione *si verifica quando un liquido viene riscaldato a una temperatura alla quale la pressione di vapore saturo supera quella atmosferica*. Durante l'ebollizione ad una data pressione, la temperatura rimane costante e tale pressione è uguale alla tensione di vapore saturo. Per il processo è necessario che nel liquido siano presenti bolle di vapore (come tipicamente avviene a contatto della superficie del contenitore).

## Ebollizione di diversi liquidi



Le proprietà del liquido (ebollizione, pressione di vapore, viscosità, tensione superficiale etc.) sono determinate dalle interazione intermolecolari.

# Il punto critico



Sistema cilindro-pistone, il cilindro contiene acqua (A).

Si scalda fino a  $100^{\circ}\text{C}$ .  $P$  aumenta fino a  $1\text{ atm}$  (vapore ed acqua) (B).

Si scalda fino a  $120^{\circ}\text{C}$ , rimane solo il vapore (C).

Comprimendo fino a  $1.96\text{ atm}$ , si riforma dell'acqua (D).

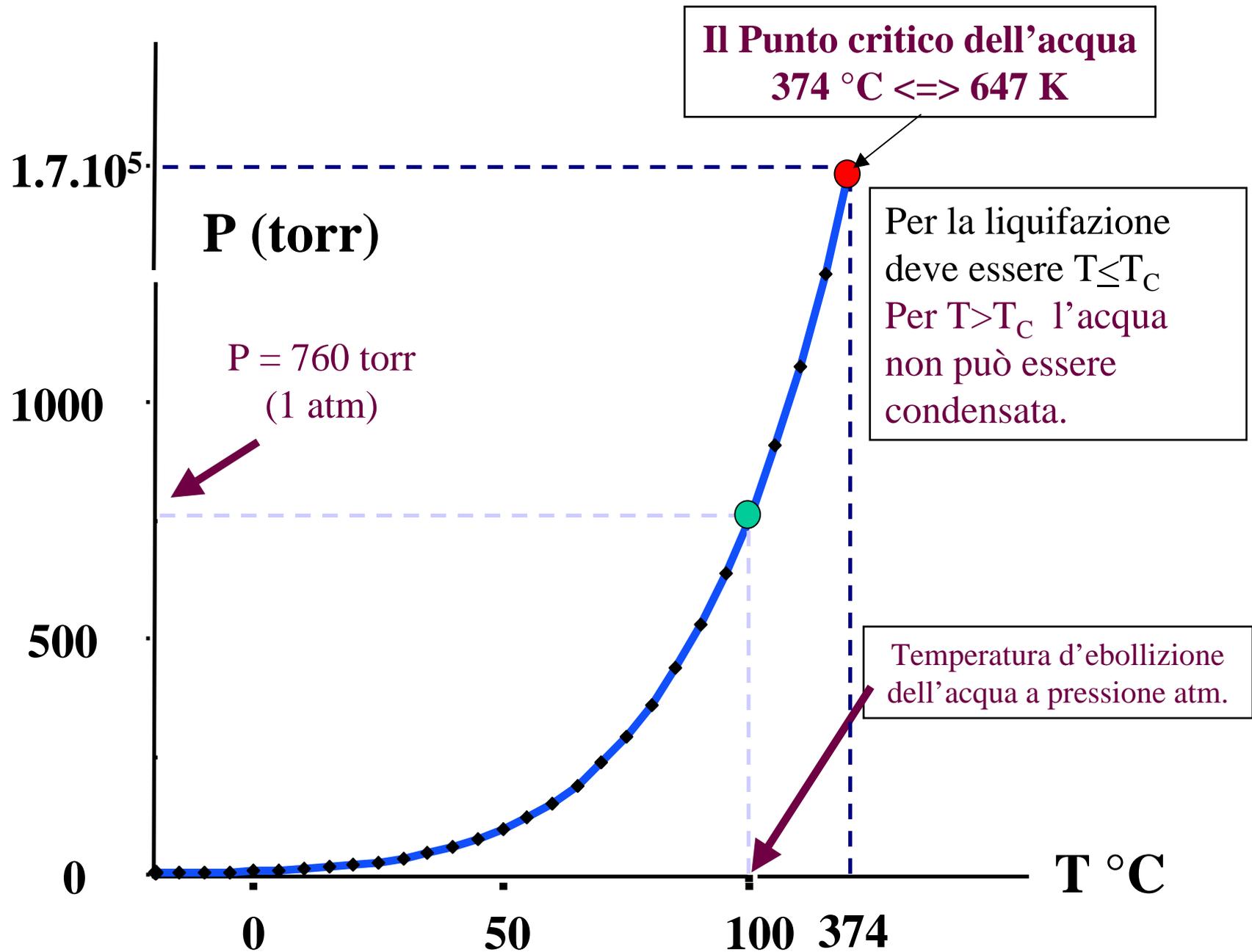
Si scalda fino a  $200^{\circ}\text{C}$ ; comprimendo fino a  $15.3\text{ atm}$ , rimane dell'acqua (E).

Si scalda a  $T=374^{\circ}\text{C}$ , comprimendo fino a  $217\text{ atm}$ : rimane ancora acqua.

Si scalda a  $375^{\circ}\text{C}$  e si continua a comprimere: non c'è più acqua, ma una **unica fase: fluido denso**

(o fluido compresso)

Punto critico: sopra la temperatura critica  $T_C$  è impossibile ottenere le due fasi coesistenti.



## Il punto critico

Quando avviene la liquefazione, la pressione rimane costante anche se il volume varia. Per definizione, il punto critico è quello di flesso nel diagramma P-V, Matematicamente un punto di flesso deve avere la derivata prima e seconda pari a zero:

$$(dP/dV)_T = 0 \quad \text{e} \quad (d^2P/d^2V)_T = 0$$

<u>Element</u>	<u>Critical temperature (°C)</u>	<u>Critical pressure (atm)</u>
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	132	115
Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> )	31.2	77
Carbon Monoxide (CO)	-141	35.9
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	216	65
Methane (CH <sub>4</sub> )	-82	45.8
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	97	42
Water (H <sub>2</sub> O)	374	217.8
Azoto (N <sub>2</sub> )	-146.9	
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	-118.57	
Elio (He)	-267.96	
Idrogeno (H <sub>2</sub> )	-240.17	

## Il punto critico - il caso di un gas perfetto e di un gas reale

È possibile verificare se per un gas esiste il punto critico, esaminando l'equazioni di stato.

Caso di un gas perfetto:  $PV = nRT \Rightarrow P = nRT/V$

$$(dP/dV)_T = -nRT/V^2 \quad \text{i)}$$

$$(d^2P/d^2V)_T = 2nRT/V^3 \quad \text{ii)}$$

Le due equazioni possono essere soddisfatte solo se  $T$  è zero o se  $V$  è infinito, in pratica è impossibile  $\Rightarrow$  **i gas perfetti non hanno un punto critico.**

Caso di un gas reale:  $P = nRT/(V-nb) - (n^2/V^2)$

$$(dP/dV)_T = -nRT/(V-nb)^2 + 2a(n^2/V^3) = 0 \quad \text{(x)}$$

$$(d^2P/d^2V)_T = 2nRT/(V-nb)^3 - 6a(n^2/V^4) = 0 \quad \text{(y)}$$

Moltiplicando (x) per  $2/(V-nb)$  si trova:  $-2nRT/(V-nb)^3 + 4a(n^2/(V^3(V-nb))) = 0$

Sommando questa con (y) si trova:  $-6an^2/V^4 + 4a(n^2/(V^3(V-nb))) = 0$

Dividiamo questa l'ultima per  $2an^2$  e moltiplichiamo per  $V^3 \Rightarrow 2/V-nb = 3/V$

$$\Rightarrow V = V_c = 3nb$$

Sostituendo il valore del  $V_c$  nella derivata)  $RT/4 = 2a/27b \Rightarrow T = T_c = 8a/27bR$

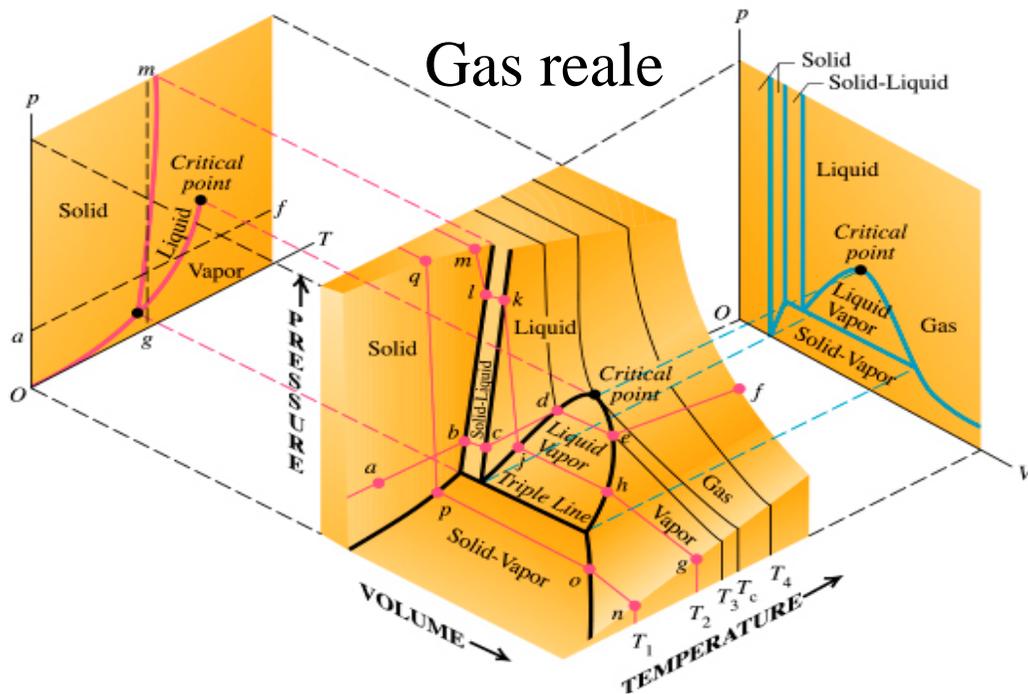
Mettiamo i valori di  $V_c$  e  $T_c$  nell'equazione di van der Waals  $\Rightarrow P_c = a/27b^2$

$\Rightarrow V_c, T_c,$  e  $P_c$  hanno valori costanti

$\Rightarrow$  Punto Critico!

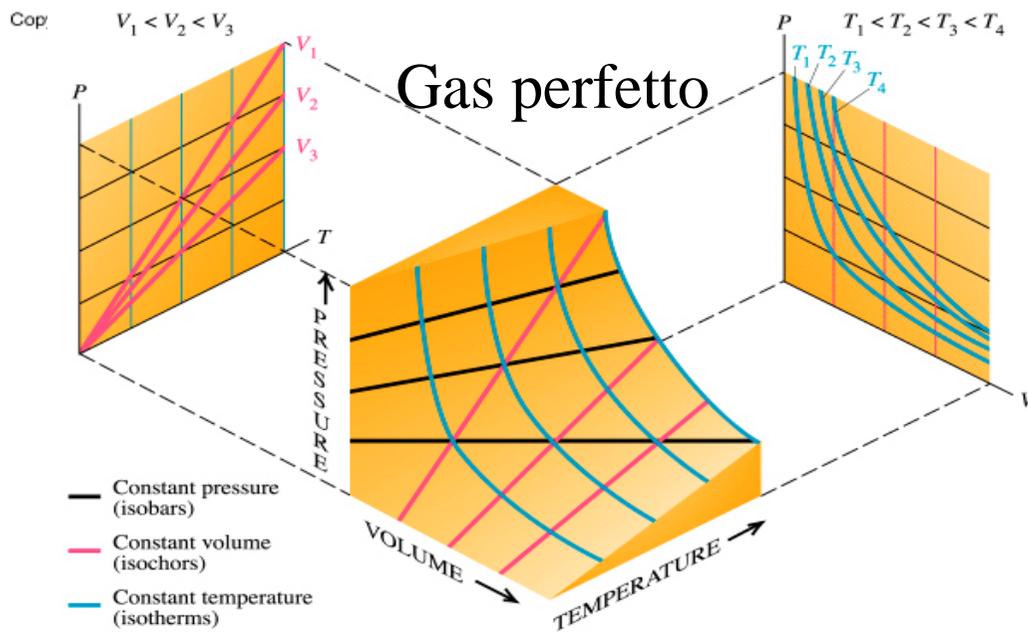


## Gas reale



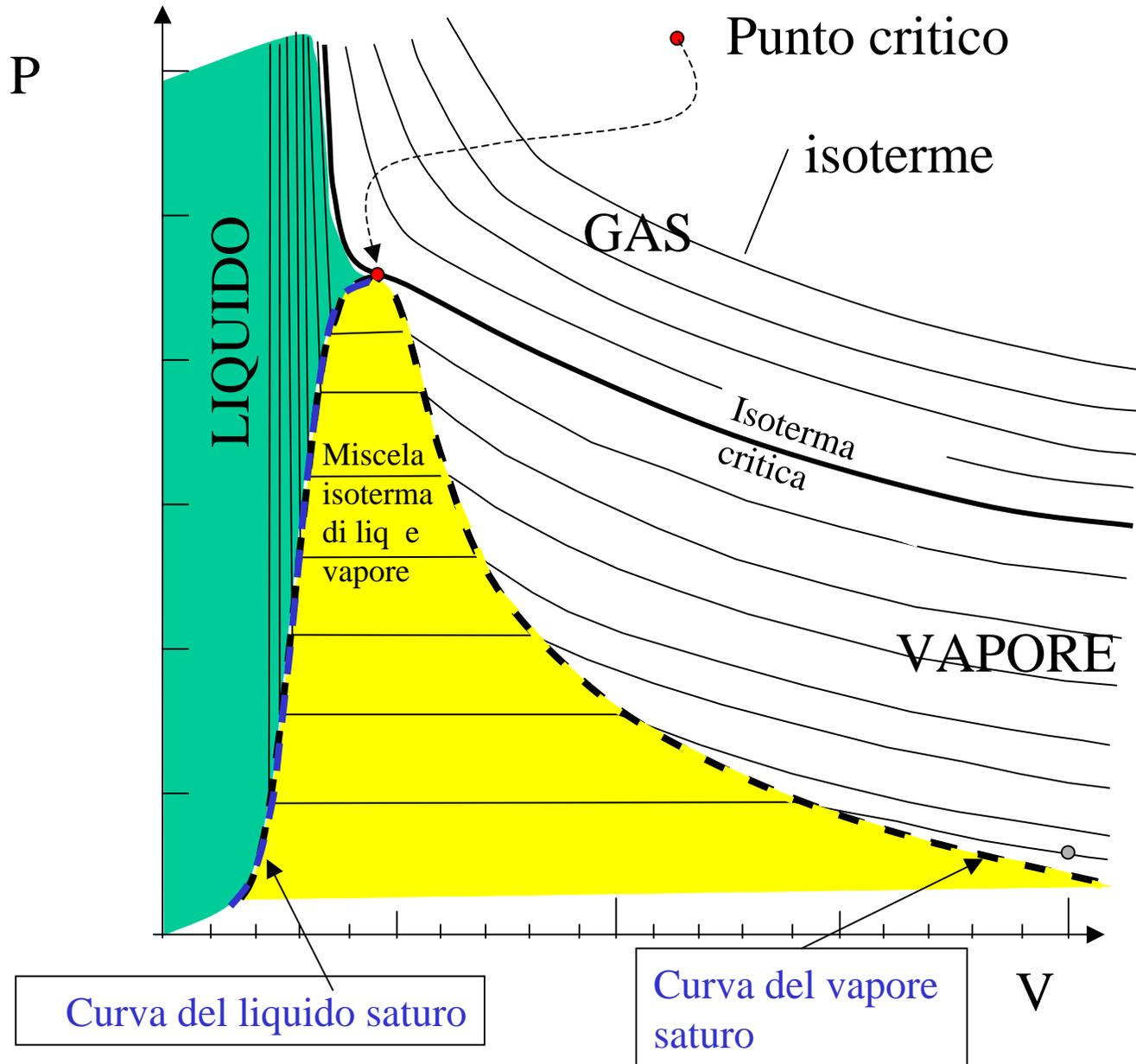
N.B. Il diagramma di fase P-V e' solo uno dei possibili diagrammi di fase

## Gas perfetto





# Diagramma P-V per una sostanza pura (liquido-gas)



Tensione di vapore:  
pressione del vapore saturo

# Diagramma P-V per una sostanza pura (liq-gas-solido)

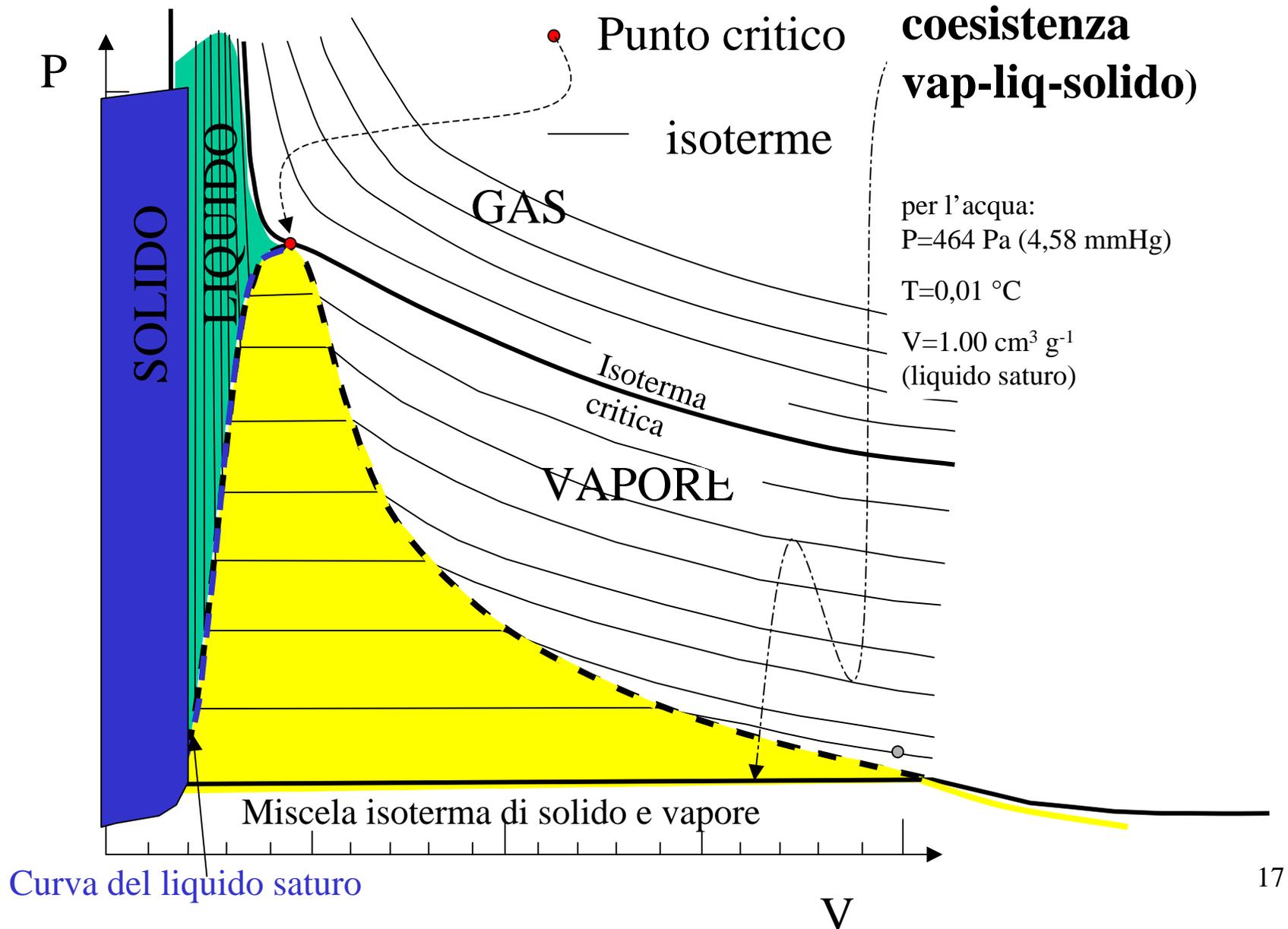
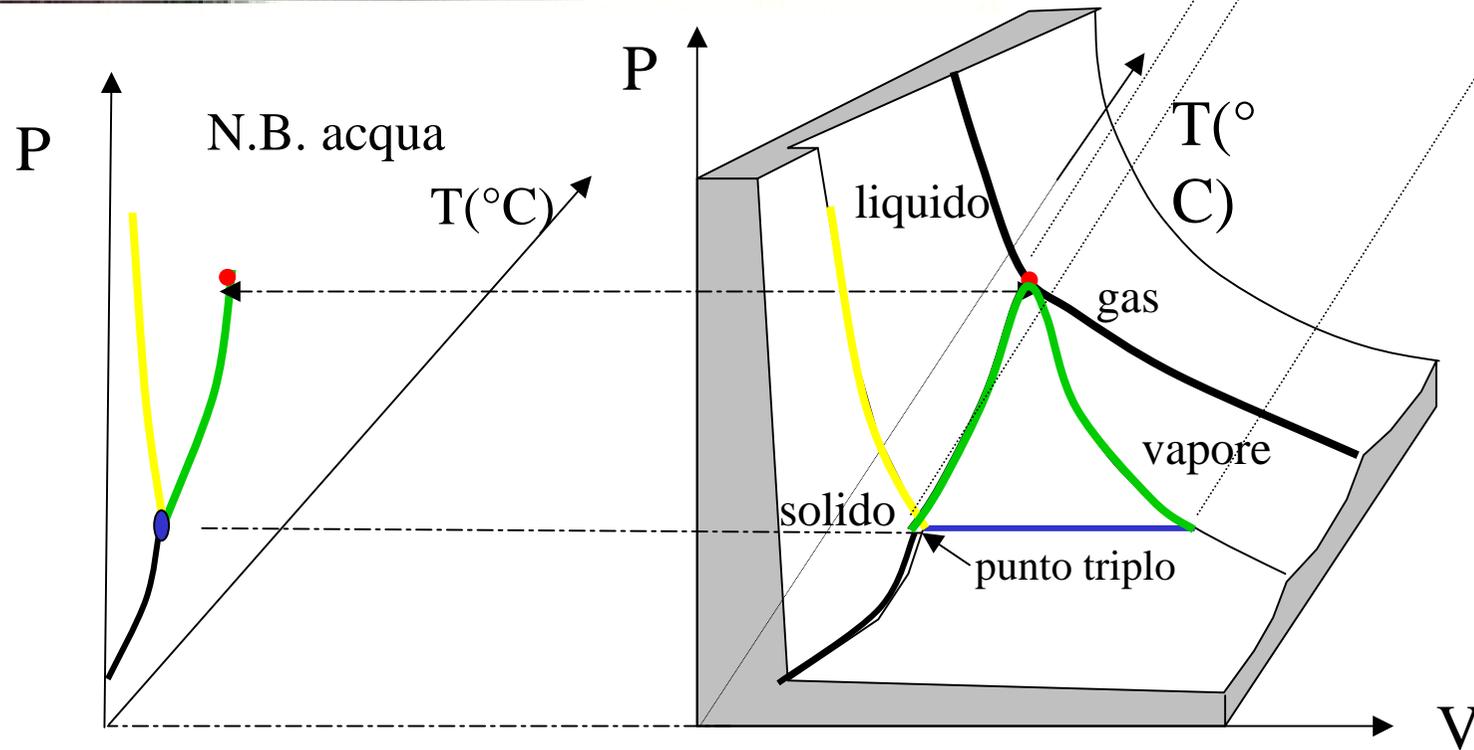
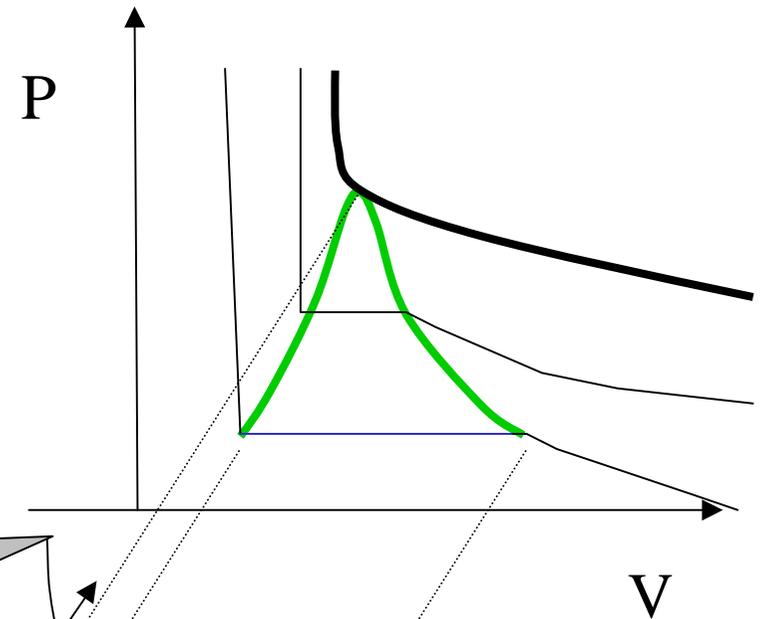


Tabella 2.1 Dati sul punto triplo.

Sostanza	$T_{triplo}$ , °K	Pressione, mm Hg
Fluor (F) (punto 3)	2,172	27,80
Elio (He) (normale)	13,84	12,8
Deuterio (normale)	18,65	128
Neon	24,57	324
Azoto	63,18	94
Ossigeno	54,16	1,14
Ammoniaca	195,40	45,57
Biossido di carbonio	216,55	3880
Tiossido di zolfo	197,65	1,256
Acqua	273,15	4,58

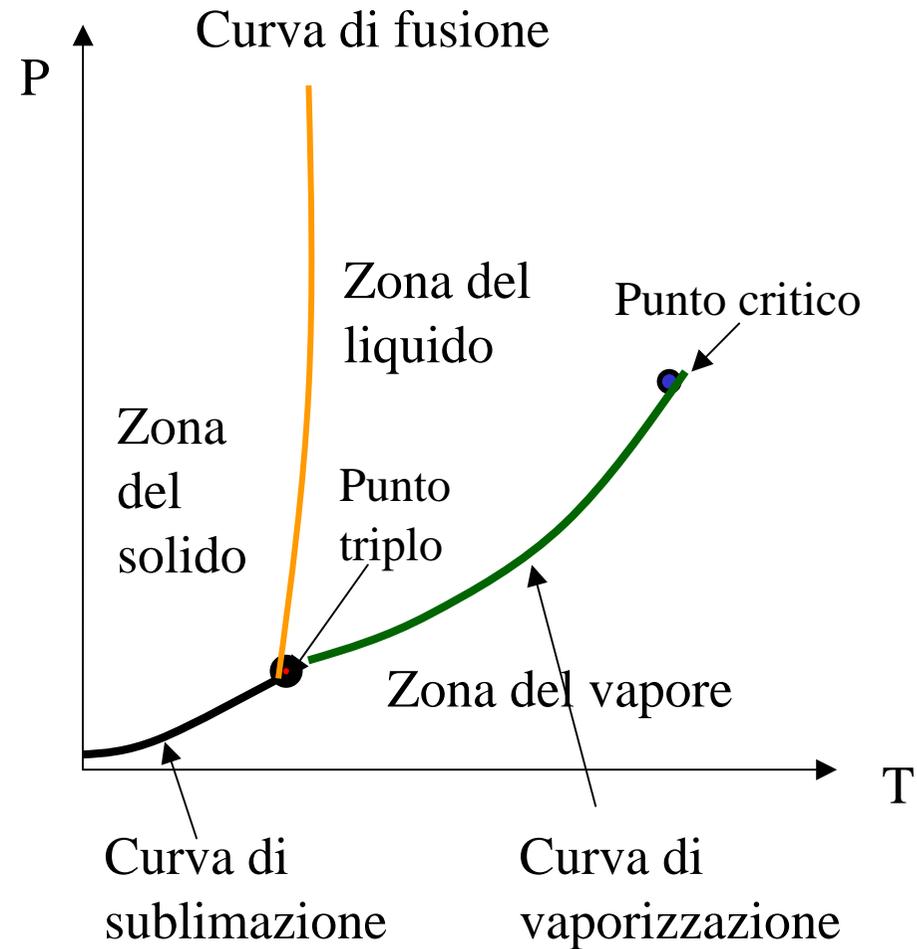


N.B. proiezione nel **piano P-T**

**Normalmente** (a  $P = 1 \text{ atm}$ ) solido  $\Rightarrow$  liquido  $\Rightarrow$  vapore  
Se  $P_T > 1 \text{ atm}$ : solido  $\Rightarrow$  vapore : **sublimazione**

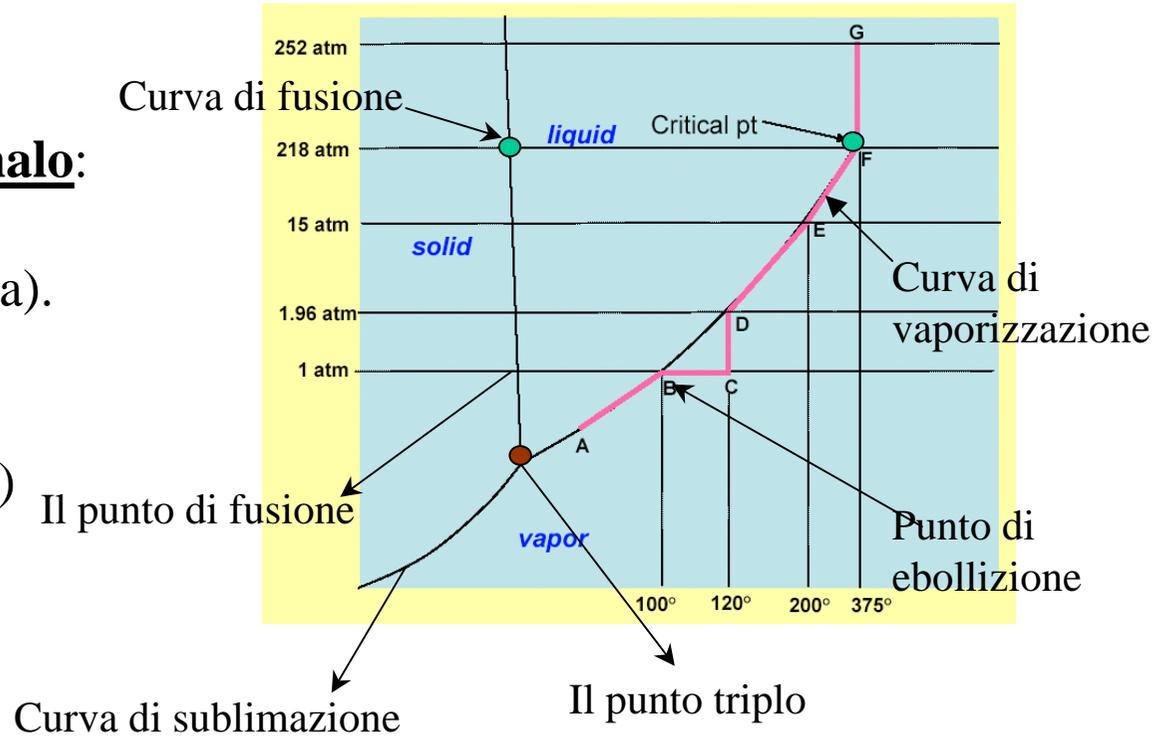
**Normalmente** un liquido quando solidifica si contrae.

Aumento  $P \Rightarrow$  aumento densità  
 $\Rightarrow$  favorisco solidificazione:  
 $T(\text{solidificazione})$  aumenta  
 $\Rightarrow$  Curva di solidificazione (di fusione) ha derivata positiva  
(nel grafico “verso destra”)



## Il caso dell'acqua

**Acqua** : comportamento **anomalo**:  
solidificando si espande  
(il ghiaccio galleggia sull'acqua).  
=> la curva di fusione  
ha derivata negativa  
(nel grafico "verso sinistra" )

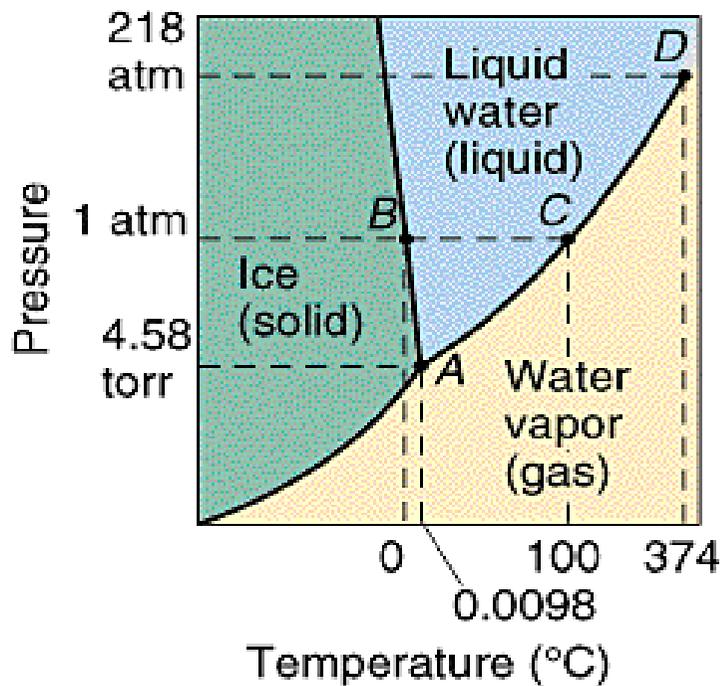


Coesistenza delle fasi in equilibrio lungo le curve di fusione, ebollizione e sublimazione.

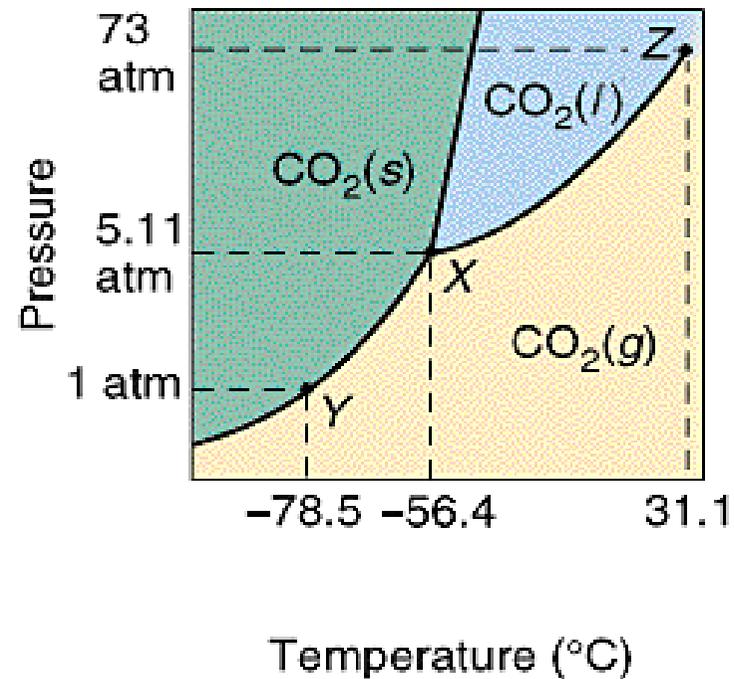
Sopra il punto critico si ha unica fase: **fluido denso**.

## Diagramma delle fasi - acqua e CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> :  $P_T = 3880 \text{ mm Hg} > 1 \text{ atm}$   
=> solido => vapore : **sublimazione**

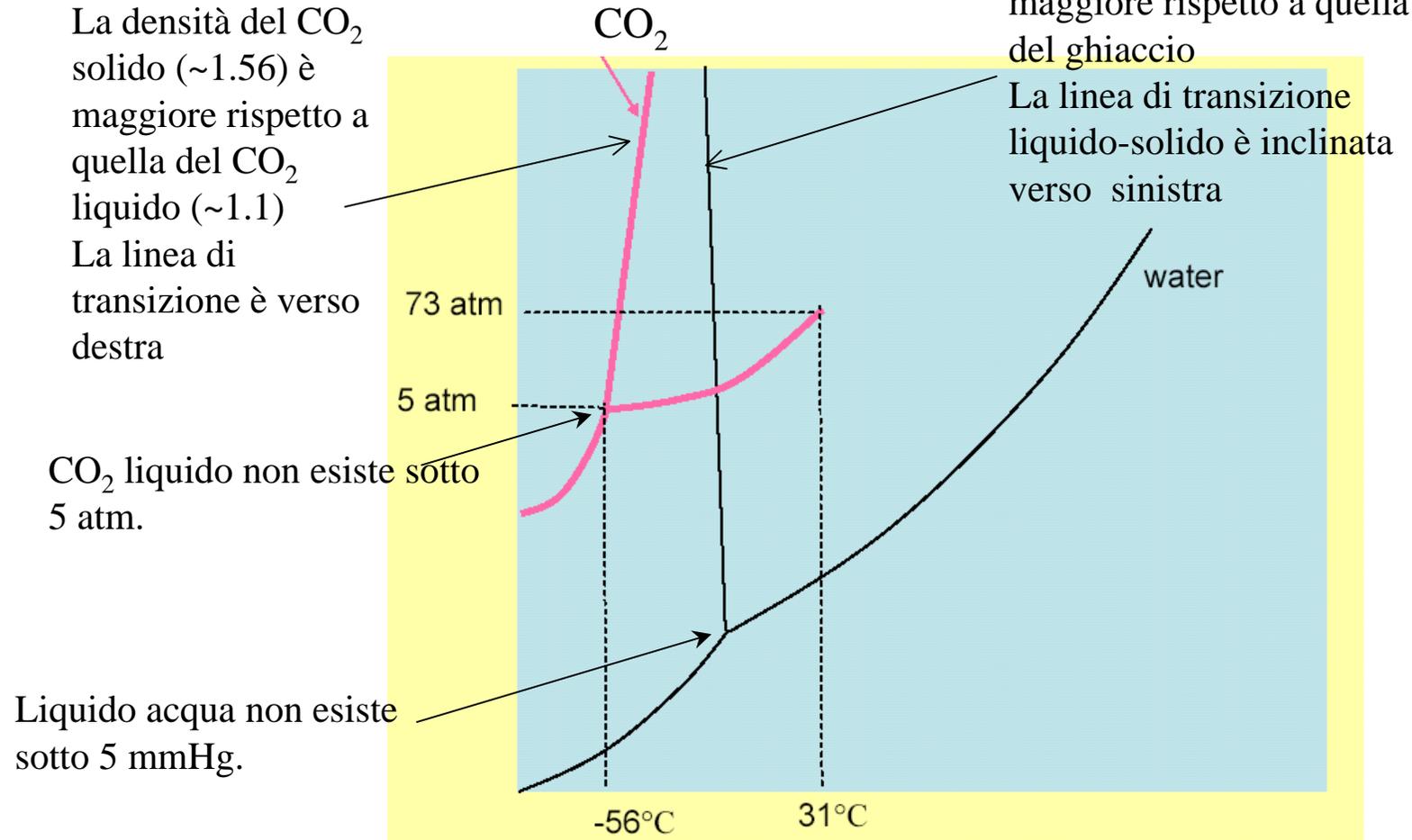


(a)



(b)

## Diagramma delle fasi - acqua e CO<sub>2</sub>

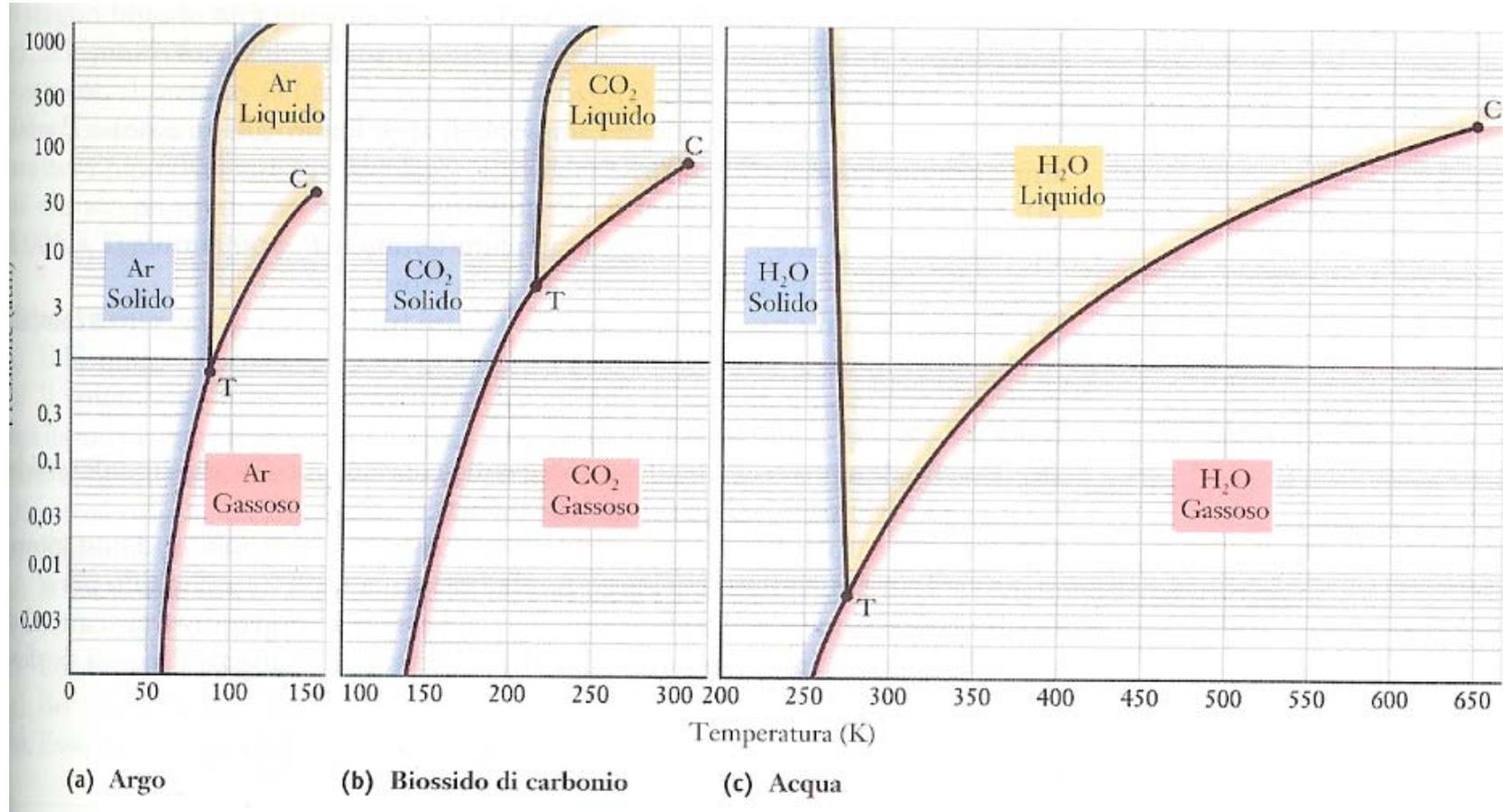


L'inclinazione delle curve del diagramma delle fasi è verso la fase con la densità minore.

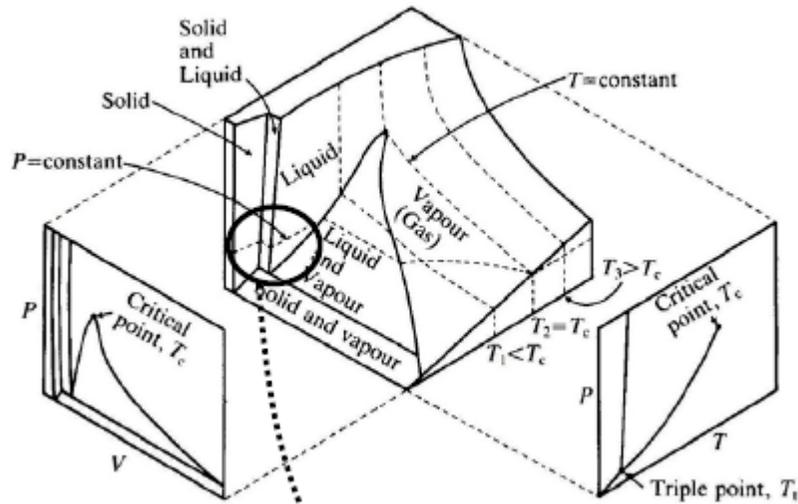
# Esempi diagrammi P-T

(N.B. P in scala log)

P

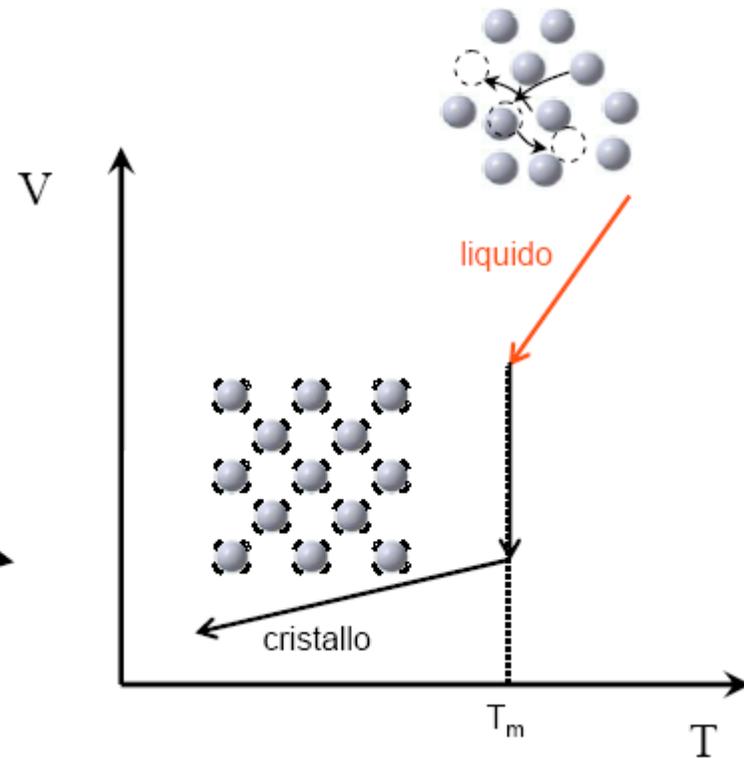


Diagrammi di fase: P-V , P-T , anche .....

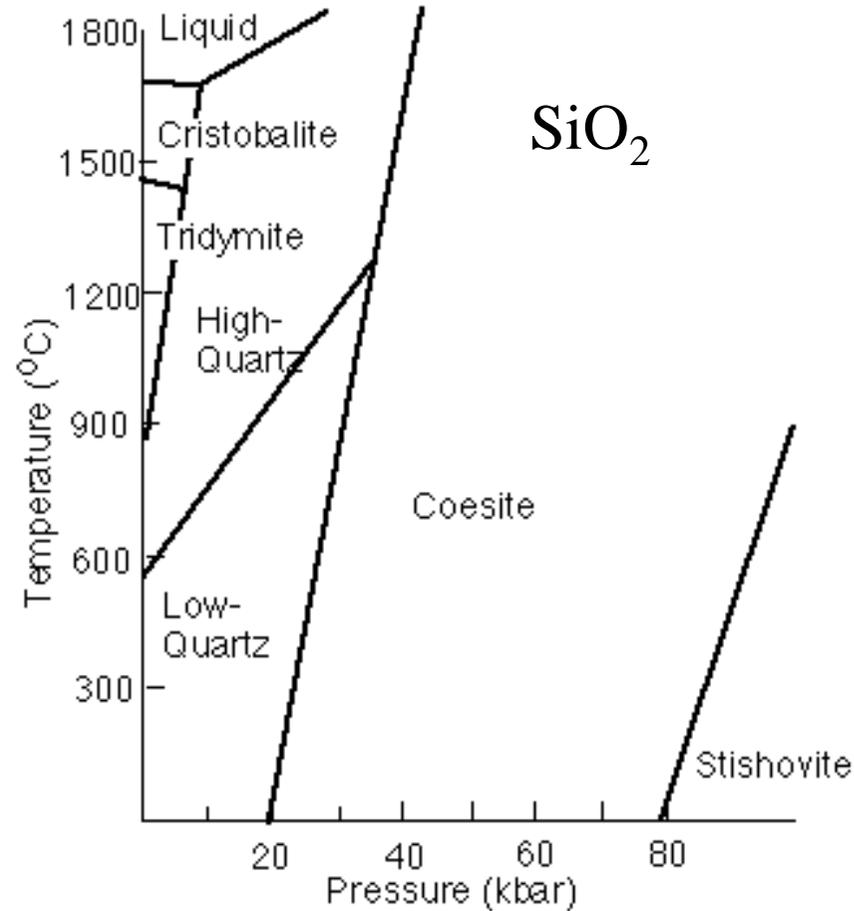


## Taglio $V(T)$

Diagramma V-T  
per liquido "normale"  
che solidificando si contrae



Diagrammi di fase possono essere molto complicati  
p.e. diagramma di fase  $\text{SiO}_2$ : diverse strutture cristalline



Diagrammi di fase possono essere molto complicati  
p.e. acqua (diverse fasi cristalline I, II, III, ....)

