Equilibri di fase

Una sostanza può esistere allo stato SOLIDO, LIQUIDO GASSOSO e cambiando pressione e/o temperatura si possano avere CAMBIAMENTO DI FASE / PASSAGGI DI STATO.

Due fasi in equilibrio sono legate dall'equazione di Clapeyron

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

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

STATO/ FASE = una parte omogenea del sistema in contatto con altre parti dello stesso sistema, ma è separata da esse da un contorno ben definito. I passaggi di stato, trasformazione da una fase all'altra avvengono quando viene sottratta o somministrata energia. I passaggi di stato sono variazioni fisiche caratterizzate da cambiamenti nell'ordine molecolare: le molecole nello stato solido hanno ordine massimo, quelle in fase gas hanno massimo disordine. Le molecole di un liquido non sono immobilizzate in un reticolo rigido, ma sono in costante movimento con un'alta velocità di collisione tra molecole.
A una data temperatura, un certo numero di molecole nel liquido possiede energia cinetica sufficiente per sfuggire dalla superficie vincendo le forze attrattive e lasciando il liquido per passare allo stato gassoso. È detto fenomeno dell'EVAPORAZIONE o VAPORIZZAZIONE.
Quando un liquido evapora, le sue molecole gassose esercitano una pressione di vapore.
Alcune di queste molecole passate nella fase vapore, tornano nella fase liquida creando un equilibrio dinamico per cui il numero di molecole che evaporano sarà uguale al numero di molecole che condensano uguale sarà anche la velocità tra i due processi! Questa condizione di equilibrio si definisce SATURAZIONE.
La pressione esercitata dal vapore saturo sul liquido al punto di equilibrio è detta TENSIONE DI VAPORE o PRESSIONE DI SATURAZIONE. La tensione di vapore è la massima pressione di vapore che un liquido possa avere ad una data temperatura ed inoltre questa aumenta all'aumentare della temperatura.
La relazione quantitativa tra la tensione di vapore P di un liquido e la temperatura assoluta T è data dall'equazione di Clausius - Clapeyron. Nell'equilibrio liquido vapore, assumendo che la fase si comporti come un gas perfetto e il volume molare del liquido sia trascurabile rispetto a quello del vapore, l'equazione di Clapeyron assume la forma semplificata detta equazione di Clausius - Clapeyron:

$\Delta V = V_{gas} - V_{liq} = V_{gas} = \frac{RT}{P}$ sostituisco e ottengo

$$\Delta H^{lv} = -R\frac{d\ln P}{d(1/T)}$$

lv = liquido / vapore

L'equazione di Clapeyron è una legge termodinamica esatta che fornisce una relazione tra le proprietà di fasi diverse. Viene in genere associata ad espressioni empiriche della relazione tra pressione e temperatura per calcolare il calore latente associato al passaggio di stato. Una espressione empirica valida per molte sostanze in ampi intervalli di temperatura è l'equazione di Antoine

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \qquad \text{con } A, B, C \text{ costanti}$$

L'equilibrio tra i diversi stati di aggregazione può essere definito mediante un certo numero di variabili termodinamiche. Il numero di parametri intensivi che si possono variare senza cambiare il numero delle fasi del sistema viene definito GRADO DI LIBERTÀ o VARIANZA del sistema e può venir calcolato mediante la regola delle fasi o regola della varianza di Gibbs

$$V = C - f + n$$

C è il numero di componenti indipendenti, cioè il numero minimo di specie chimiche che è necessario fissare per descrivere la composizione di ciascuna fase del sistema, si definiscono componenti del sistema le specie chimiche che in esso sono presenti

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

f è il numero delle fasi presenti.

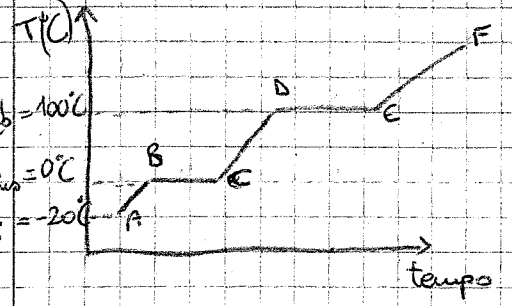
n è il numero di fattori fisici attivi ovvero quelle grandezze fisiche una cui variazione influisce sull'equilibrio tipicamente T e/o P.

I diagrammi di stato hanno lo scopo di rappresentare il numero e la composizione delle fasi presenti in un sistema in funzione della composizione chimica complessiva del sistema stesso e di alcune variabili fisiche, temperatura e pressione. Questo riassume anche le condizioni per le quali una sostanza può esistere nella forma di solido, liquido, gas. In esso si possono individuare delle regioni, generalmente tre, che corrispondono ad una specifica fase della sostanza.
Le curve che separano le diverse regioni definiscono i valori di P e T per cui le due fasi sono in equilibrio tra loro. Il sistema lungo queste curve è monovariante, ha un solo grado di libertà, si può allora scegliere un solo parametro senza alterare l'equilibrio. Se il sistema ha due gradi di libertà si dirà bivariante. I diagrammi di stato sono costruiti tramite le curve di riscaldamento/raffreddamento, cioè fornendo o prelevando calore a pressione costante ad una sostanza e registrando nel tempo i valori di temperatura.

MASTER COPY

· Tel. 388/9837745

CURVA RISCALDAMENTO ACQUA

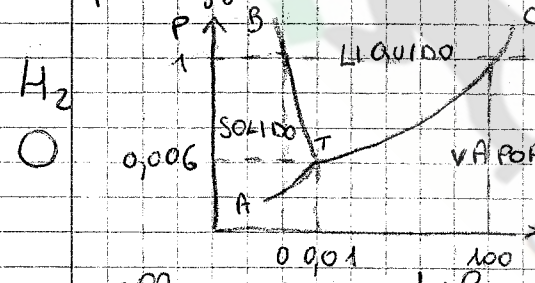


Ad un aumento di temperatura di un corpo corrisponde un aumento dell'energia cinetica. Nei cambiamenti di fase assorbe calore senza cambiare la temperatura. Liquido-gas: le sue molecole erano inizialmente tenute insieme da un'attrazione reciproca, ora si devono allontanare l'una dall'altra e ciò richiede lavoro quindi fornire energia. Nel tratto AB si fornisce calore al ghiaccio fino a temperatura di 0°C, nel tratto BC, l'ulteriore aggiunta di calore provoca la fusione del ghiaccio, mantenendo costante la temperatura, si chiama CALORE LATENTE DI FUSIONE. Nel tratto CD l'ultimo cristallo di ghiaccio fonde e la T arriva a 100. Poi di nuovo nel tratto DE l'aggiunta di calore causa l'evaporazione dell'acqua senza variazione di T e si detto CALORE LATENTE DI EVAPORAZIONE. Nel tratto EF il calore causa solo un innalzamento della temperatura.

CALORE LATENTE comporta un cambiamento di fase

CALORE SENSIBILE comporta un cambiamento di temperatura

Le curve di riscaldamento a pressione costante permettono di individuare le temperature di equilibrio di fase corrispondenti ad una data pressione. Ripetendo le temperature per diverse temperature si ottengono i diagrammi di stato nei componenti singoli nel piano T-P. Vengono individuati i campi di esistenza delle tre possibili fasi (gas, liquido e solido) e le linee che separano le fasi individuano dei punti di passaggio di stato. La linea AT rappresenta la transizione solido-vapore, la linea BT quella solido-liquido e la linea CT liquido-vapore.



Il punto T è detto PUNTO TRIPLO perché si ha la contemporanea coesistenza delle tre fasi durante un equilibrio. Usando la regola delle fasi possiamo vedere:

nella regione di liquido/solido/gas abbiamo

$c = 1$ (componente acqua)
$f = 1$ (una sola fase presente)
$n = 2$ (temperatura e pressione)
$v = 2$ → SISTEMA BIVARIANTE

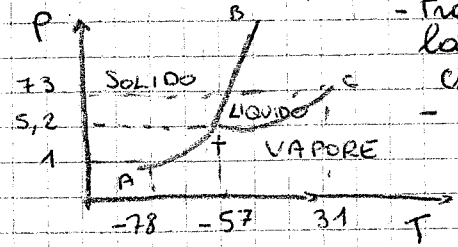
Per ogni punto situato sulle linee abbiamo:

$c = 1$ (componente acqua)
$f = 2$ (2 fasi)
$n = 2$ (temperatura e pressione)
$v = 1$ → SISTEMA MONOVARIANTE

Per il punto triplo risulta

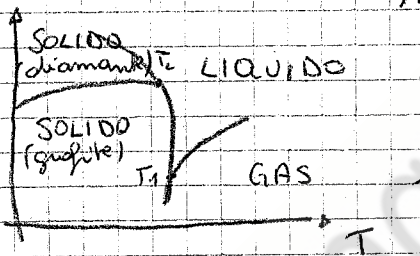
$c = 1$ (Componente acqua)
$f = 3$ (3 fasi)
$n = 2$ (temperatura e pressione)
$v = 0$ → SISTEMA ZEROVARIANTE

Possiamo analizzare anche il diagramma di stato dell'anidride carbonica CO_2 - A differenza dell'acqua:



- troviamo un punto critico, nel quale la sostanza si trova allo stato critico
- la curva TB ha pendenza positiva perché il solido ha densità maggiore del liquido e la fusione della CO_2 porta ad un aumento di volume.

Ancora invece per il carbonio ci troviamo di fronte a due forme allotropiche allo stato solido, diamante e grafite, e a due punti tripli a varianza zero.



Nei sistemi costituiti da due componenti i campi di esistenza delle diverse fasi dipendono da tre variabili: temperatura, pressione e composizione. Si rende utilizzare diagrammi di stato in cui si mantiene costante o la temperatura (ISOTERMI) o la pressione (ISOBARI)

I sistemi costituiti da due o più componenti sono detti miscele (omogenee o eterogenee).

Quando un gas è messo a contatto con un liquido, un certo numero di molecole di gas si sciolgono nel liquido che all'equilibrio si definisce saturo. La solubilità dei gas nei liquidi di solito diminuisce all'aumentare della temperatura ed è influenzata dalla pressione parziale del gas sovrastante la soluzione. Per soluzioni diluite, la relazione tra la concentrazione del gas disciolto nel liquido e la pressione parziale del gas nella fase gas è data dalla formula empirica della legge di Henry

$$y_i P = H_i \cdot x_i$$

dove y_i e x_i sono le frazioni molari del componente i rispettivamente nel gas e nel liquido e H_i è la costante di Henry, caratteristica della coppia soluto - solvente.

Nelle soluzioni reali, la dissoluzione è accompagnata da una variazione di entalpia detta calore/entalpia di soluzione. La dissoluzione può essere un processo esotermico o endotermico. La solubilità di una sostanza dipende dalla temperatura se:

$\Delta H > 0$ (endotermica) la solubilità aumenta con la temperatura

$\Delta H < 0$ (esotermica) " diminuisce "

Le soluzioni ideali compiono le seguenti caratteristiche:

1- la dissoluzione dei componenti non provoca né assorbimento né cessione di calore, l'entalpia di soluzione è pari a zero
2- il volume finale è pari alla somma dei volumi iniziali dei componenti
3- le interazione tra le molecole di solvente e di soluto A-B sono le stesse di quelle esistenti tra le sole molecole di

solvente (A-A) o tra le sole molecole di soluto (B-B).
Nelle soluzioni ideali la tensione di vapore varia in funzione della concentrazione del soluto in accordo con la legge di Raoult

$$P_i = X_i \cdot P_i^{sat}(T)$$

dove P_i è la pressione parziale del componente i in fase gas, X_i è la frazione molare del componente i in fase liquida, P_i^{sat} pressione di saturazione del componente i alla temperatura T del sistema. Se anche la miscela in fase gas è ideale, la pressione del sistema è data dalla somma delle pressioni parziali dei componenti.
Nel caso di soluto A non volatile, si può trascurare la tensione di vapore del soluto rispetto a quella del solvente $P_A \cong 0$, quindi applicando la legge di Raoult si osserva che il soluto provoca un abbassamento della tensione di vapore della soluzione

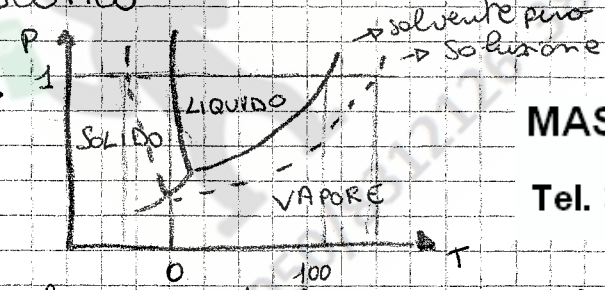
$$P = P_A + P_B \cong P_B = X_B P_B^{sat}(T)$$

$P < P_B^{sat}(T)$ infatti $\Delta P = P_B^{sat}(T) - P = (1 - X_B) P_B^{sat}(T) =$ ($X_B < 1$)

$$= X_A P_B^{sat}(T)$$

Si modifica allora il diagramma di stato con abbassamento del punto di congelamento ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO e innalzamento del punto di ebollizione INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

PRESENZA SOLUTO NN VOLATILE $\Rightarrow$



MASTER COPY
Tel. 388/9837745

Per miscele binarie ideali la legge di Raoult diventa

$P = P_A + P_B = X_A P_A^{sat}(T) + X_B P_B^{sat}(T)$ e il relativo diagramma di equilibrio corrisponde a:

