ΔH

ΔS

ΔG $\quad$ <0 / $=0$

Stato liquido

Modello

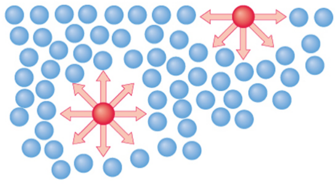
- insieme di regioni ordinate e disordinate, separate da spazi contenenti particelle svincolate.
- le particelle si trovano vicine ma non come nel solido [cavità distribuite a caso]
- le particelle hanno più gradi di libertà rispetto al solido ma meno rispetto al gas

Fattori che influenzano lo stato di aggregazione

- interazioni *attrattive* tra le particelle
  - forti => solido
  - medie => liquido
  - deboli => gas
- massa molecolare
- forma

Stato liquido - proprietà

Tensione superficiale:



è la quantità di energia necessaria per aumentare l'area di un liquido di un'unità di superficie.
E' dovuto al diverso comportamento tra le particelle all'interno del liquido e quelle sulla superficie.
Le particelle superficiali sono attratte dall'interno esercitando una compressione sulla massa del liquido.
Un' elevata tensione superficiale corrisponde a forti interazioni intermolecolari
Diminuisce, in genere, al crescere della temperatura

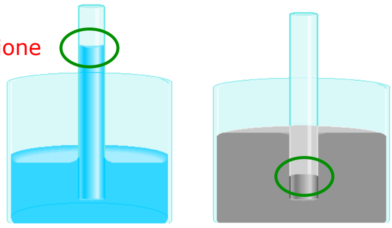
Coesione = attrazione intermolecolare tra molecole simili

Adesione = attrazione intermolecolare tra molecole diverse

adesione > coesione

adesione < coesione

menisco



Stato liquido - proprietà

Viscosità: (η)

è una misura della resistenza di un fluido allo scorrimento
Rappresenta l'attrito interno al liquido ed esprime la resistenza alla scorrevolezza.
Diminuisce al crescere della temperatura

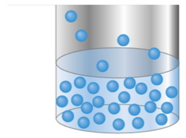
Un' elevata viscosità corrisponde a forti interazioni intermolecolari
Diminuisce, in genere, al crescere della temperatura

Liquido	Viscosità (N s/m^2)
Acetone (C_3H_6O)	$3{,}16 \times 10^{-4}$
Benzene (C_6H_6)	$6{,}25 \times 10^{-4}$
Sangue	4×10^{-3}
Tetracloruro di carbonio (CCl_4)	$9{,}69 \times 10^{-4}$
Etere di etilico ($C_2H_5OC_2H_5$)	$2{,}33 \times 10^{-4}$
Etanolo (C_2H_5OH)	$1{,}20 \times 10^{-3}$
Glicerolo ($C_3H_8O_3$)	1,49
Mercurio (Hg)	$1{,}55 \times 10^{-3}$
Acqua (H_2O)	$1{,}01 \times 10^{-3}$

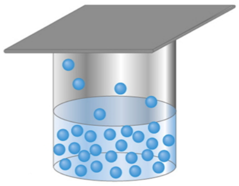
Stato liquido - proprietà

Tensione di vapore

rappresenta la tendenza di alcune particelle appartenenti alla superficie del liquido di distaccarsi ed andare in fase vapore



Sistema aperto
evaporazione completa



Sistema chiuso
equilibrio [***dinamico***]

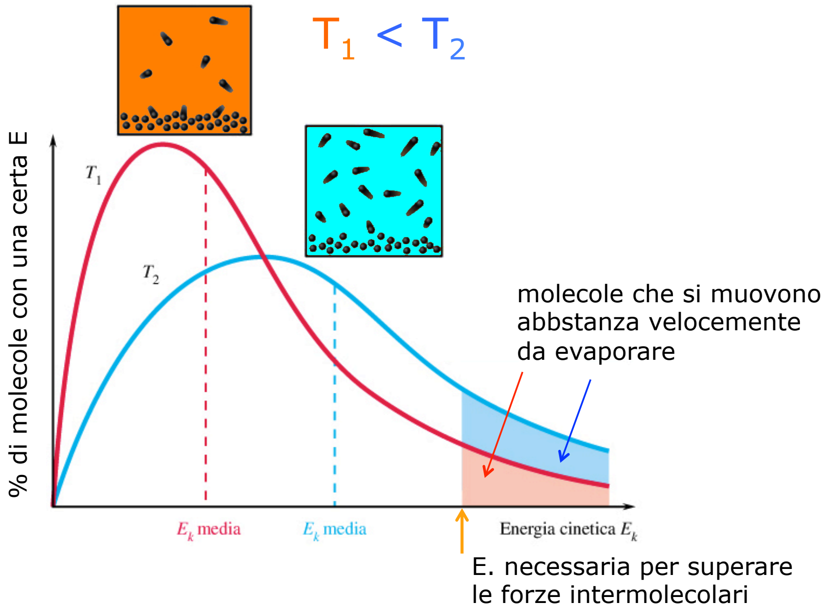
Volatilità tendenza di un liquido (o solido) a evaporare (o sublimare). La volatilità è legata alla pressione di vapore di un liquido

Equilibrio Liquido-Vapore

G. Sotgiu

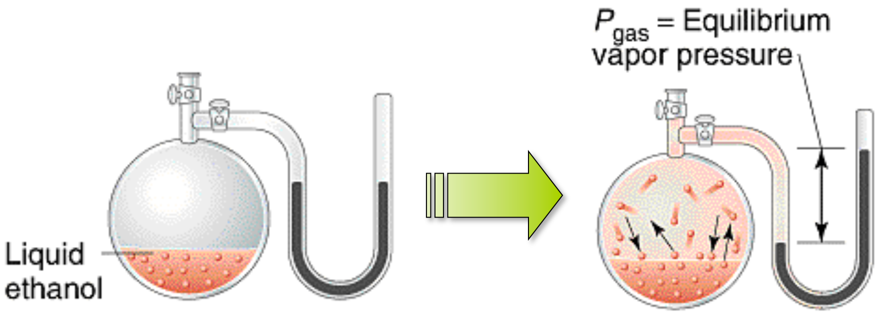
Tensione di vapore

$T_1 < T_2$



G. Sotgiu

Tensione di vapore saturo



La pressione del gas in equilibrio con il liquido viene chiamata

Pressione di Vapore Saturo

$\Delta G = 0$

$\overline{G}_f - \overline{G}_i = 0$

$\overline{G}_V - \overline{G}_L = 0$

$\overline{G}_V = \overline{G}_L$

G. Sotgiu 7

Dipendenza della stabilità dalle condizioni

G= H − TS ; *per una variazione infinitesima*

dG = dH−TdS−SdT

ma H=U+pV *differenziando*

dH=dU+pdV+Vdp

Per un cambiamento reversibile in un sistema chiuso (senza cambiamento della composizione) e con lavoro esclusivamente espansivo

ma dU=dq − dw=TdS − pdV

dH=TdS - pdV+pdV+Vdp

$dG=(T\cancel{d}S-p\cancel{d}V)+p\cancel{d}V+Vdp-T\cancel{d}S-SdT$

$\boxed{dG=Vdp-SdT}$

G. Sotgiu 8

Equazione di Clapeyron

Fase : porzione di una sostanza uniforme sia rispetto alla composizione chimica che rispetto allo stato fisico (stato di aggregazione)

Transizione di fase : passaggio spontaneo da una fase ad un'altra e si verifica, ad una data pressione, per una certa temperatura

Inclinazione dei confini di fase dp/dT

Sistema all'equilibrio: $G_\alpha = G_\beta$

Variamo p e t di un infinitesimo, rimanendo all'equilibrio: le variazioni di G delle due fasi sono identiche: $dG_\alpha = dG_\beta$

Dato che: $dG = -S_m dT + V_m dp$ m = molare

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

$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})dT$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \bullet \Delta V_m}}$$

Tensione di vapore saturo di liquido puro

Equazione di Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \bullet \Delta V_m}$$

per la transizione di fase Liq $\Rightarrow$ Vap

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(evap)}{T \bullet [V_m(vap) - V_m(liq)]}$$

poiché $V_m(vap) >> V_m(liq)$

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta H_m(evap)}{T \bullet V_m(vap)}$$

se assumiamo comportamento ideale $V_m(vap)=RT/p$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(evap)}{T^2 \cdot R} \cdot p$$

$$\boxed{\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{T^2 \cdot R} dT}$$

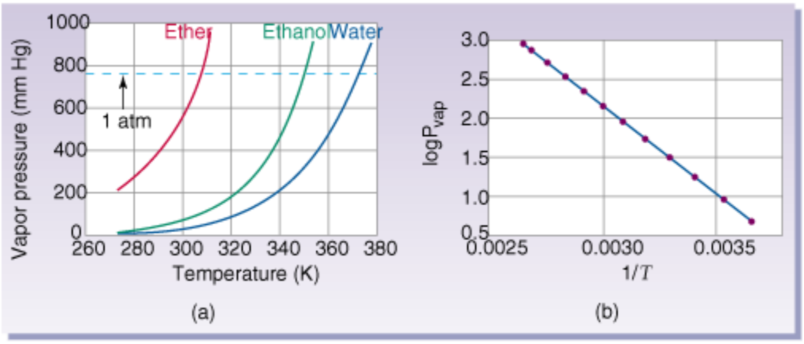
$$\int_1^2 \frac{dp}{p} = \int_1^2 \frac{\Delta H_m}{T^2 \cdot R} dT$$

$$\boxed{\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Tensione di vapore saturo di liquido puro

Equazione di Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(evap)}{T^2 \cdot R} \cdot p \qquad \ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

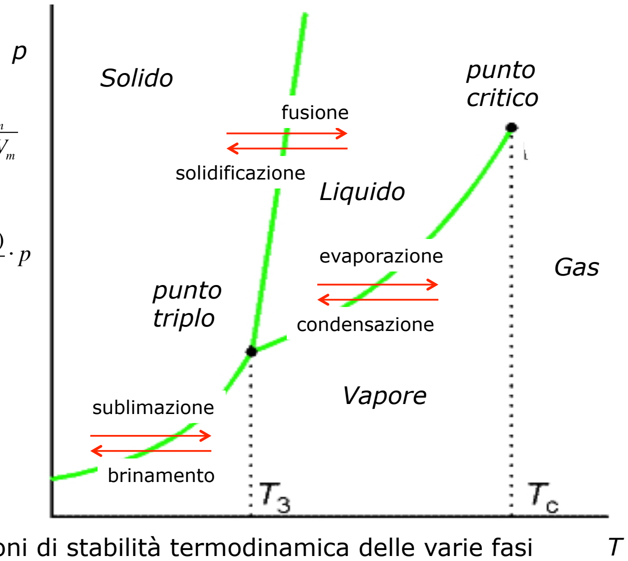


G. Sotgiu 11

Diagramma di stato

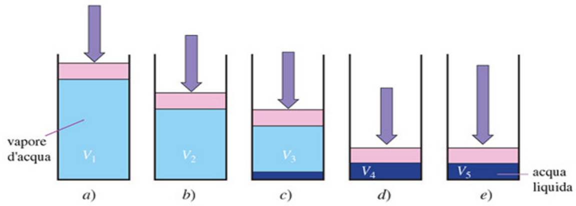
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \bullet \Delta V_m}$$

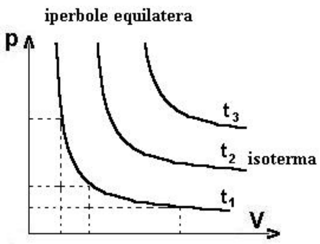
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(evap)}{T^2 \cdot R} \cdot p$$



Regioni di stabilità termodinamica delle varie fasi
Confini di fase

G. Sotgiu 12





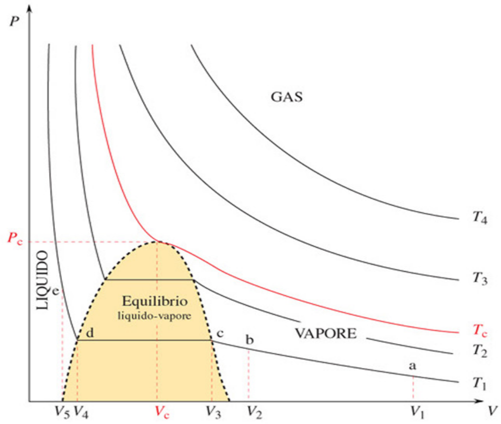
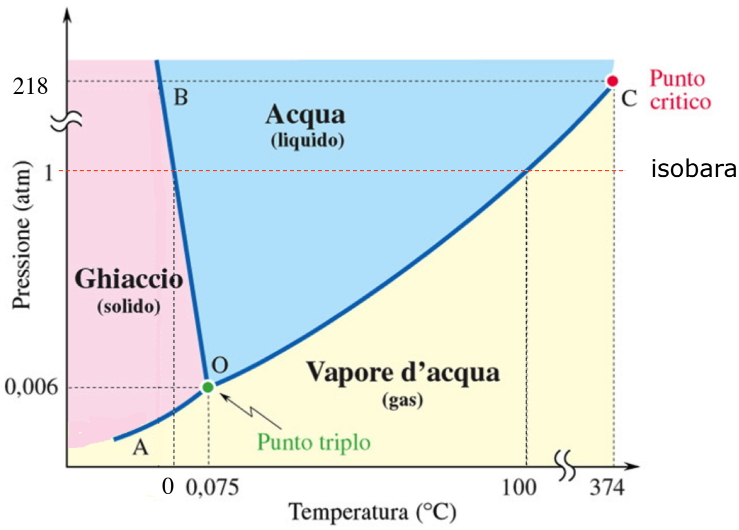


Diagramma di stato dell' acqua



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \bullet \Delta V_m} \qquad \frac{dp}{dT} < 0$$

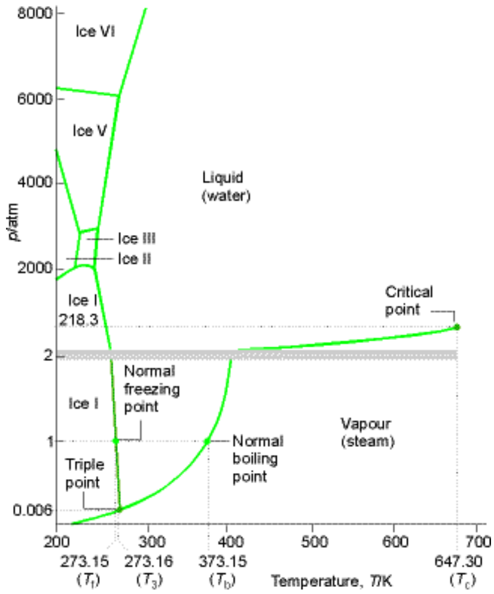
fusione: $\Delta H > 0$

V(L) –V(S) < 0

V(L) < V(S)

d(L) > d(S)

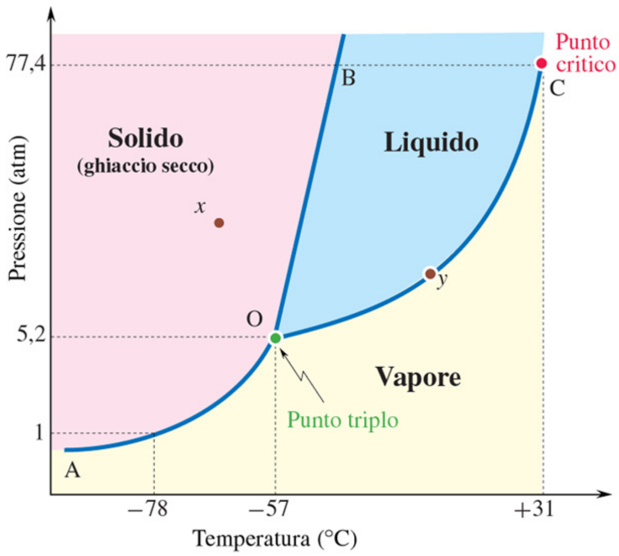
Diagramma di stato dell'acqua



G. Sotgiu

16

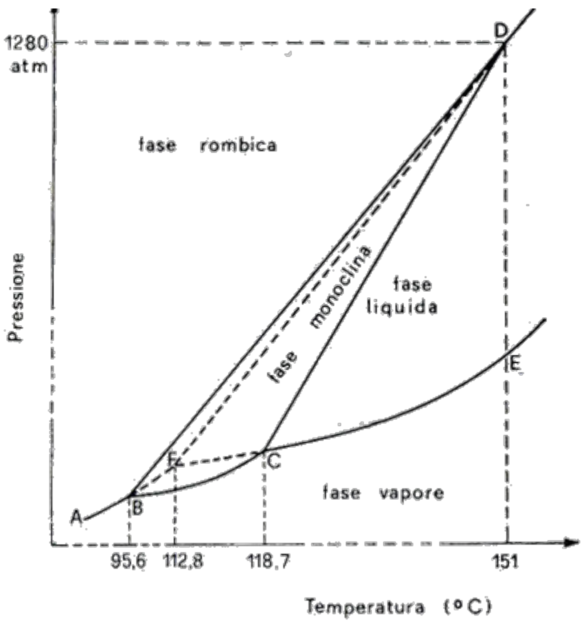
Diagramma di stato della CO_2



G. Sotgiu

17

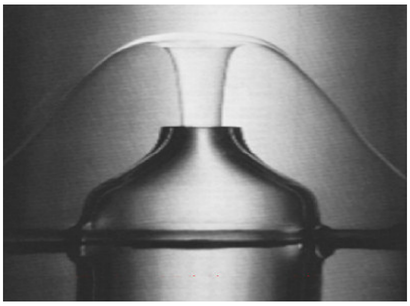
Diagramma di stato dello zolfo

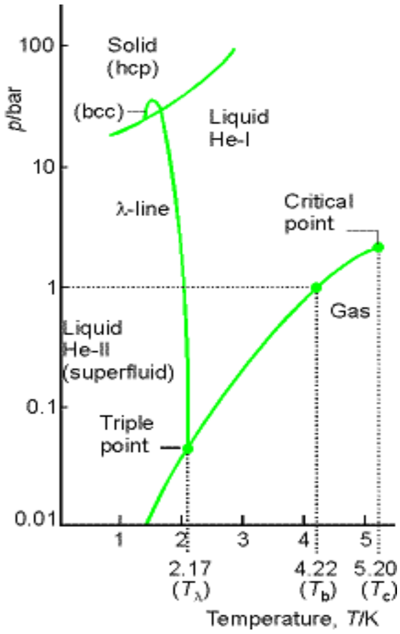


G. Sotgiu

18

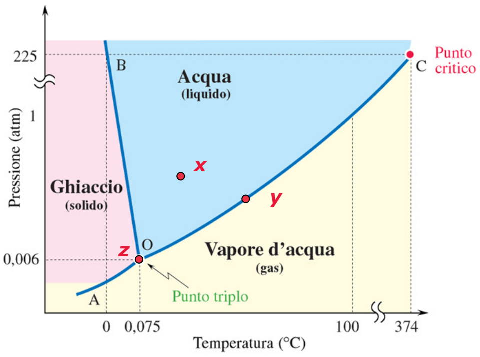
Diagramma di stato di He





G. Sotgiu 19

Regola delle fasi - sostanza pura



V = C – F + 2

V = varianza (n° di gradi di libertà)
C = componenti indipendenti
F = fasi

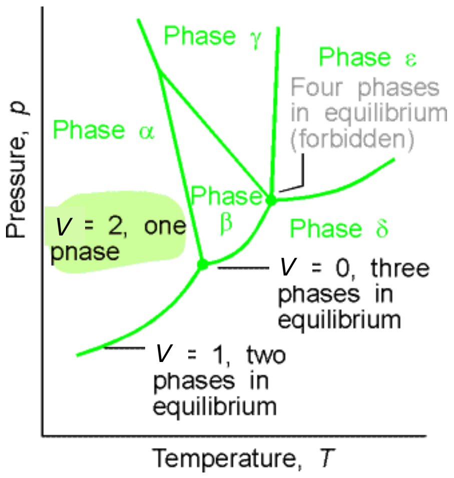
$V_x = 1 - 1 + 2 = 2$

$V_y = 1 - 2 + 2 = 1$

$V_z = 1 - 3 + 2 = 0$

G. Sotgiu 21

Regola delle fasi - sostanza pura



Le regioni tipiche di un diagramma di fase a un componente.

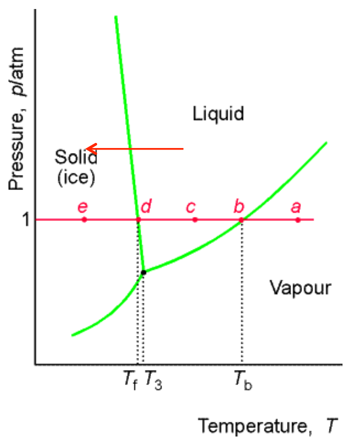
Le linee rappresentano condizioni in cui le due fasi adiacenti sono in equilibrio.

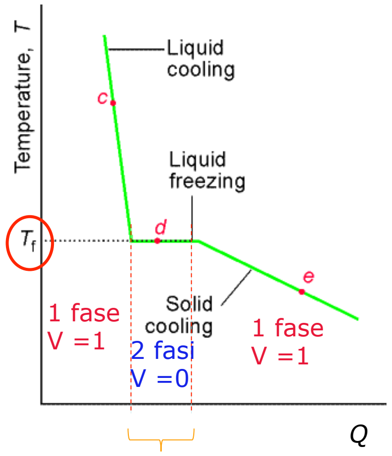
Un punto rappresenta l'unico insieme di condizioni alle quali le tre fasi coesistono in equilibrio.

Quattro fasi non possono coesistere tra loro in equilibrio.

Curva di raffreddamento - sostanza pura

p = cost. $V = C - F + 1$





Il Calore Molare di fusione (ΔHfus) è l'energia richiesta per fondere 1 mole di una sostanza solida al suo punto di congelamento