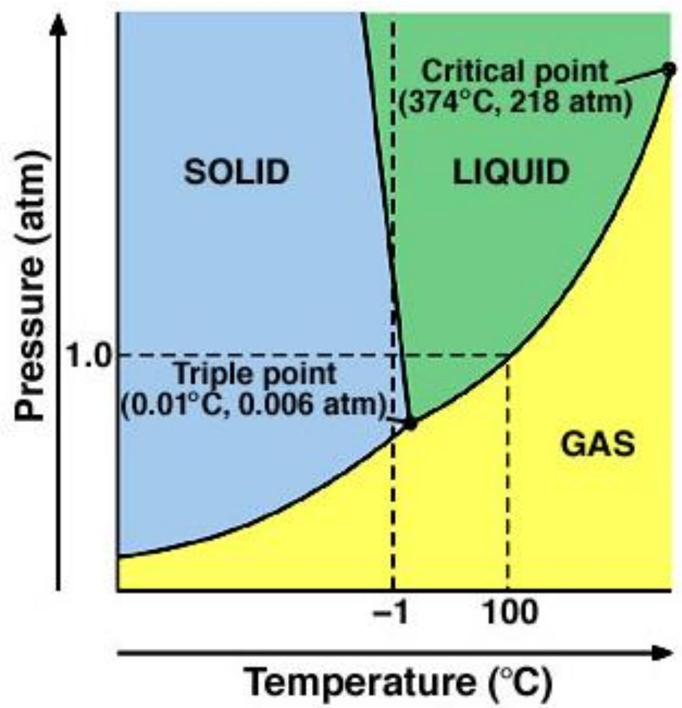
Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e Chimica Industriale

Termodinamica Chimica

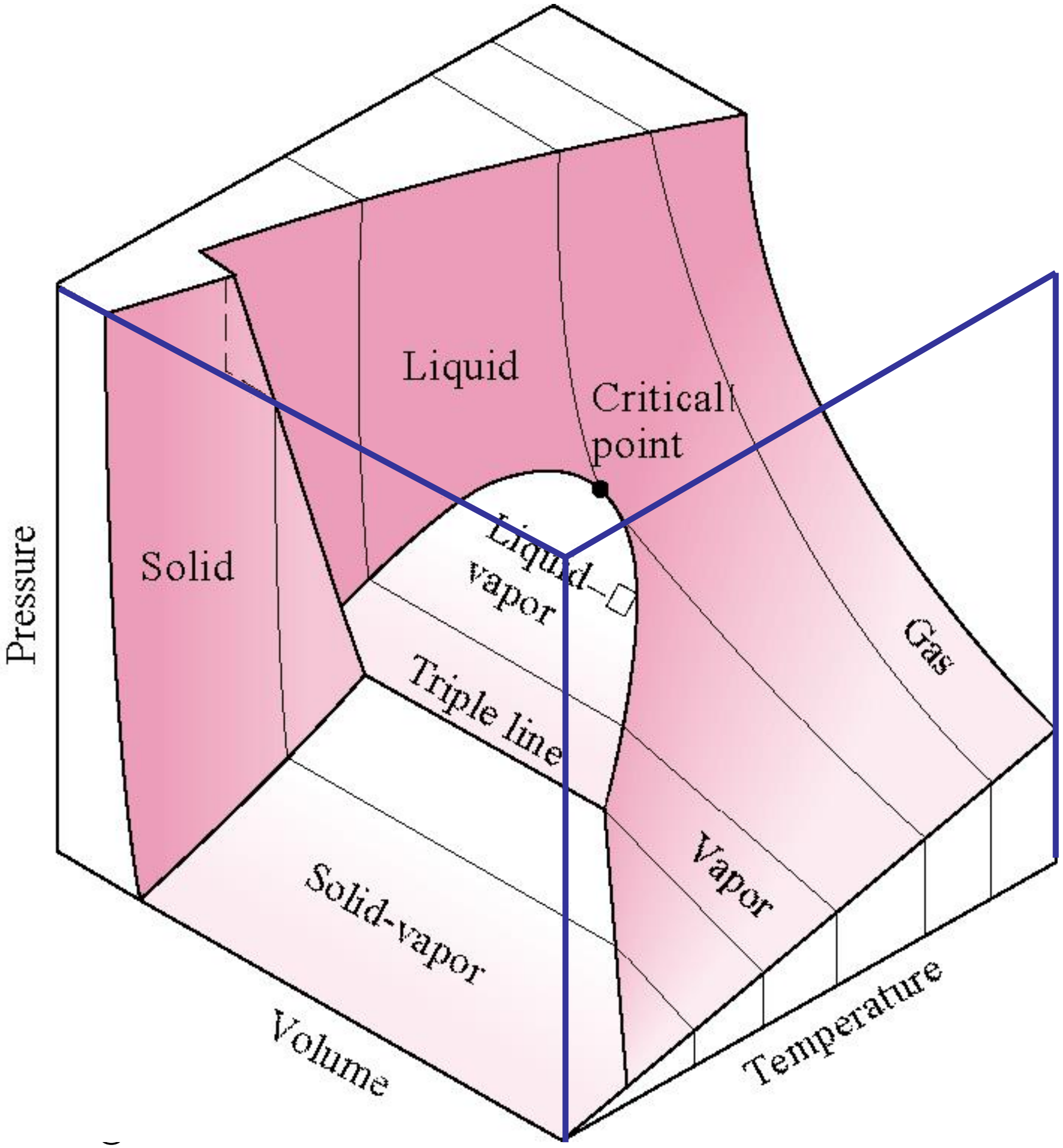
Diagrammi di Fase

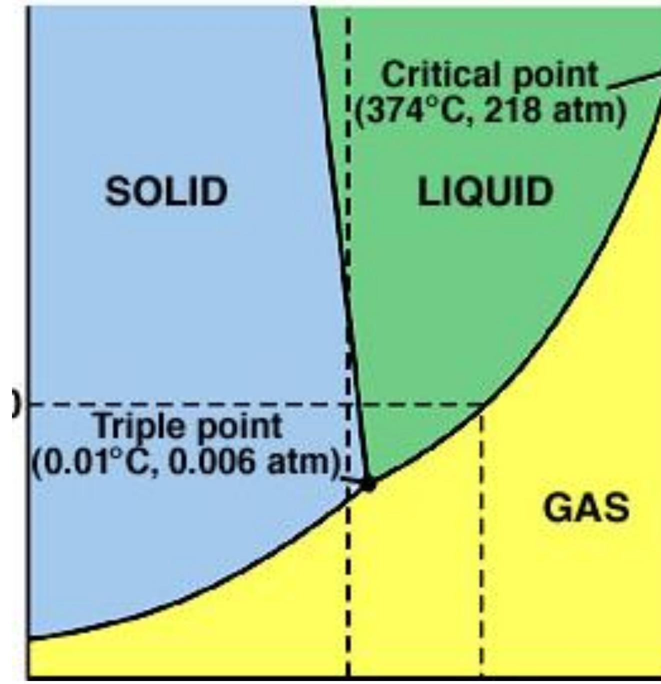


dario.bressanini@uninsubria.it
http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini

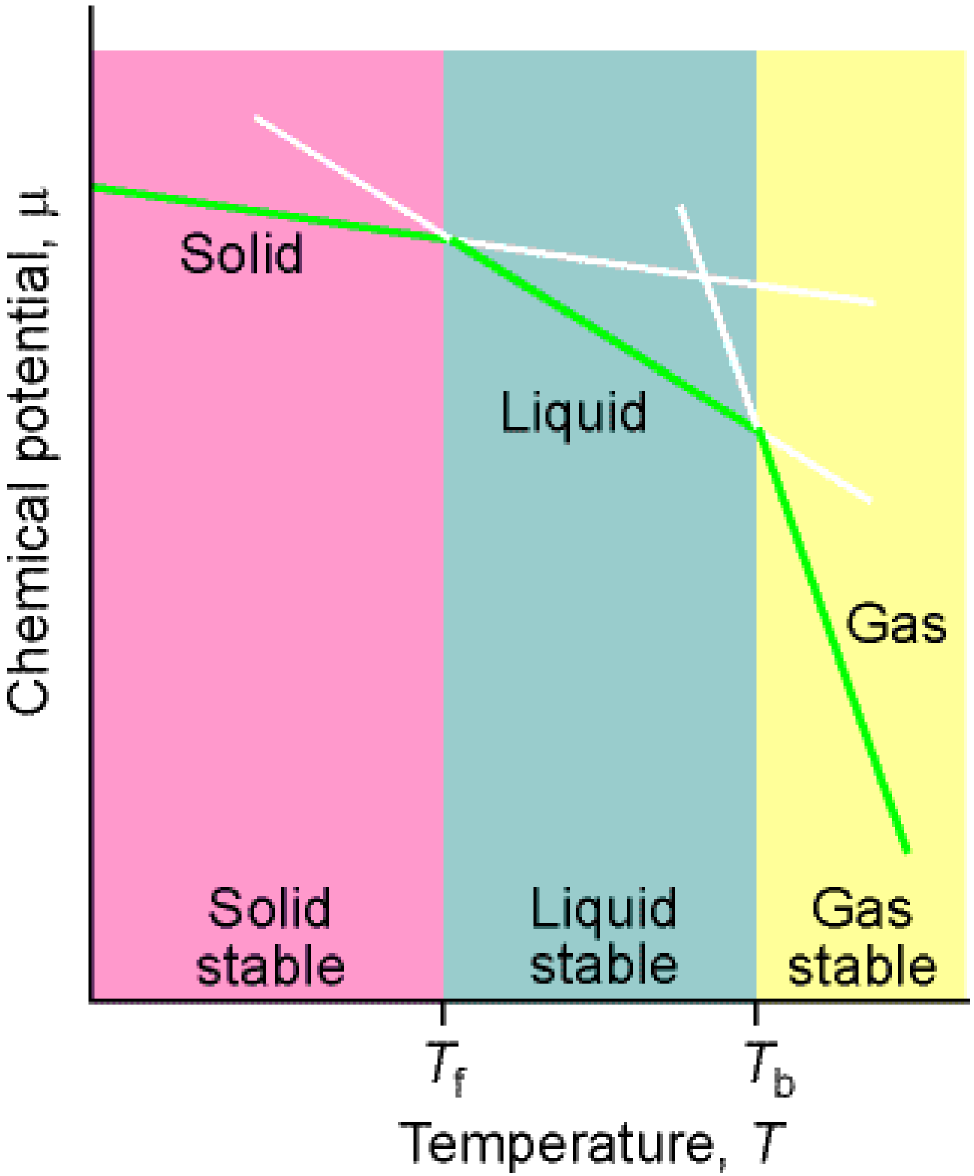
Equilibri di Fase

Diagramma di Fase





Potenziale Chimico e Stabilità



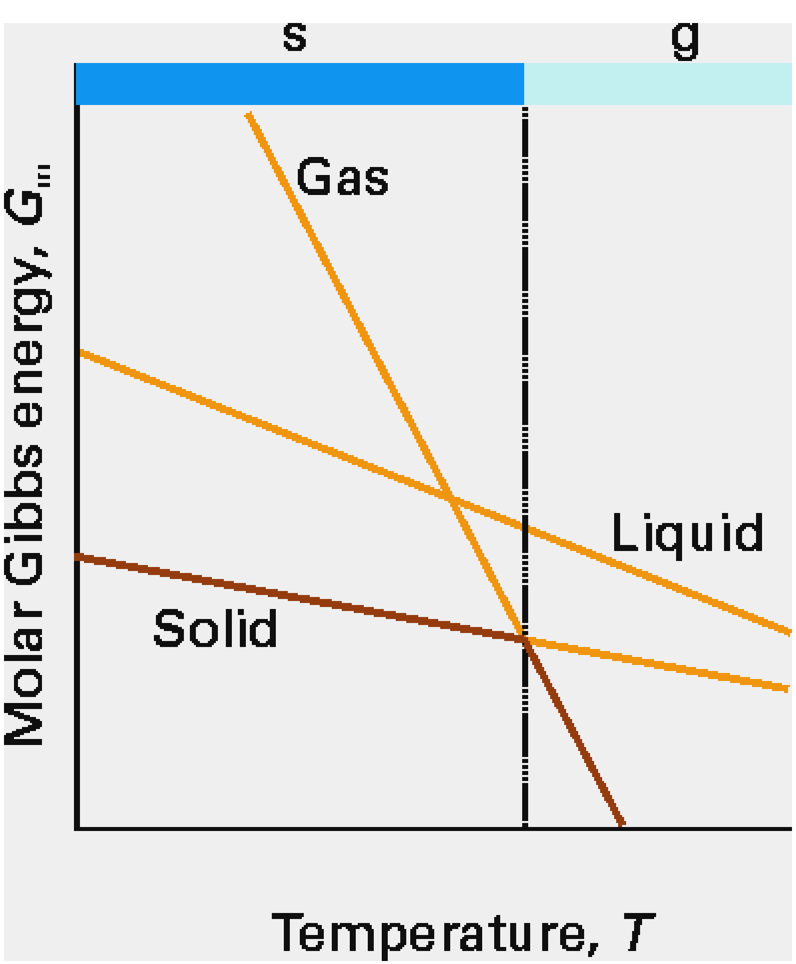
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

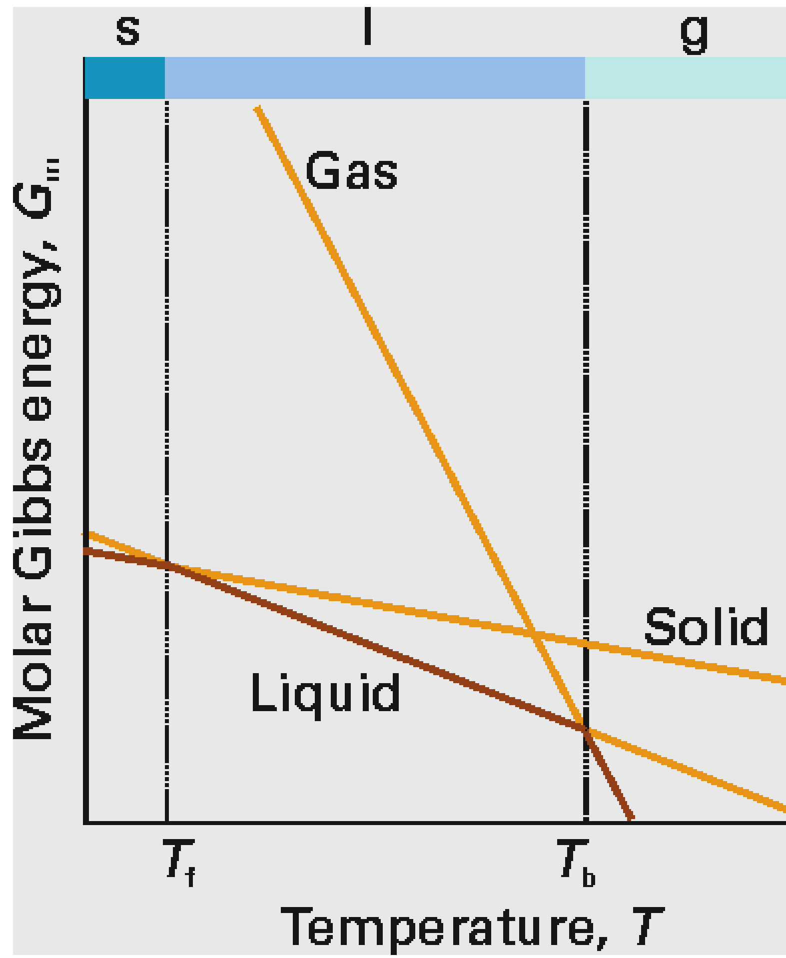
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

È più stabile la fase con minor μ

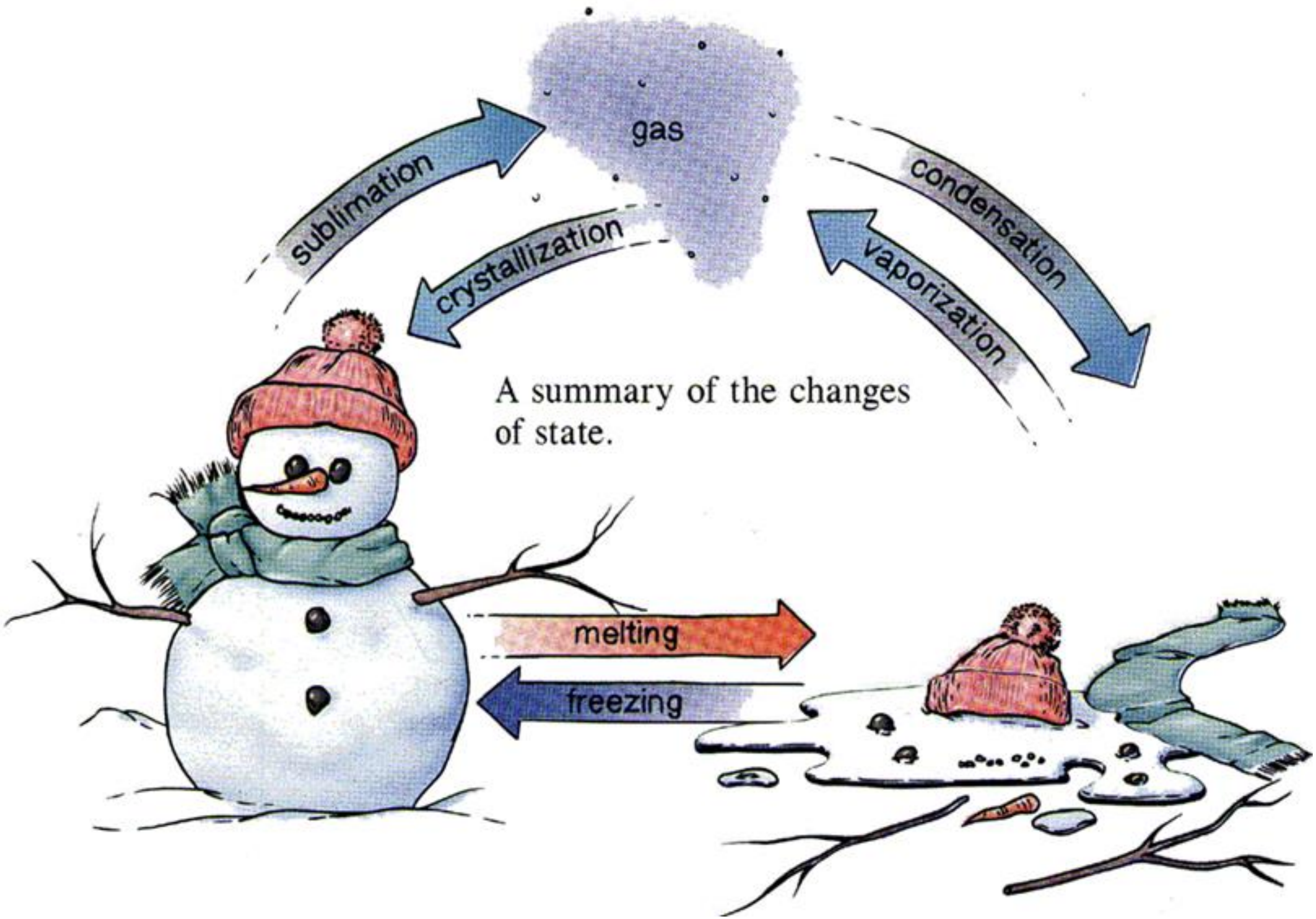
©

Potenziale Chimico e Stabilità



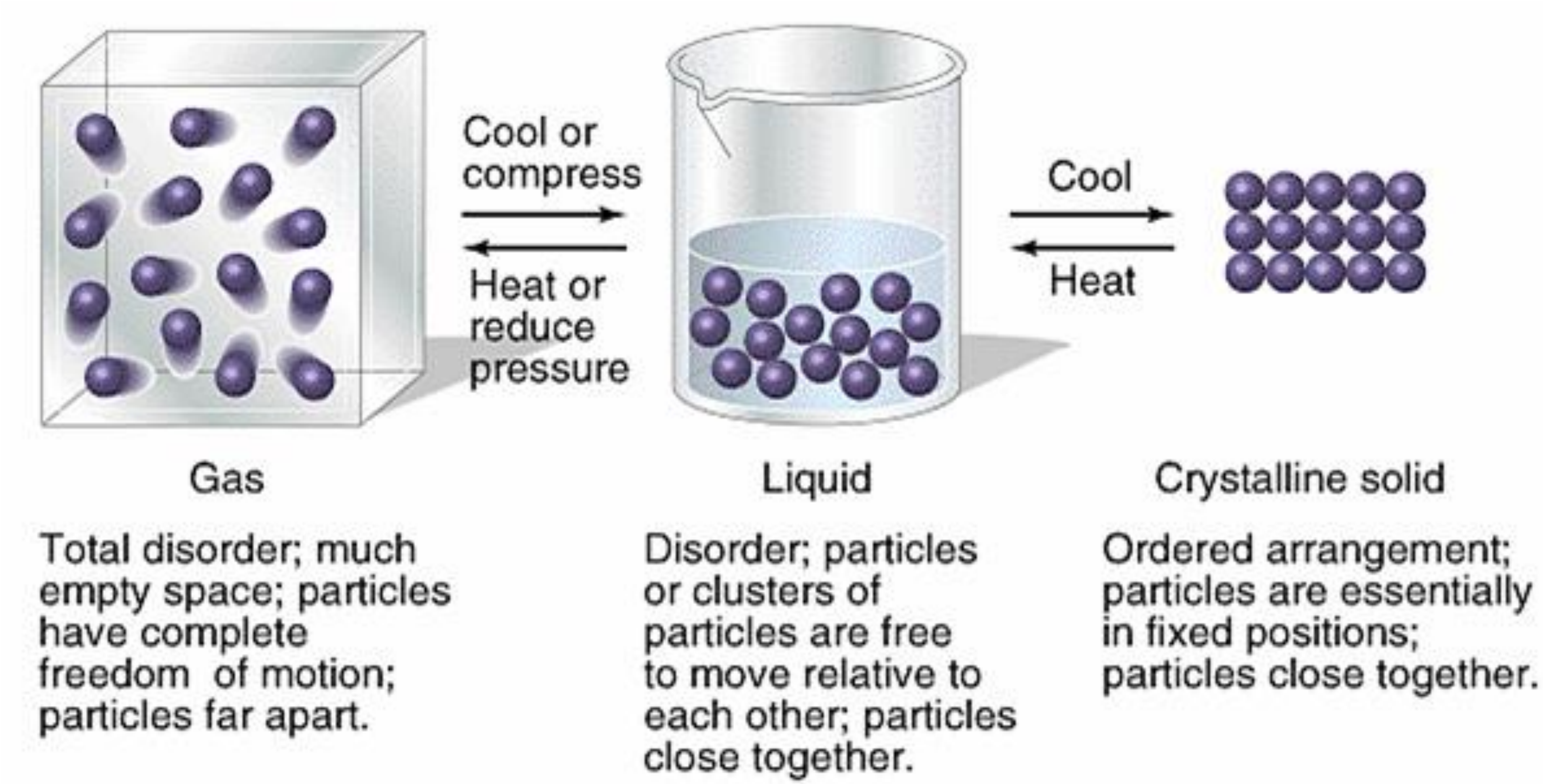


Diagrammi di Fase



A summary of the changes of state.

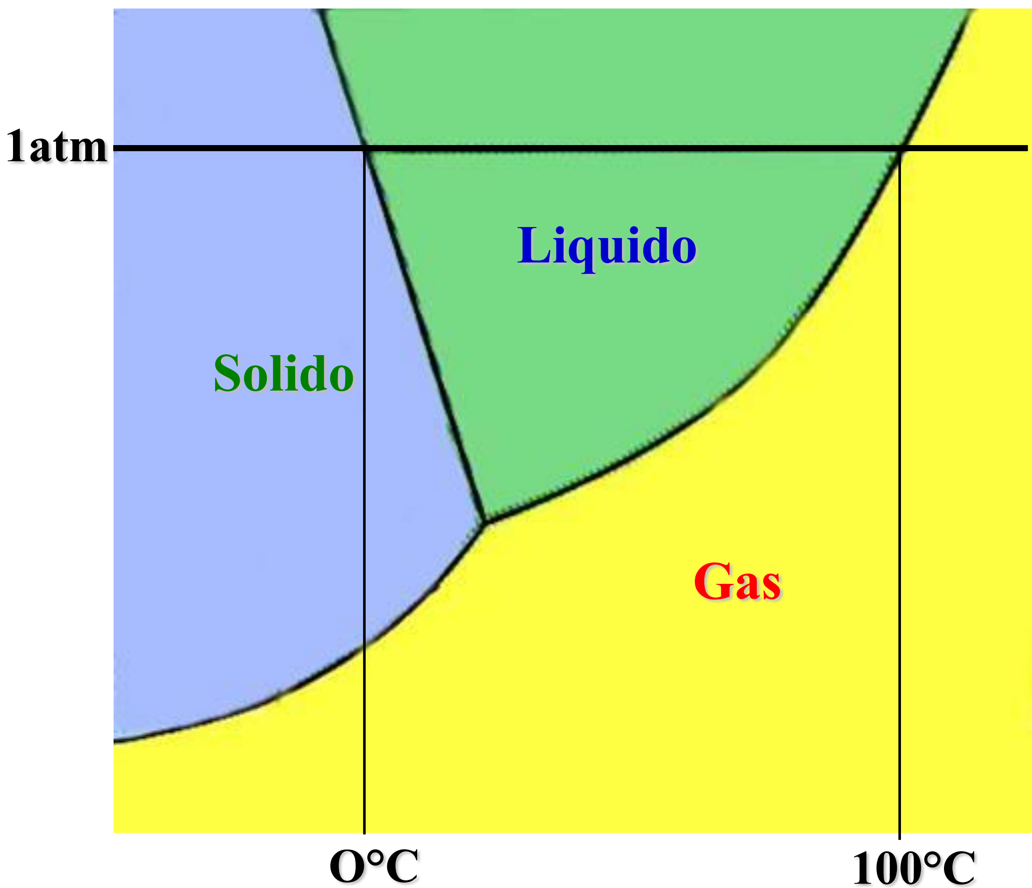
Fasi della Materia



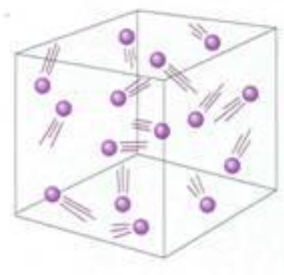
I cambiamenti di fase richiedono energia per vincere le forze intermolecolari

Diagrammi di Fase

Un diagramma di fase mostra le fasi di una sostanza presenti ad una certa pressione e temperatura



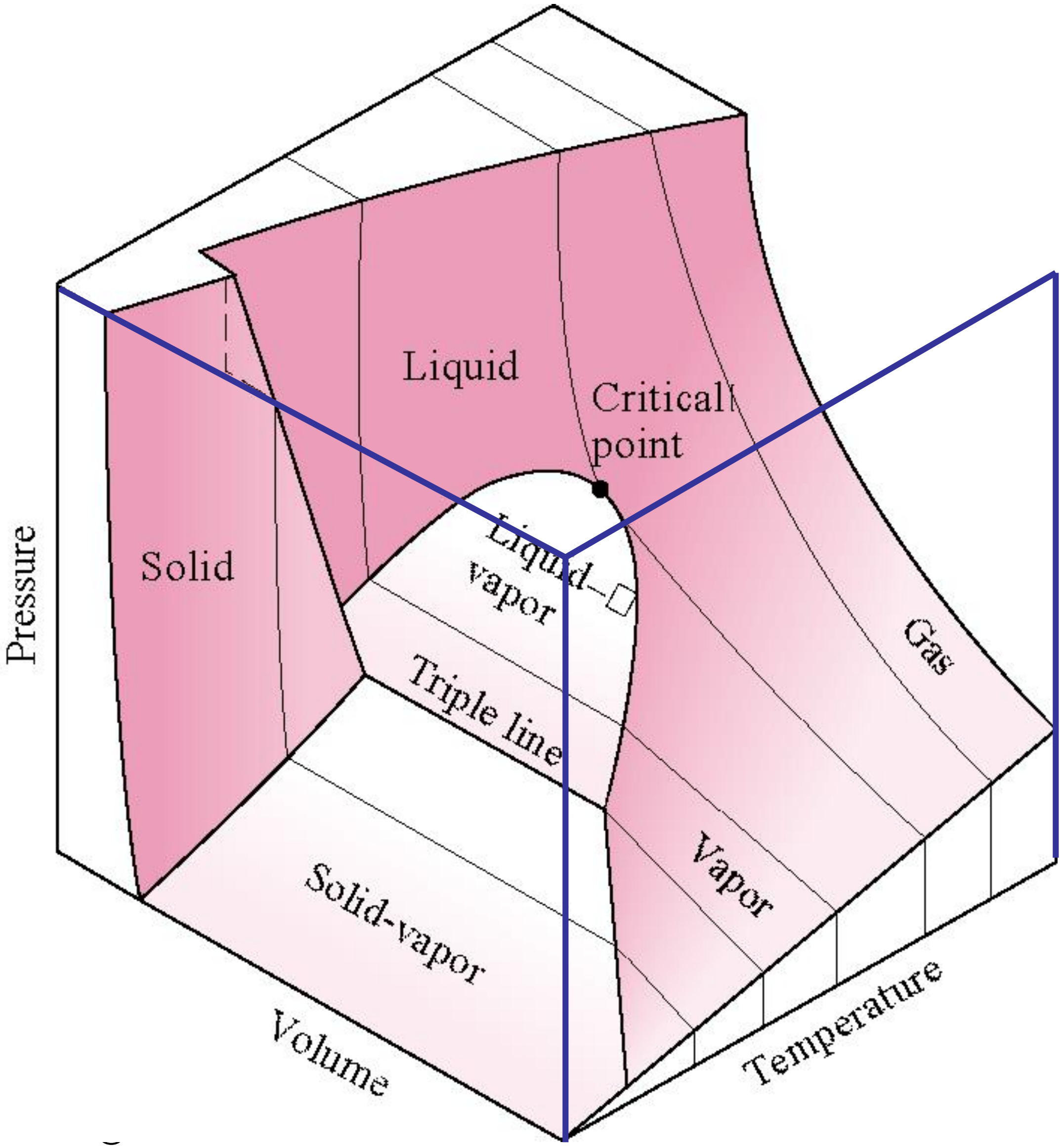
GAS

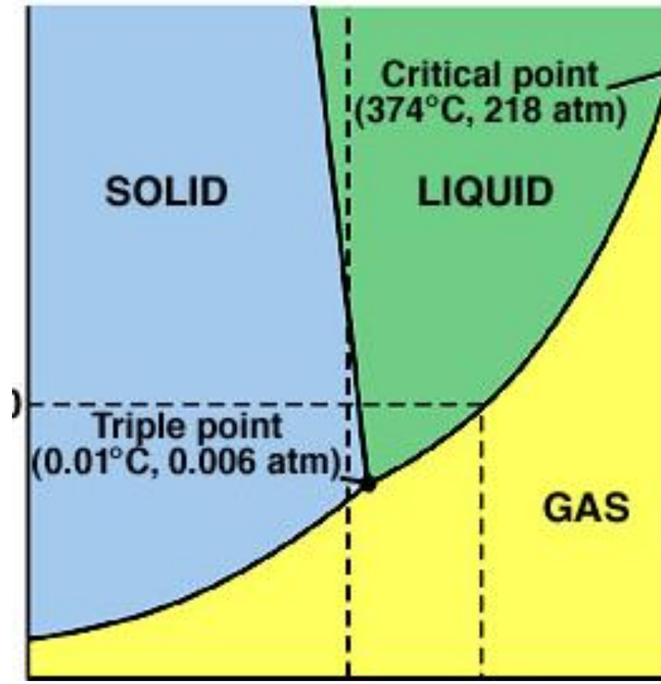


LIQUIDO

SOLIDO

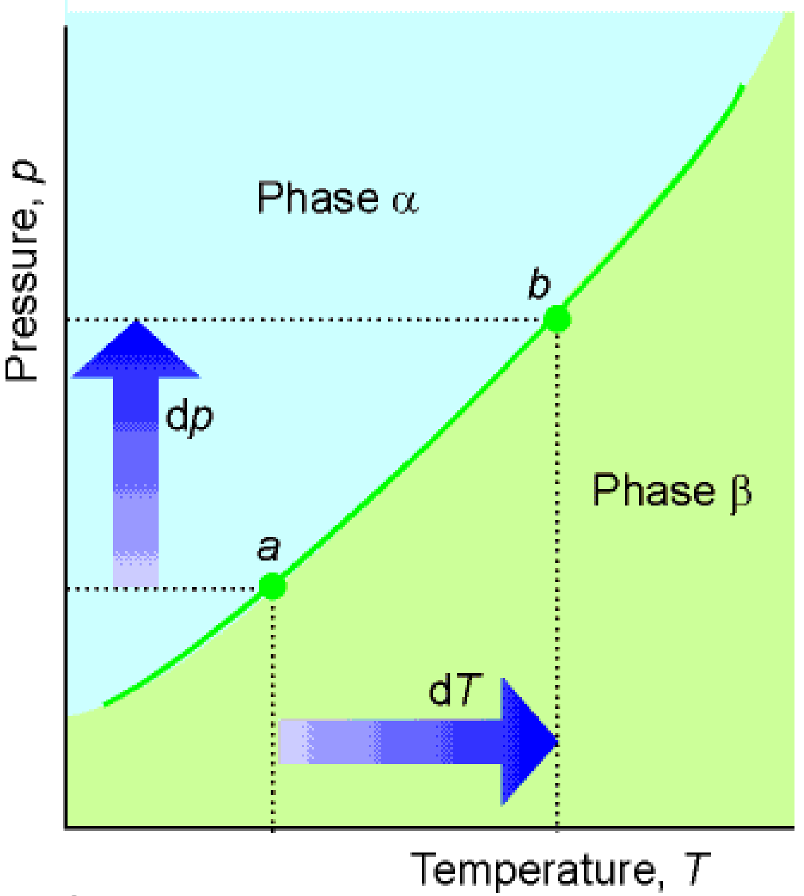
Diagramma di Fase





Equilibri di Fase

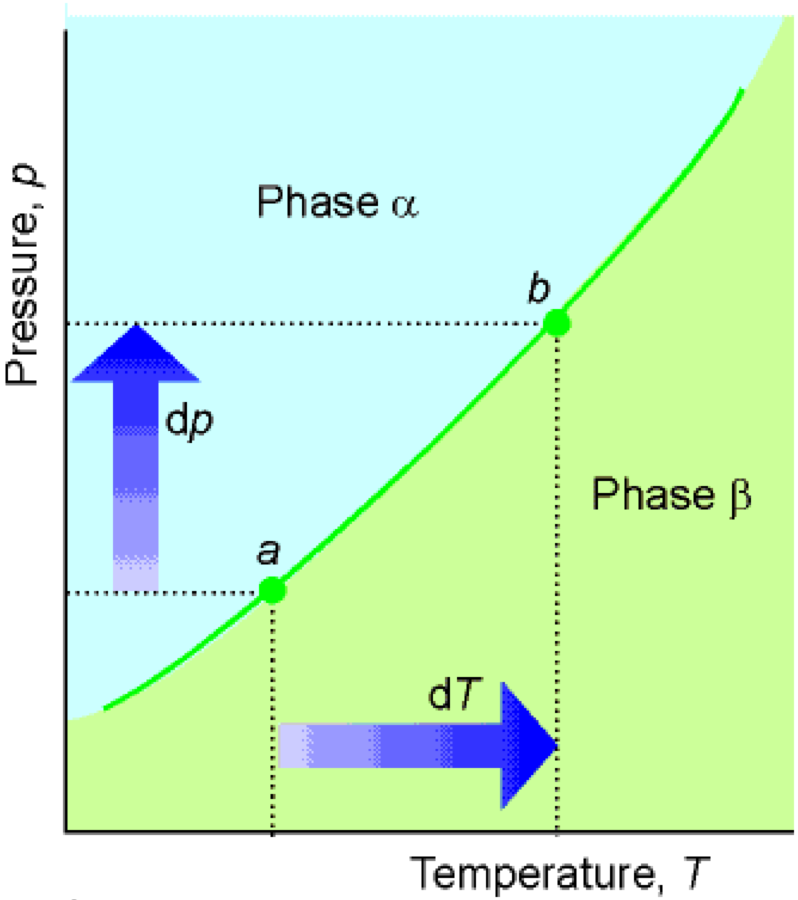
- Vogliamo derivare una equazione che descriva la linea di equilibrio tra due fasi α e β



- All'equilibrio
  - $\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T)$
- Consideriamo il punto a sulla curva di equilibrio, e perturbiamo il sistema di dp e dT rimanendo sulla curva di equilibrio (punto b)
  - $\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta$
  - $\Rightarrow \; d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

Equilibri di Fase

- $d\mu = -S_m dT + V_m dp$
- $-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$

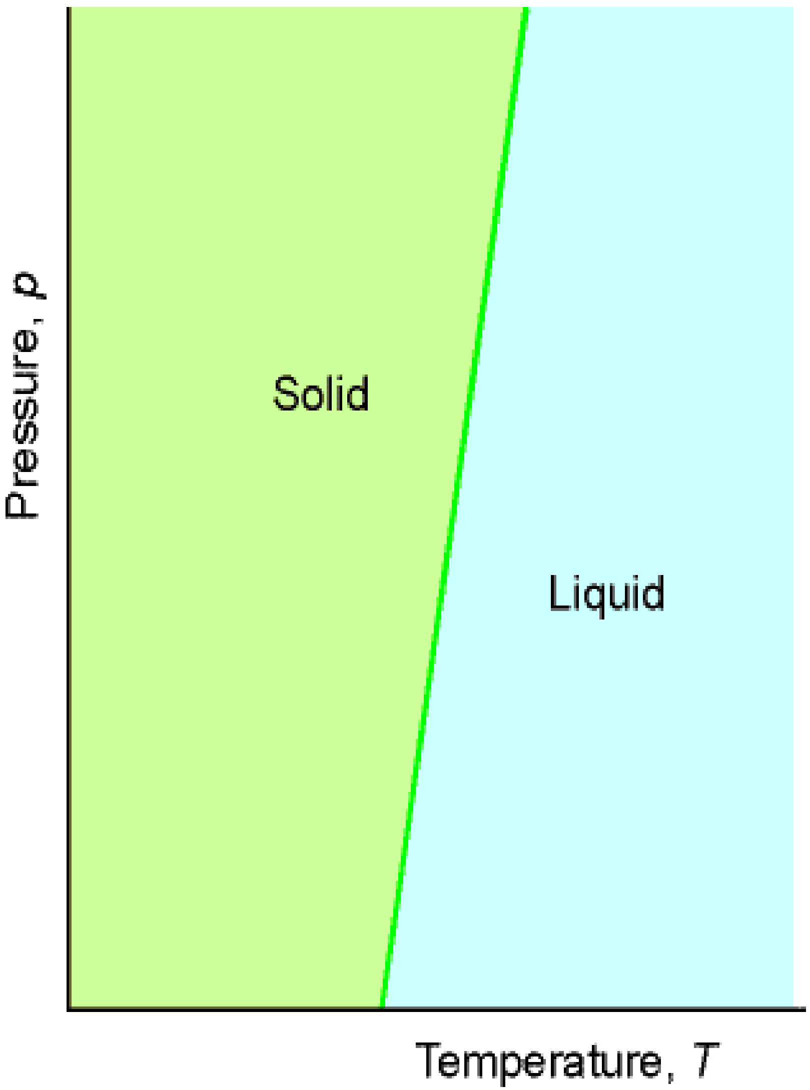


$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT$$

$$dp/dT = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$$

Equazione di Clapeyron

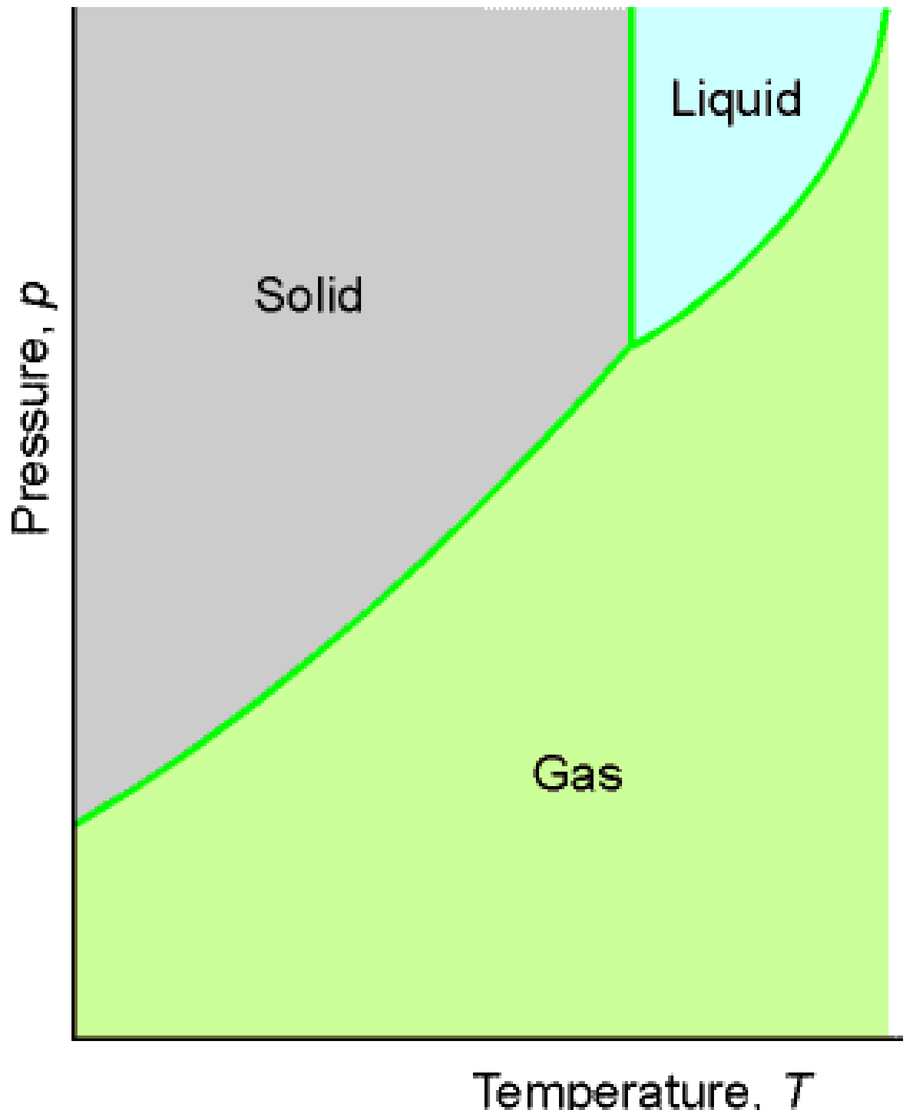
Equilibrio Solido-Liquido



- dp/dT = ΔS/ΔV
- Consideriamo l'equilibrio Solido-Liquido
- $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T$
- Quindi
  $dp/dT = \Delta_{fus}H/T\Delta_{fus}V$
- La pendenza di solito è positiva
- Se consideriamo $\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{fus}V$ costanti, integrando…

$$\Delta p = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Liquido-Vapore e Solido-Vapore



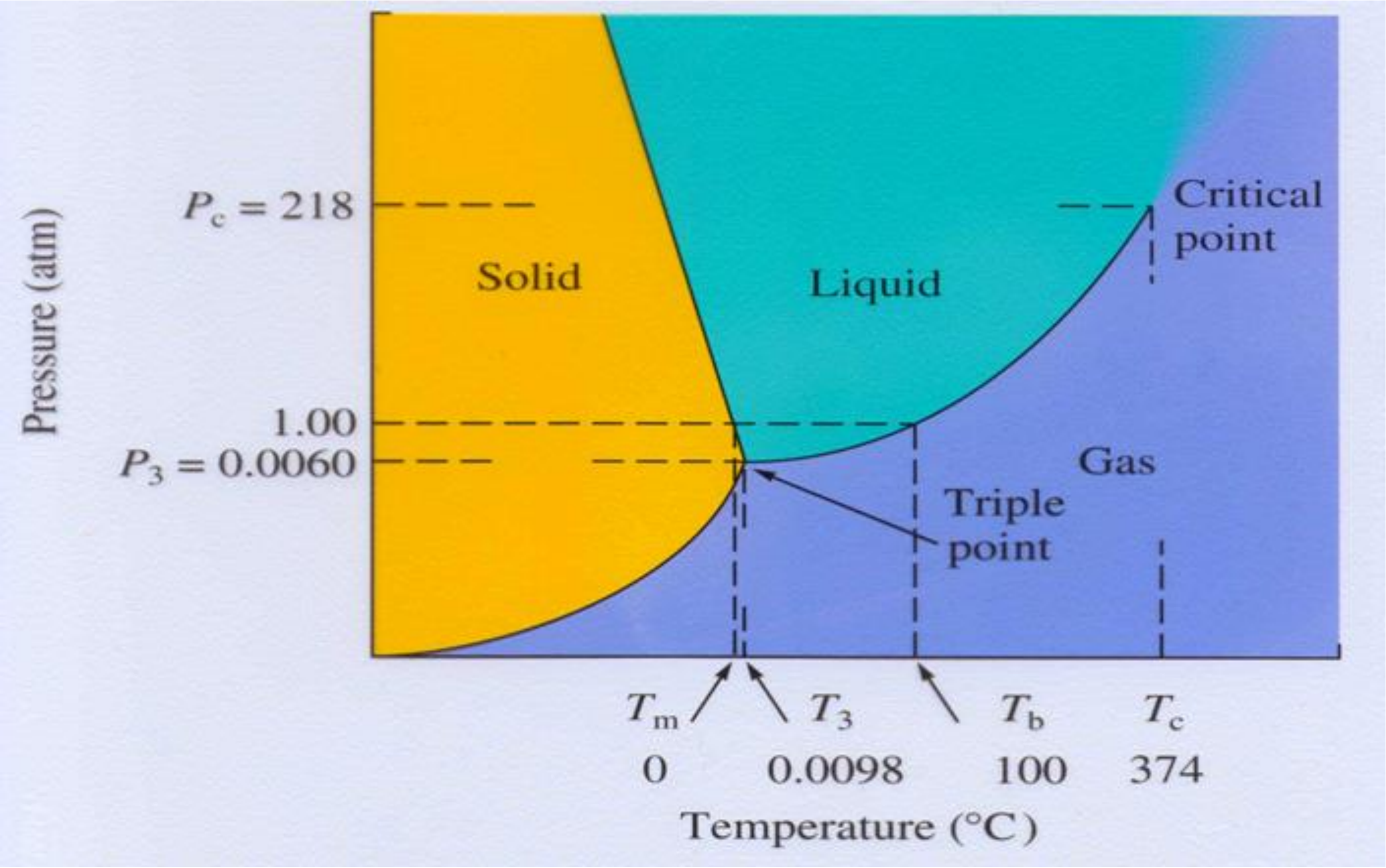
© Dario Bressanini

- $dp/dT = \Delta_{vap}H/T\Delta_{vap}V$
- $dp/dT = \Delta_{sub}H/T\Delta_{sub}V$
- Assumiamo che
  - $\Delta_{vap}V \cong V_m(g)$
  - $V_m(g) = RT/p$
- Possiamo ricavare l'equazione di Clausius-Clapeyron

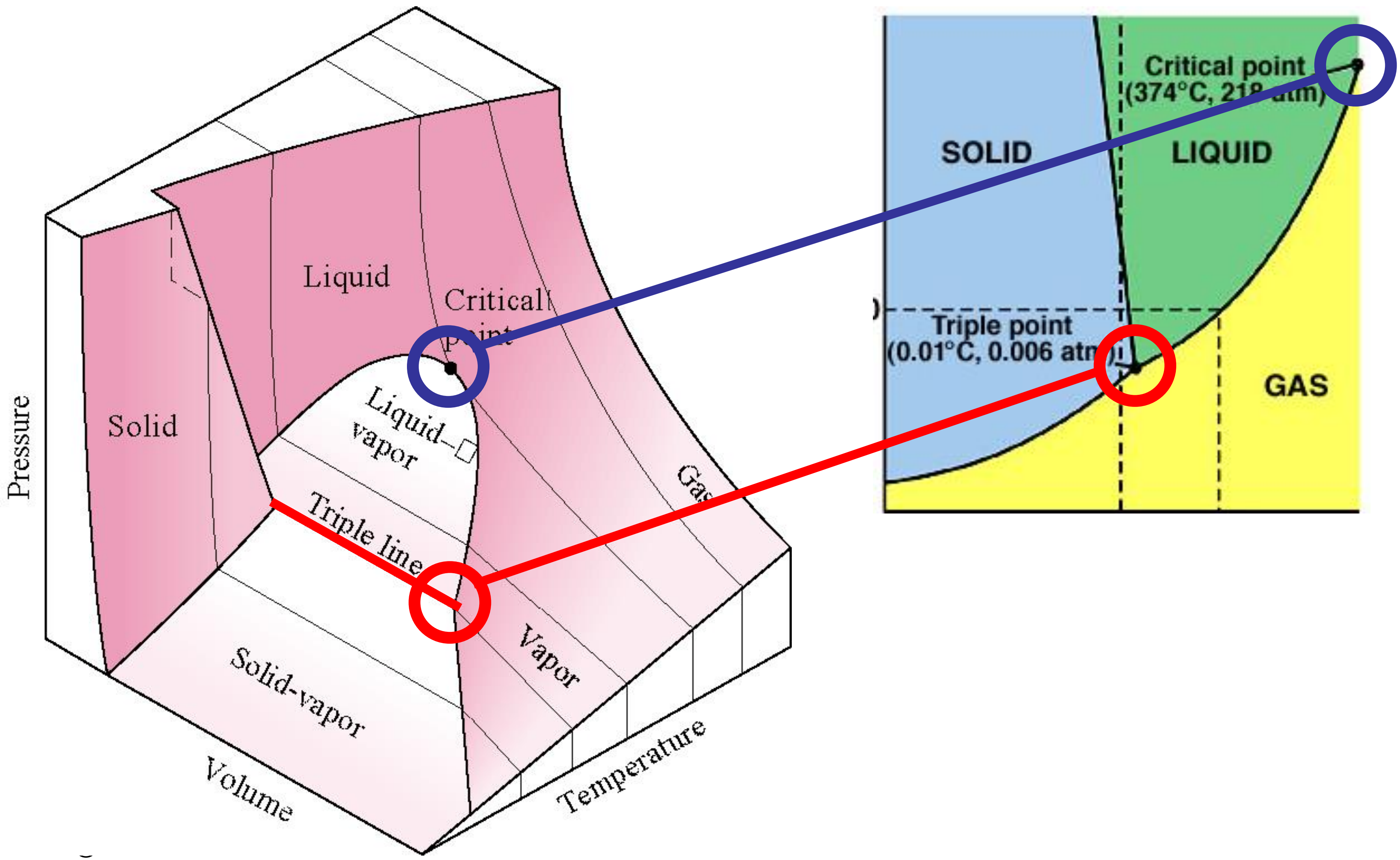
$$\frac{d}{dT}\ln p = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}$$

Diagrammi di fase

- Le linee mostrano dove due fasi coesistono.
- Al punto triplo coesistono tre fasi.
- La linea Liquido/Gas termina al punto critico

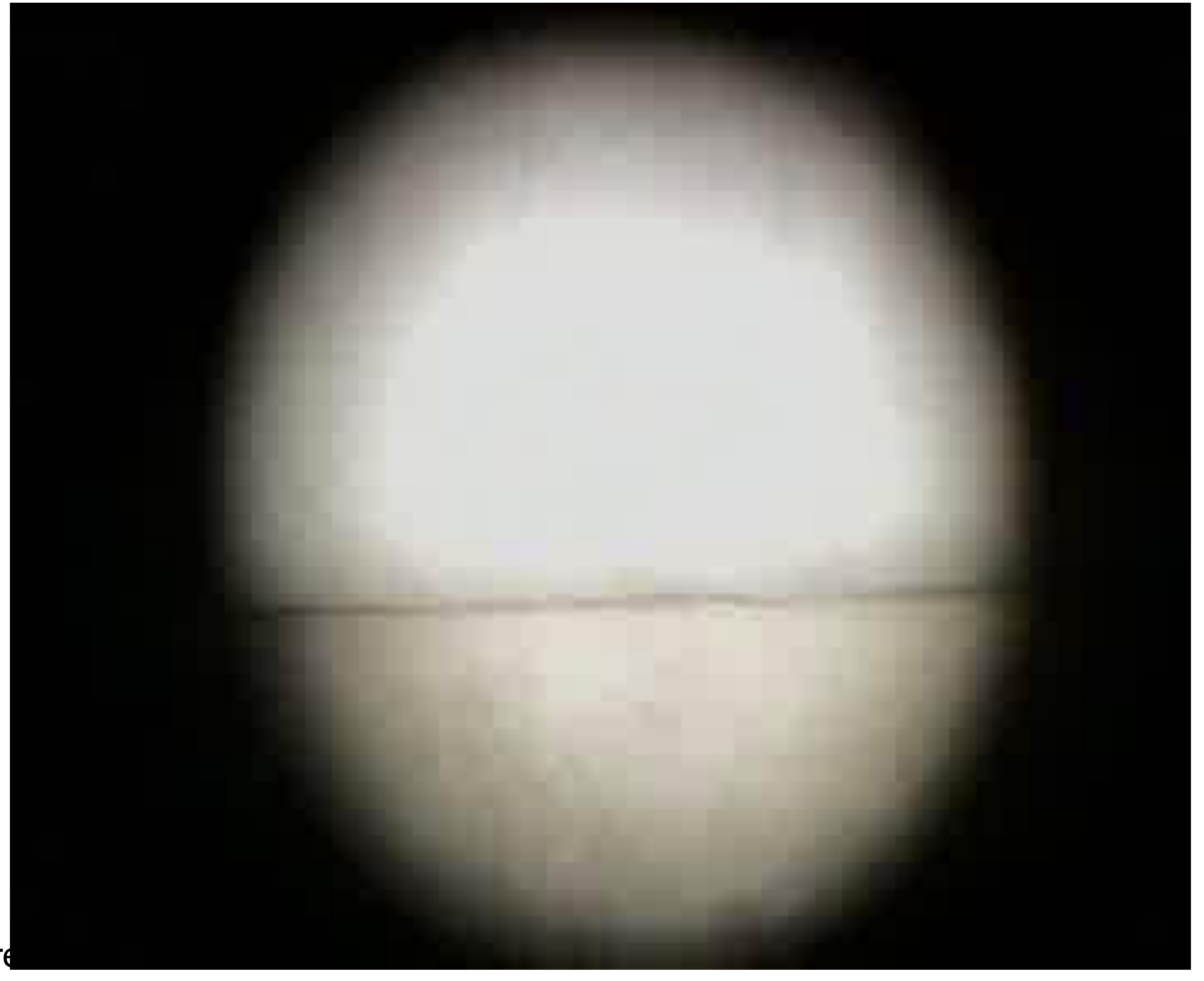


Punto Critico e Punto Triplo



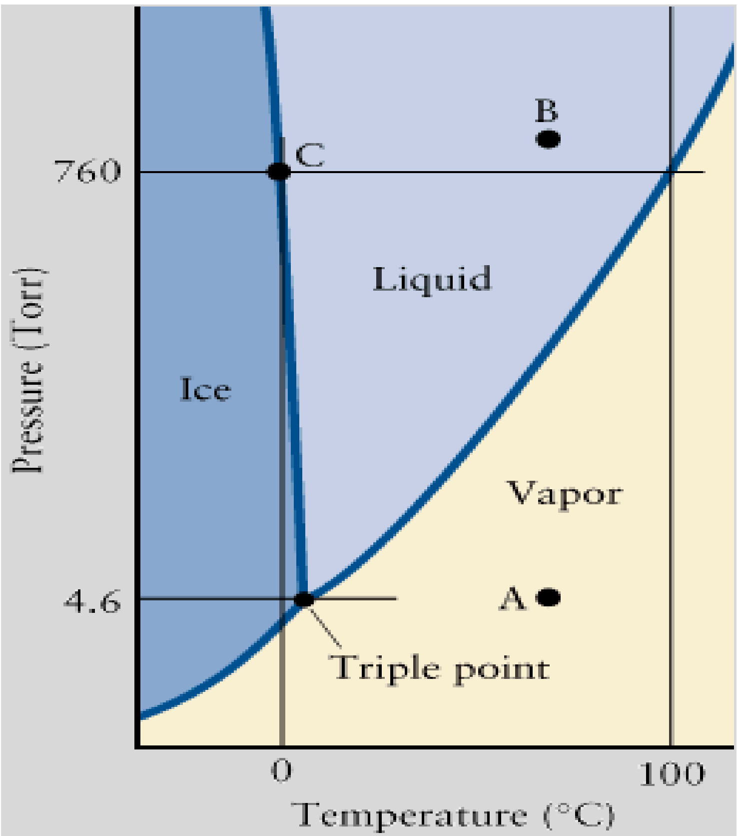
Punto Critico

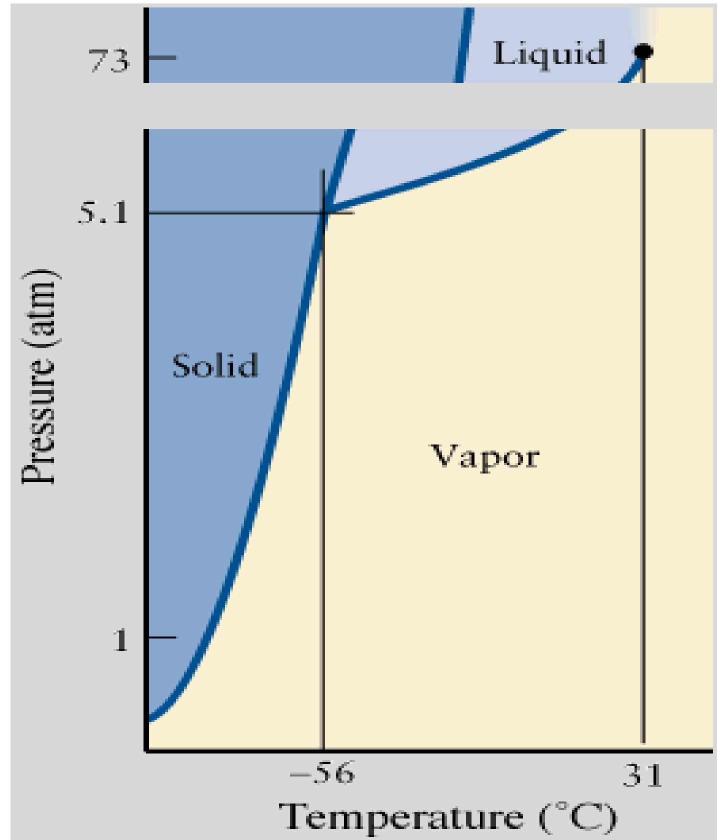
- Al punto critico Liquido e Gas sono indistinguibili



Diagrammi di Fase: Caratteristiche

- Pendenza della linea Solido/Liquido



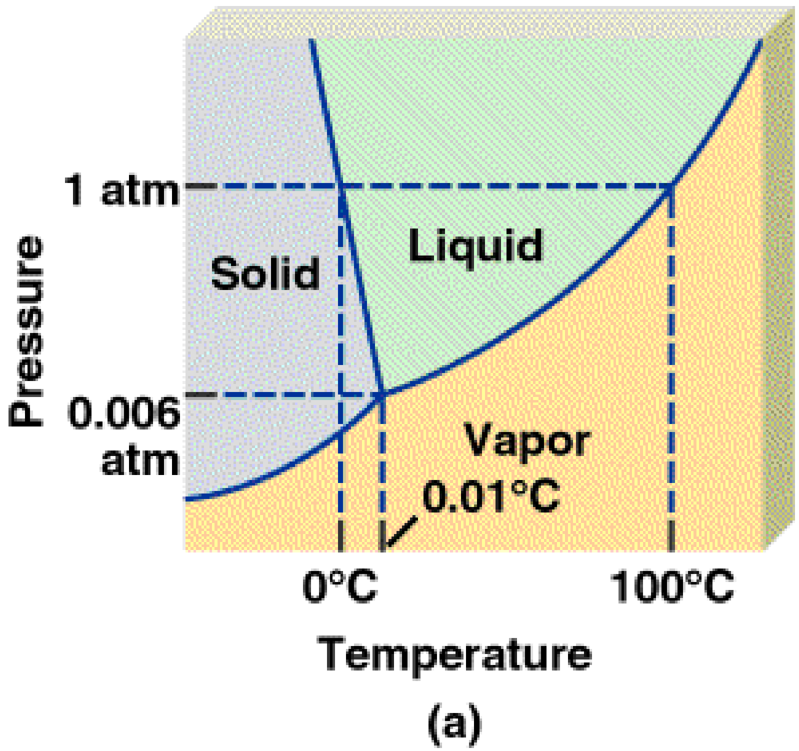


Ghiaccio
meno denso dell'acqua

Ghiaccio secco:
più denso della CO_2 liquida

Diagramma di Fase dell'Acqua

- Come variano i punti di ebollizione e solidificazione variando la pressione?



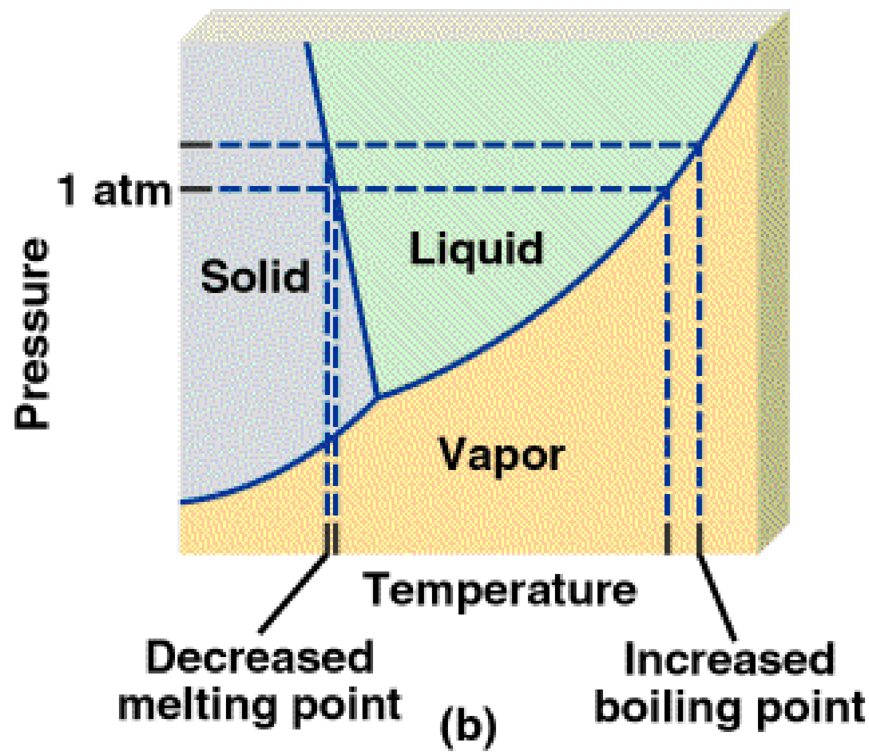
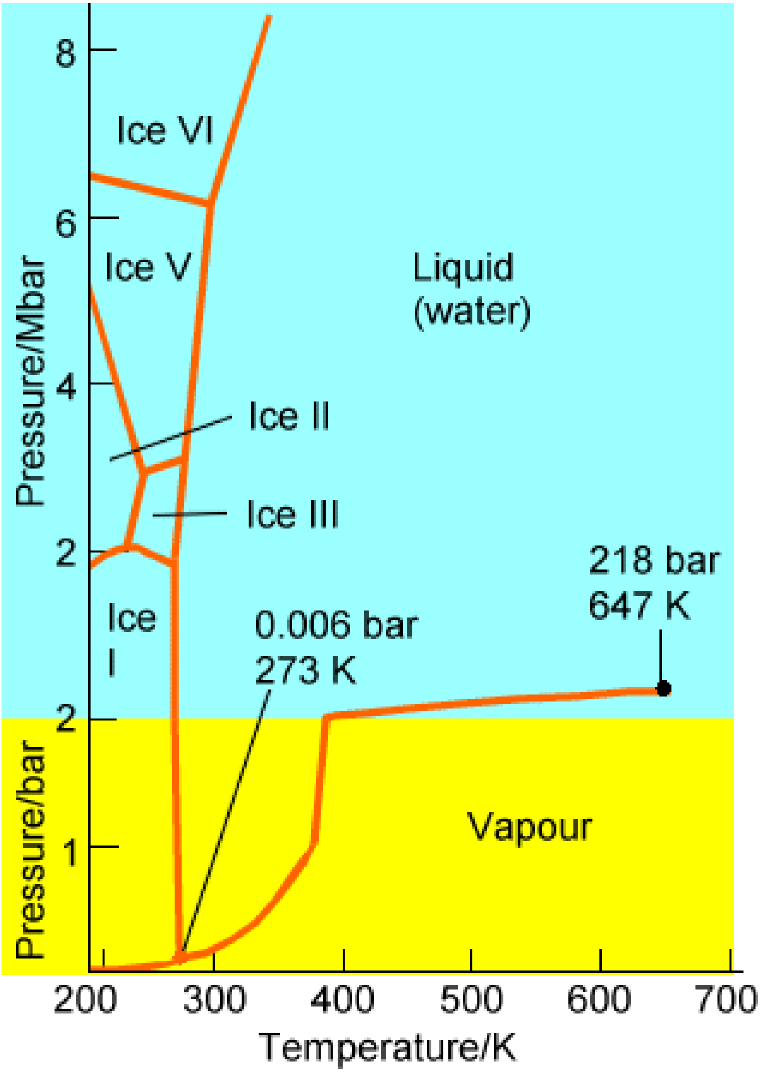
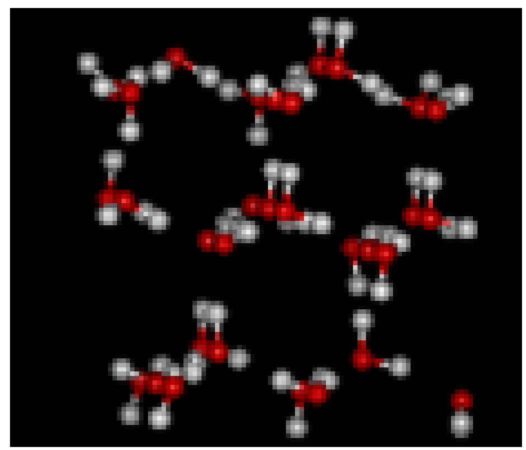


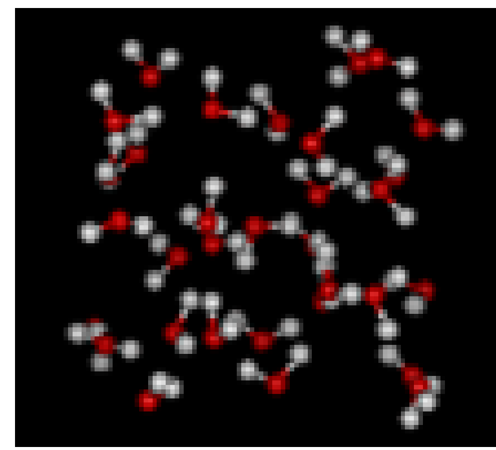
Diagramma di Fase dell'Acqua



- Sono presenti:
  - una fase liquida
  - una fase gassosa
  - varie fasi solide.

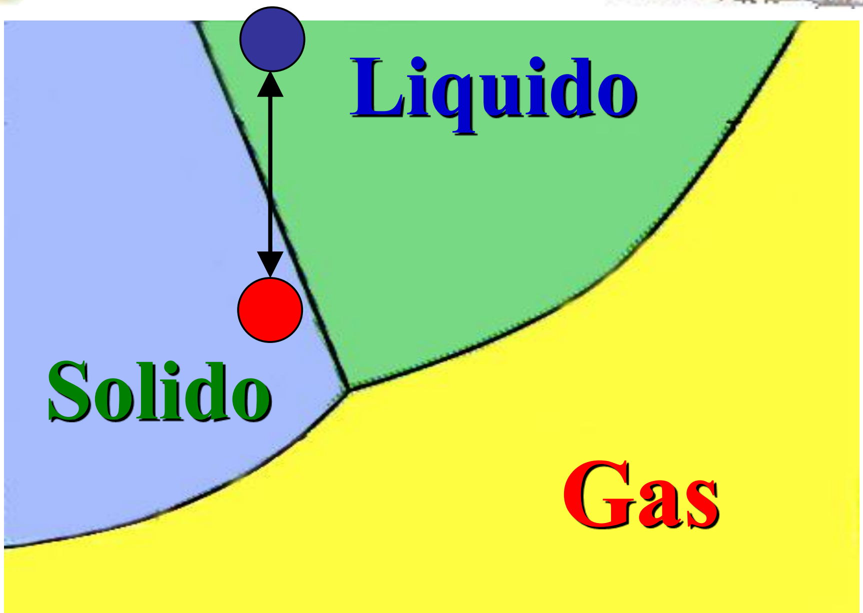


Ghiaccio



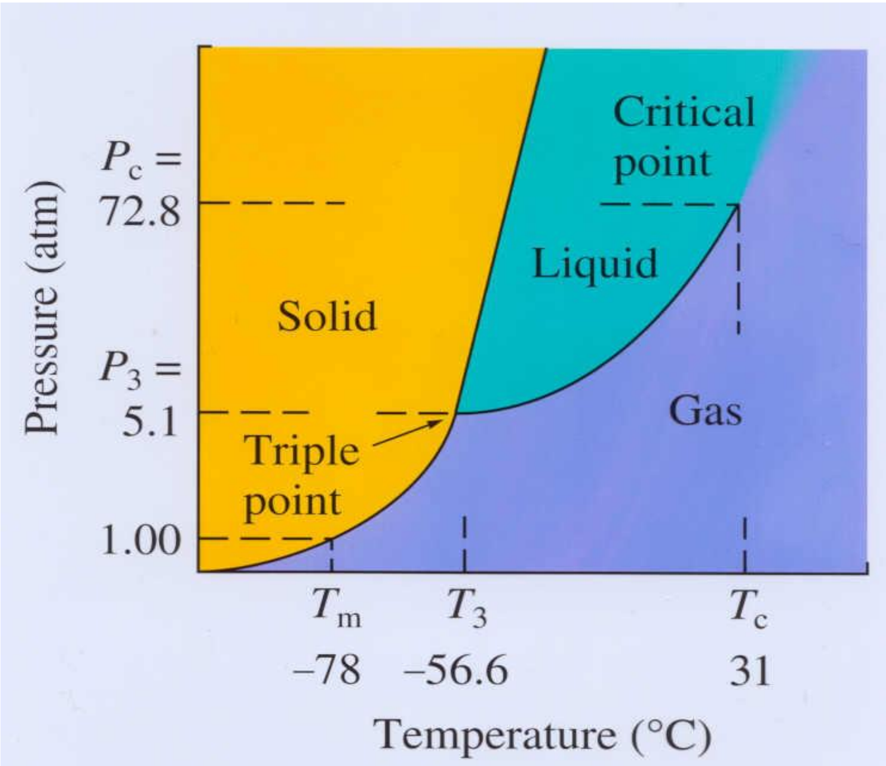
Acqua

Transizione Liquido-Solido

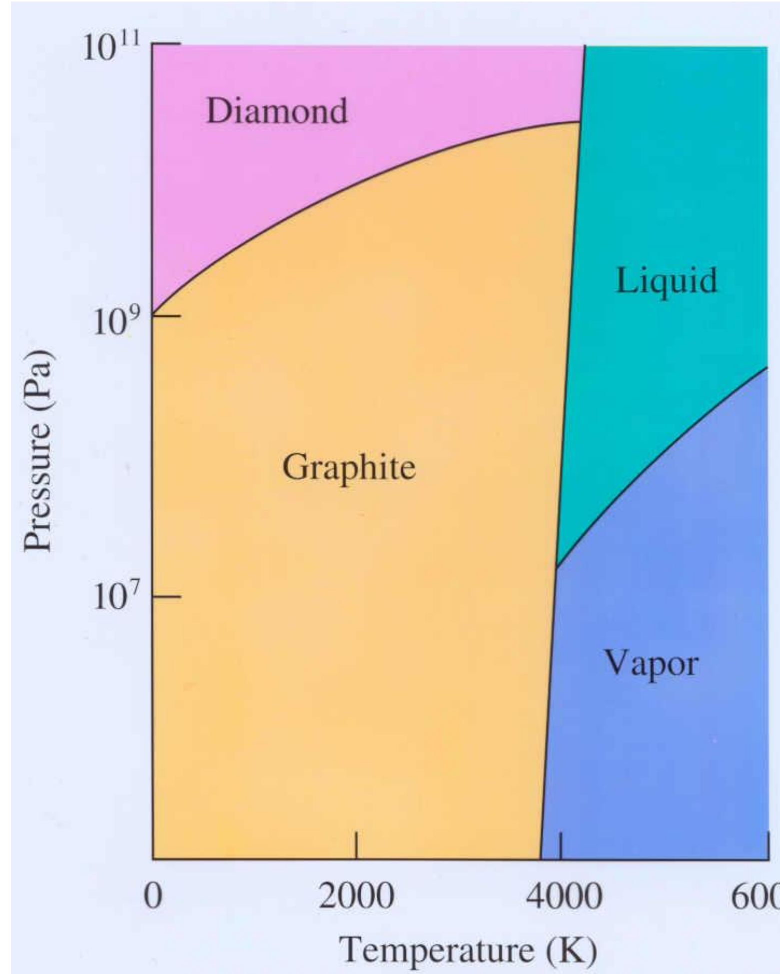


PopCorn

Esempi di Diagrammi di Fase

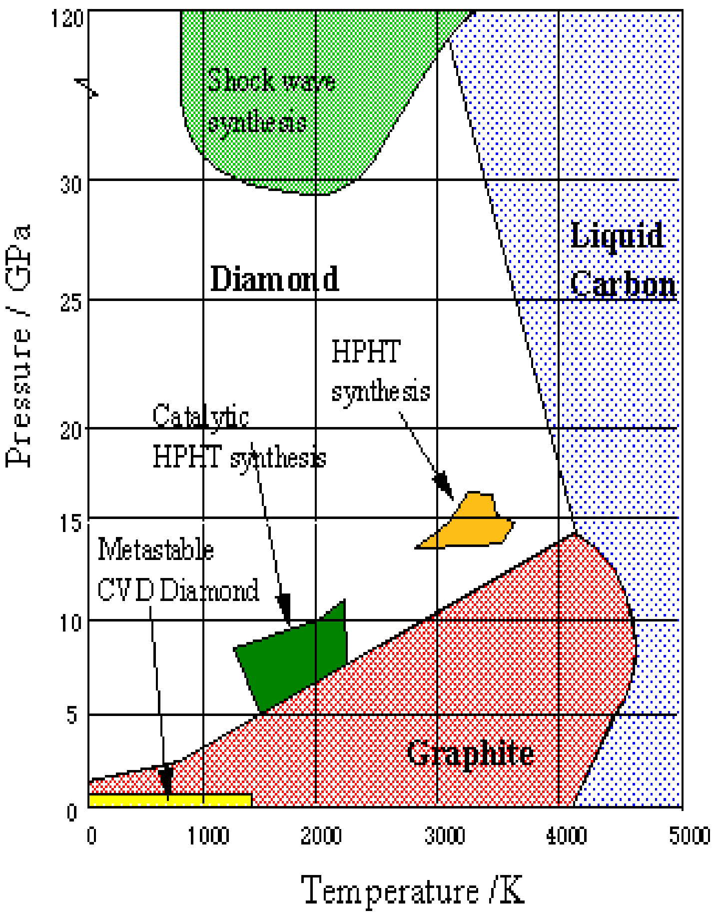


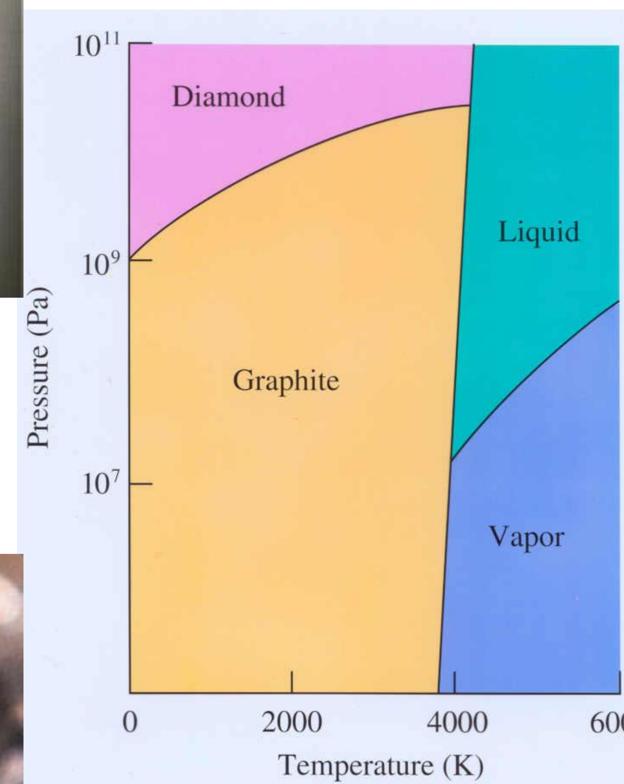
Diossido di Carbonio



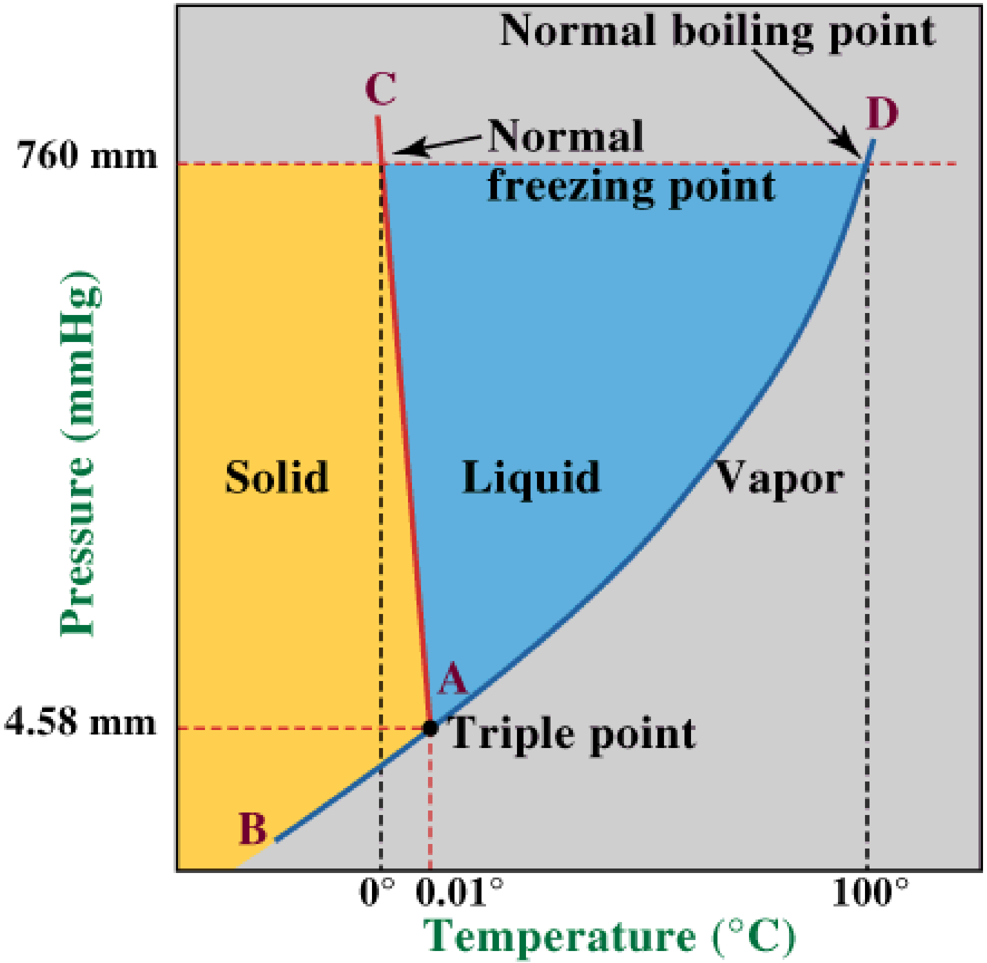
Carbonio

Diagramma di Fase del Carbonio





Fasi Metastabili



- È possibile raffreddare l'acqua liquida sotto 0 °C, e riscaldarla sopra i 100 °C, mantenendola allo stato liquido.
- La fase è *metastabile*, e tende a trasformarsi, rispettivamente, in ghiaccio o vapore
- Si parla di liquido superraffreddato o superriscaldato

Forno a Microonde