



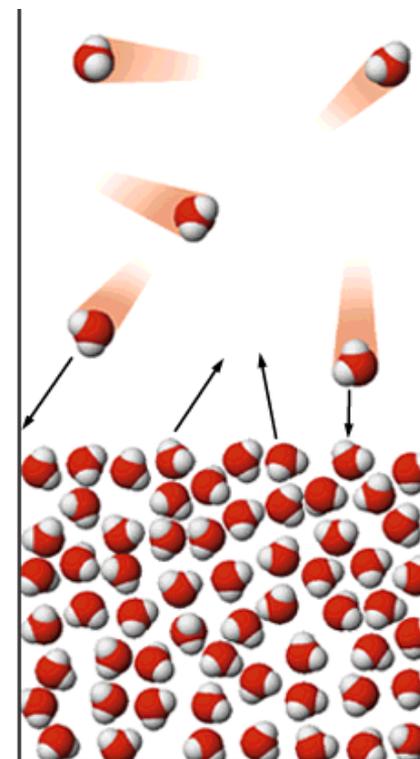
Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

# Termodinamica Chimica



**Equilibrio  
Liquido-Vapore**



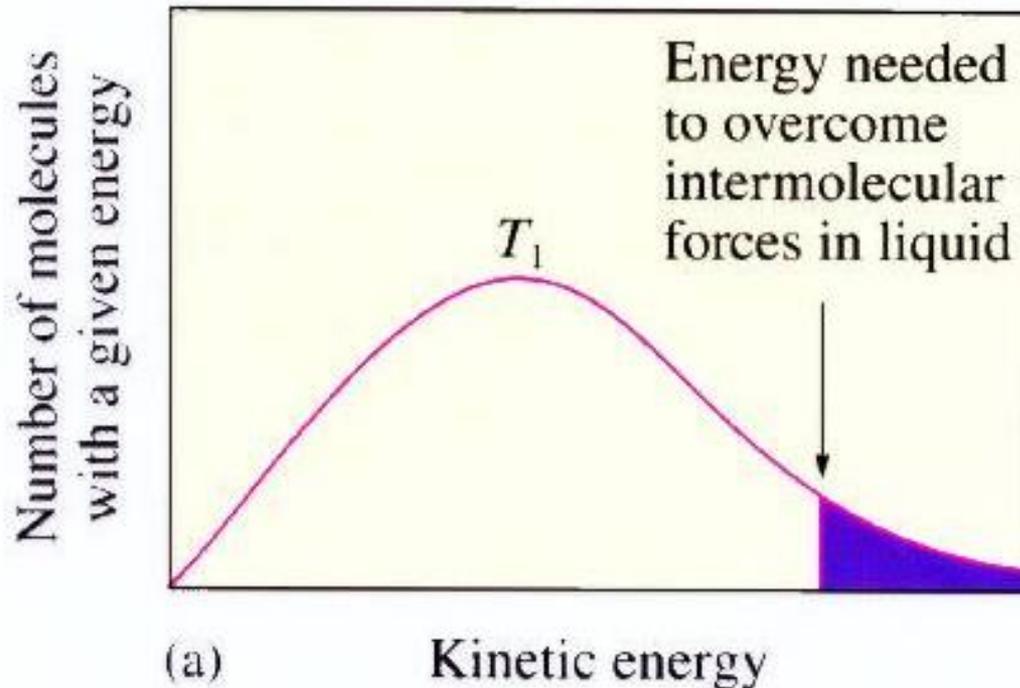
dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>

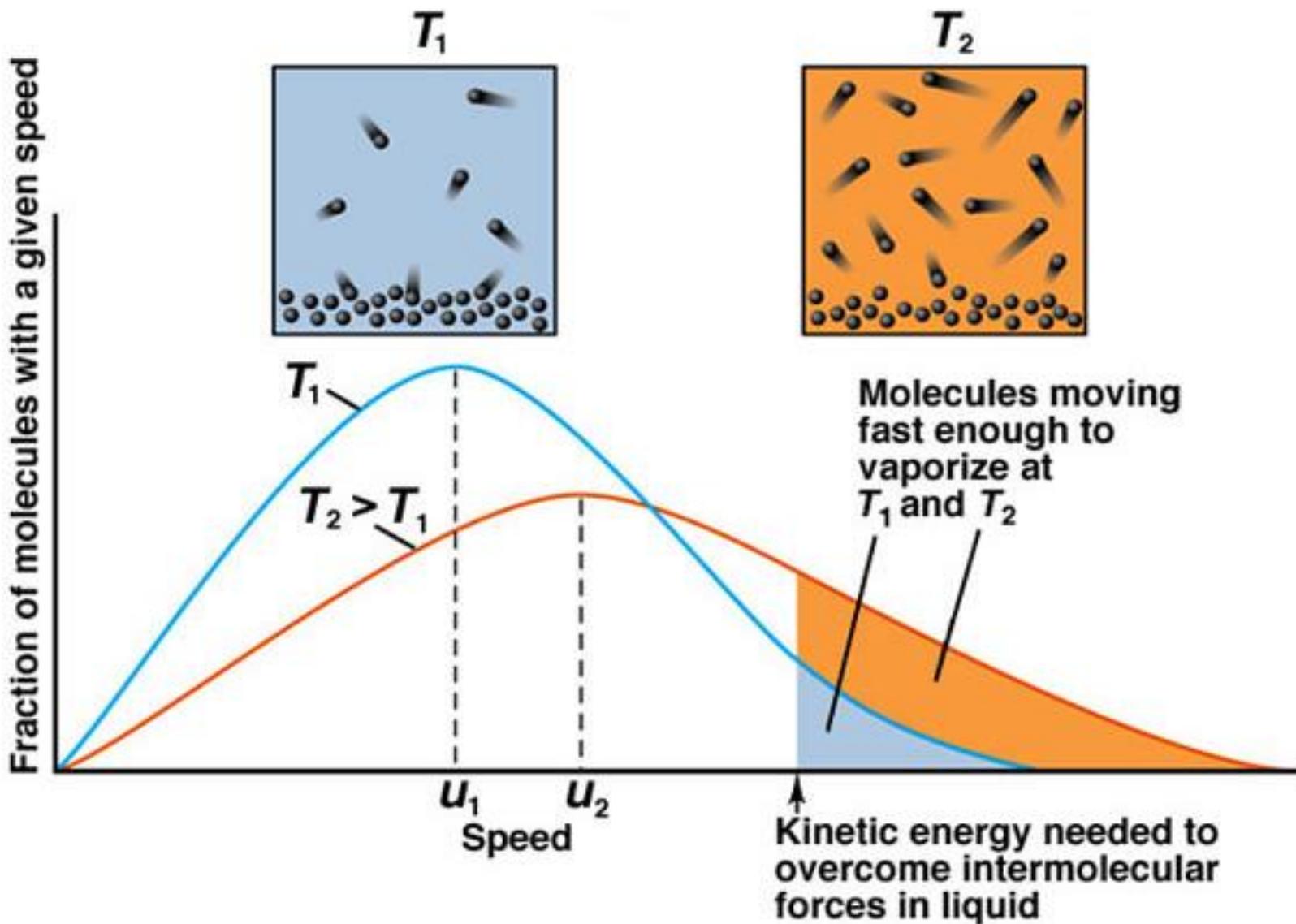
# **Pressione di Vapore**

# Distribuzione delle Velocità

- Le molecole del Liquido hanno una distribuzione di energia cinetica.
- Una frazione di molecole della superficie del liquido ha energia cinetica sufficiente per sfuggire all'attrazione molecolare



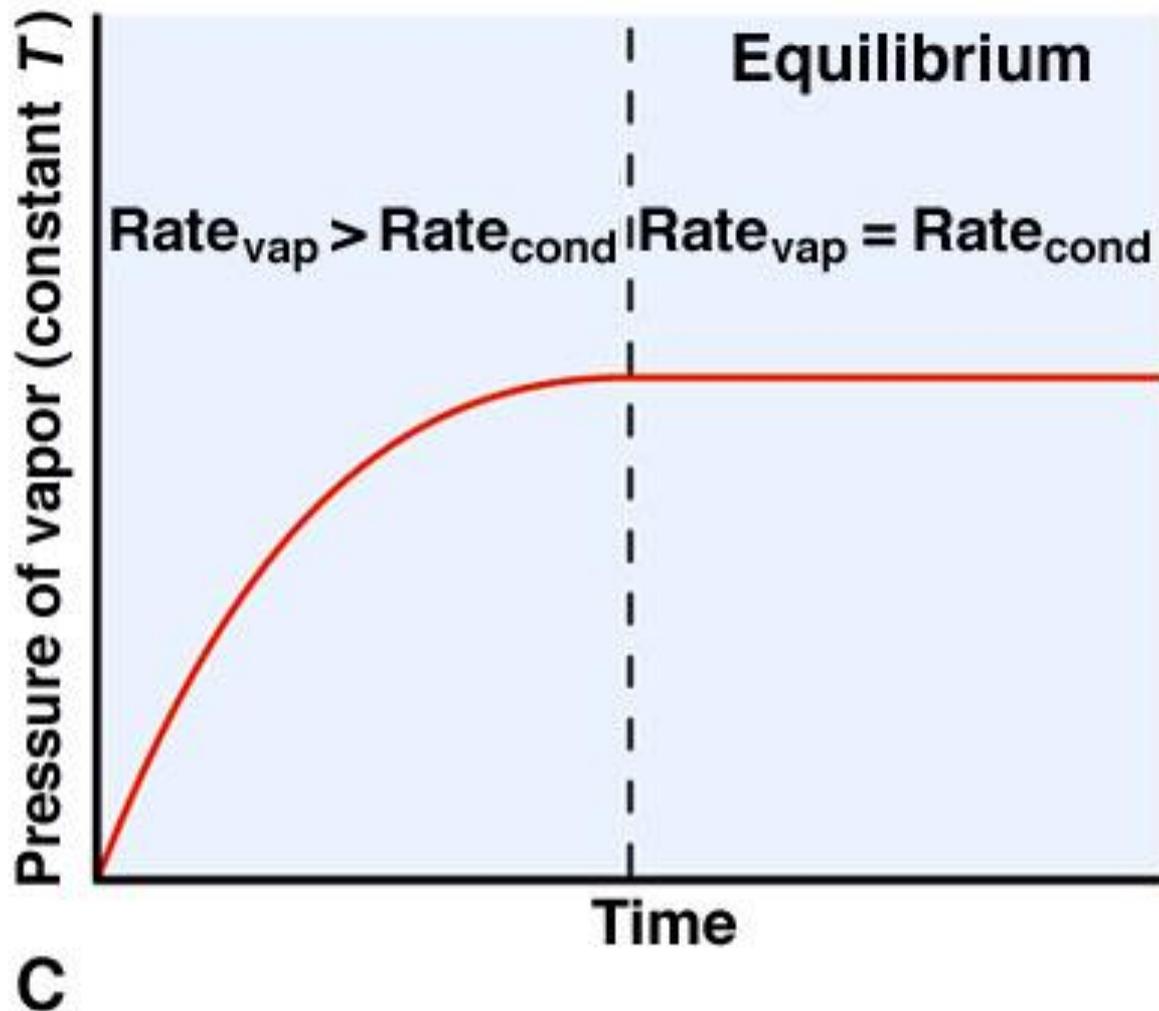
# Distribuzione e Temperatura





# Pressione di Vapore

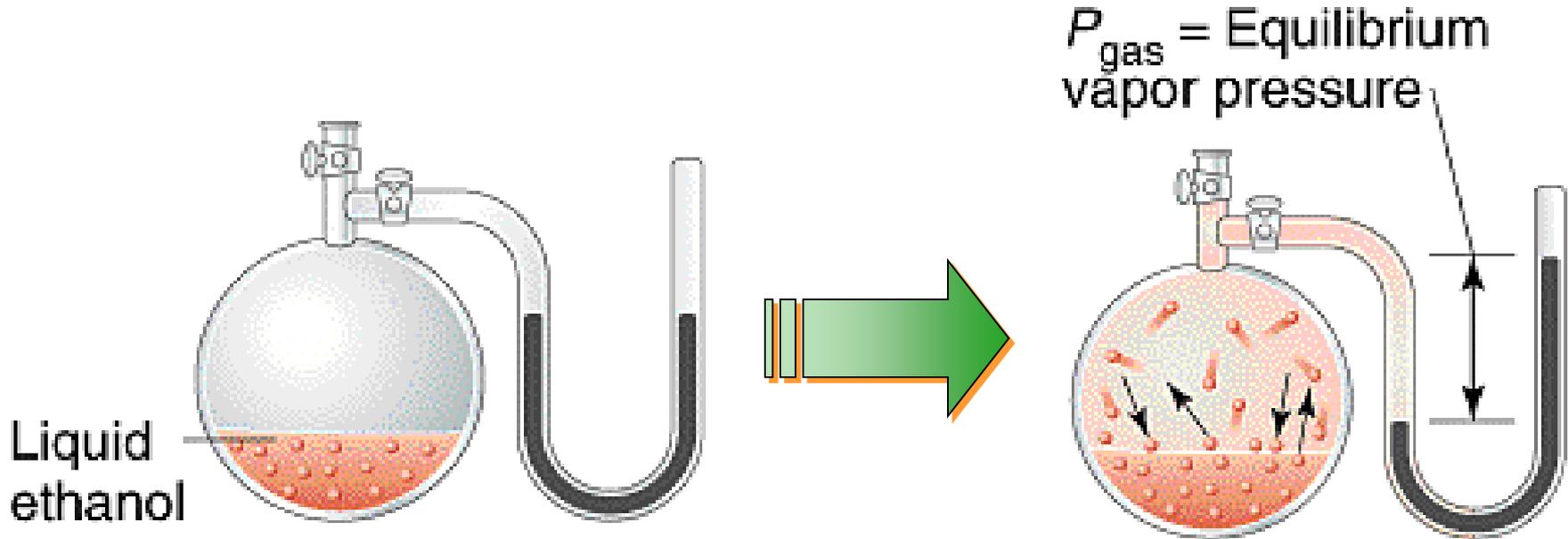
- Le molecole che rimangono hanno **energia media minore**, e quindi il liquido si raffredda.
- Del calore viene assorbito dall'ambiente, e altre molecole lasciano il liquido.
- Alcune delle molecole del gas colpiscono la superficie e ritornano nel liquido.
- Dopo un certo tempo, il numero di molecole che lasciano il liquido nell'unità di tempo è uguale al numero di molecole che ritornano al liquido
- Si è instaurato un **EQUILIBRIO DINAMICO**



**Liquid-gas  
Equilibrium**



# Pressione di Vapore

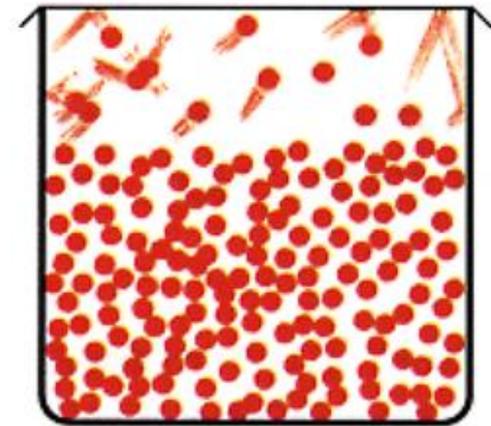
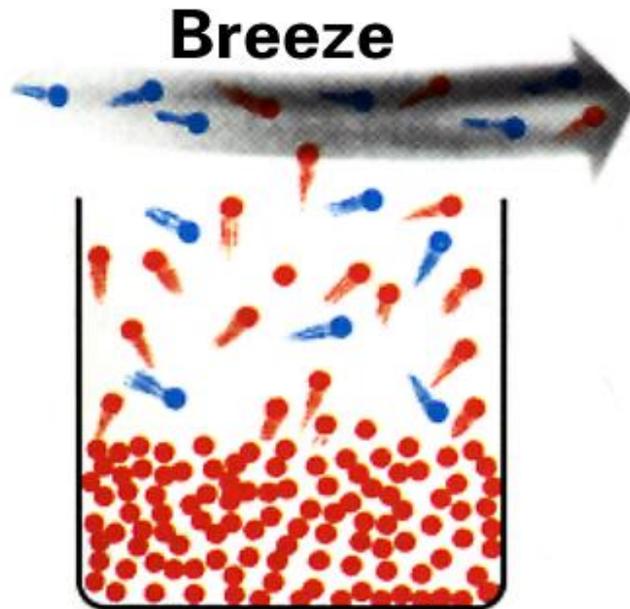


- La pressione del gas in equilibrio con il liquido viene chiamata **Pressione di Vapore**



# Pressione di Vapore

- Se il recipiente è aperto, l'equilibrio non viene mai raggiunto, e il liquido evapora
- Se il recipiente è chiuso, la pressione del gas aumenta sino ad arrivare al valore di equilibrio





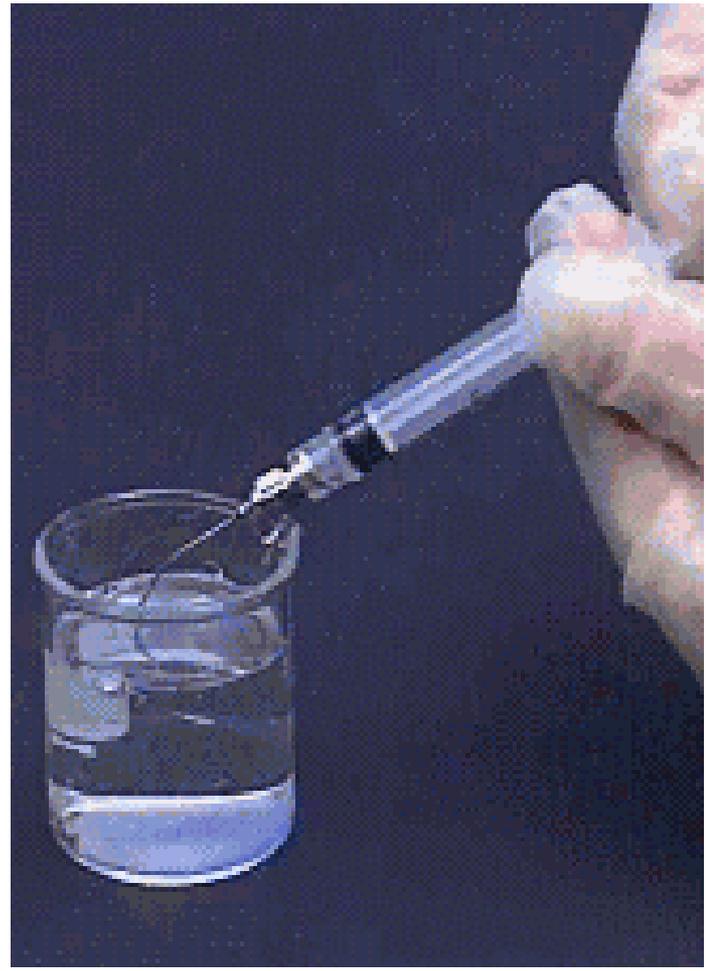
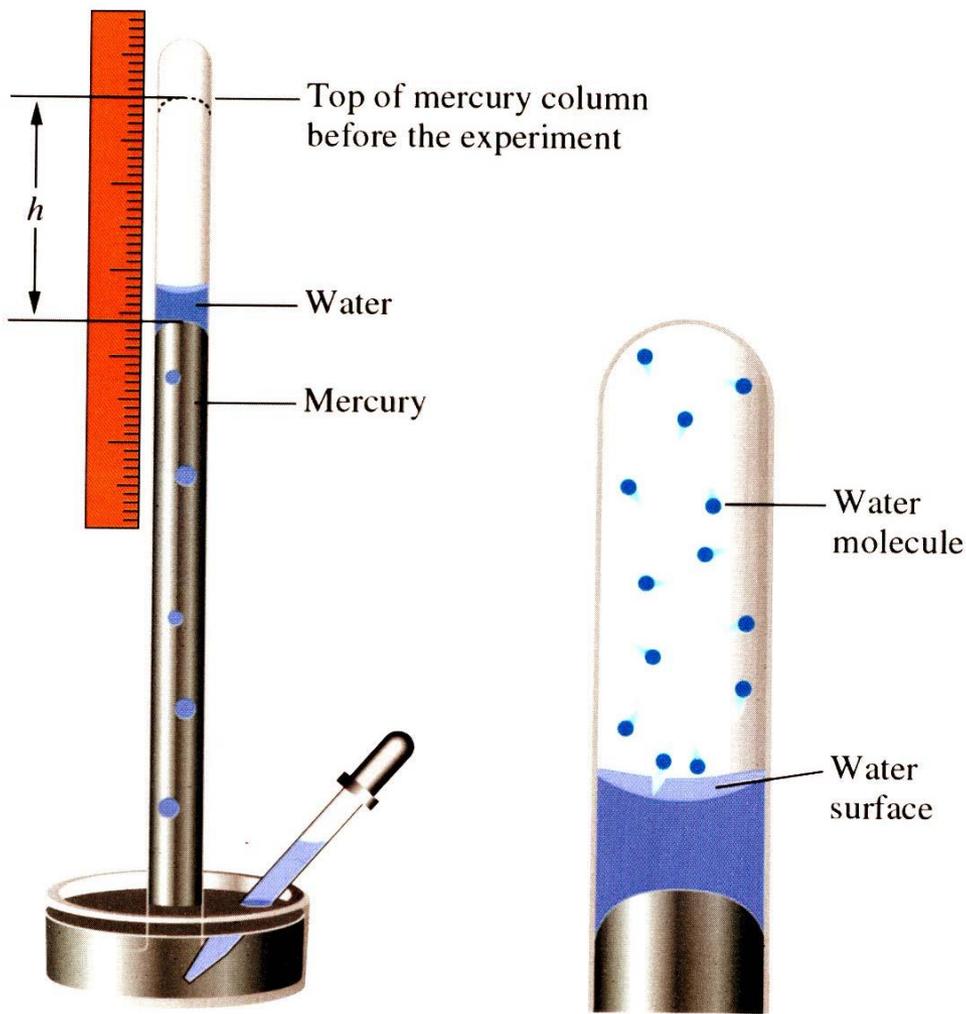
# Pressione di Vapore e Volatilità

- Le sostanze volatili evaporano piu' rapidamente  
Piu' alta la temperatura, piu' veloce l'evaporazione
- La Volatilità di una sostanza e' correlata alle forze intermolecolari.
  - Piu' deboli sono le forze intermolecolari, piu' veloce l'evaporazione.

	0°C	20°C	30°C	
▪ Dietiletere	185	442	647	Press. Vap (torr)
▪ Etanolo	12	44	74	
▪ Acqua	5	18	32	



# Esperimento





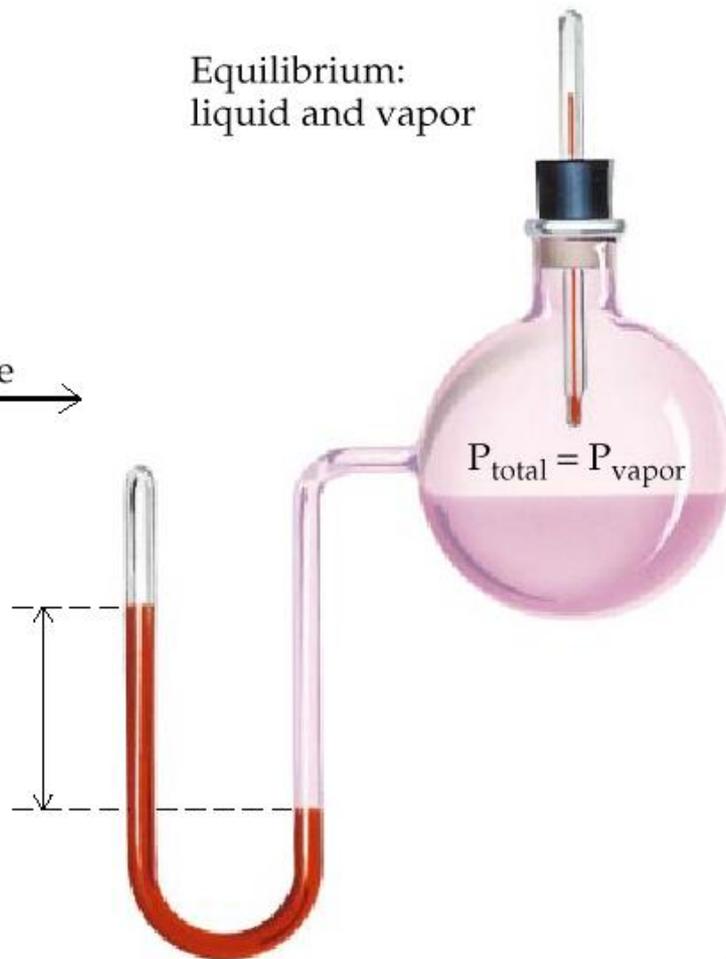
# Esperimento

Initial: liquid only



Equilibrium:  
liquid and vapor

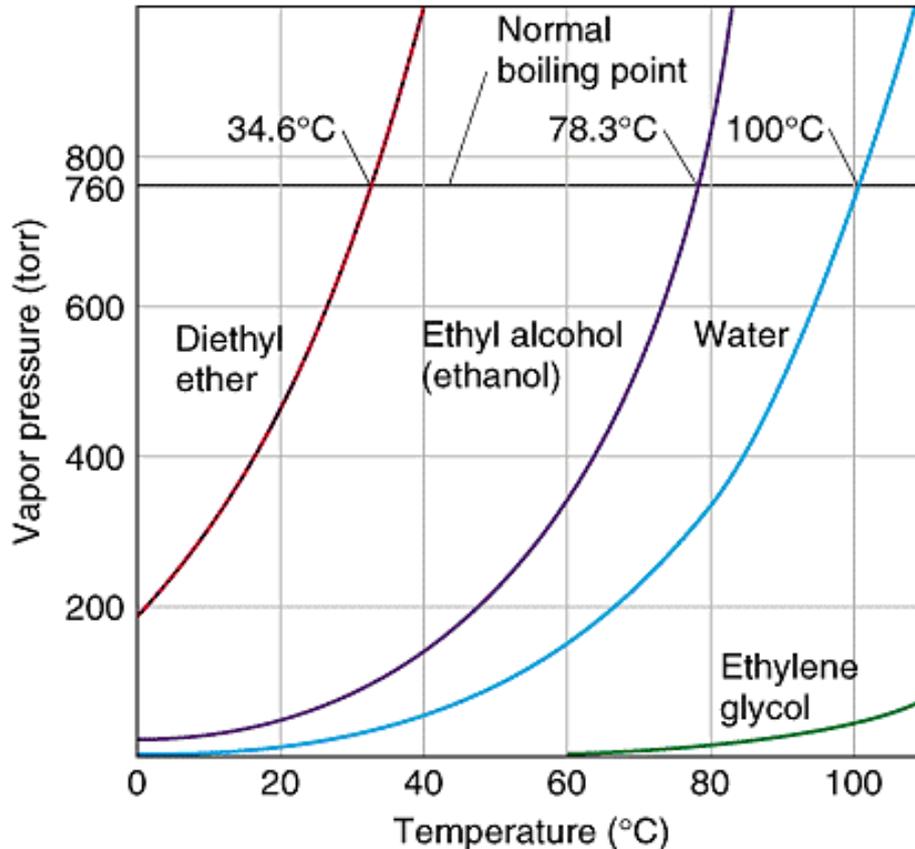
Time →



Vapor pressure  
at temperature  
of measurement



# Punto di Ebollizione



- Il liquido entra in ebollizione quando la pressione di vapore e' uguale alla pressione esterna
- Il Punto di Ebollizione aumenta all'aumentare della pressione.

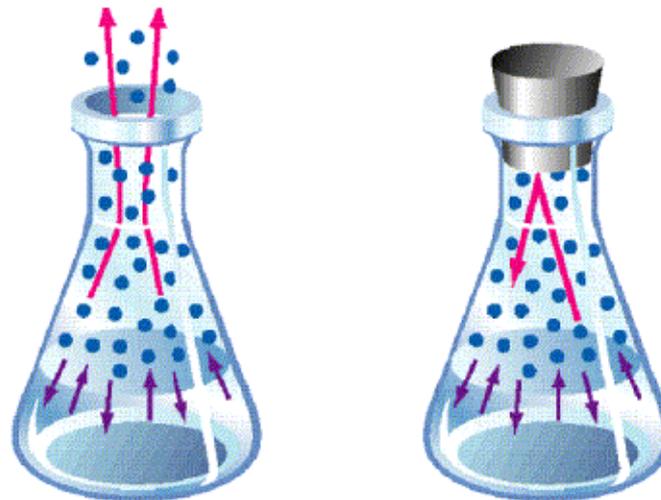
- Punto di Ebollizione Normale: pressione = 1 atm
- Punto di Ebollizione Standard: pressione = 1 bar



# Pressione di Vapore

Temperature (°C)	Pressure (mmHg)
0	4.6
5	6.5
10	9.2
15	12.8
20	17.5
21	18.7
22	19.8
23	21.1
24	22.4
25	23.8
26	25.2
27	26.7
28	28.3
29	30.0
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149.4
70	233.7
80	355.1
90	525.8
100	760.0

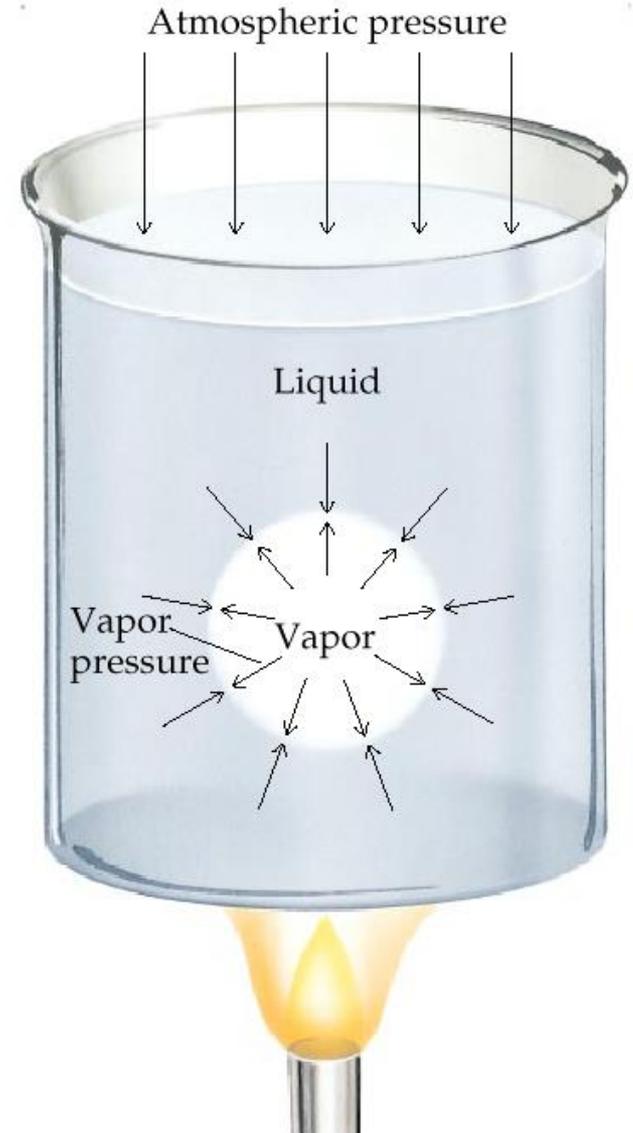
- **Evaporazione:** le molecole sfuggono dalla superficie
- **Ebollizione:** il gas si forma anche all'interno del liquido





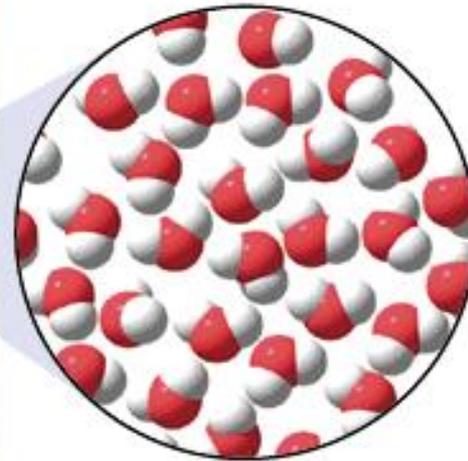
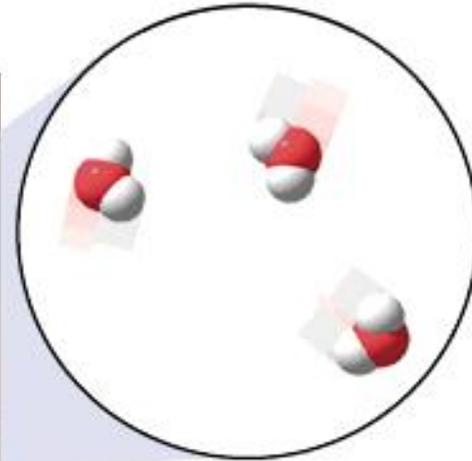
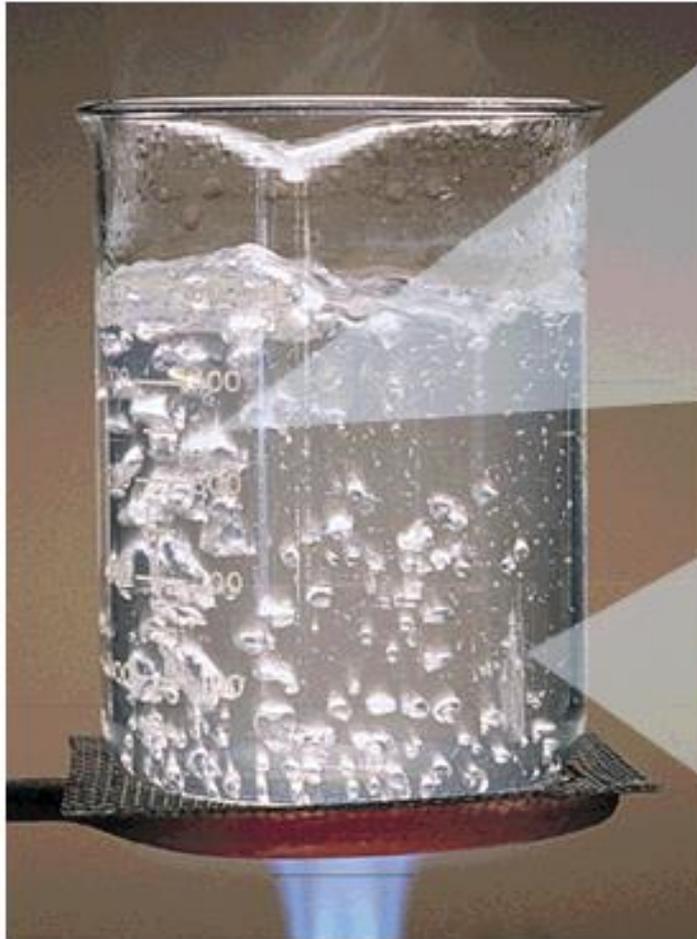
# Ebollizione

- Solo quando la pressione di vapore raggiunge la pressione esterna, le bolle di vapore riescono a vincere la pressione e formarsi all'interno del liquido.
- E' possibile far bollire un liquido aumentando la temperatura o diminuendo la pressione





# Ebollizione

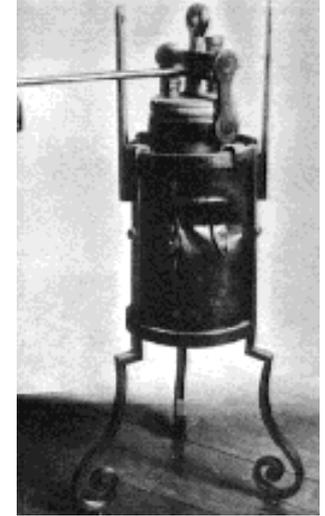




# Pentola a Pressione



- Denis Papin nel 1682 inventa la Pentola a Pressione, completa di valvola di sfogo.



- In una normale pentola, la temperatura dell'acqua non supera mai i 100 °C.



- Nella pentola chiusa ermeticamente, l'acqua evapora aumentando la pressione di vapore.
- La temperatura dell'acqua raggiunge i 120 °C e 2 Atm.

# Pressione di Vapore





# Ebollizione a Bassa Pressione



**Attenzione se cucinate in alta montagna!!**



# Ebollizione a Bassa Pressione

Localita'	Altitudine (m)	P.to Ebollizione H <sub>2</sub> O (°C)
Rimini	0	100.0
Courmayeur	1600	95.0
Mt. Everest	8000	76.5

# Ebollizione a Bassa Pressione



**MARTE** Temperatura media: 218 K (-55 °C)

Range: 140/300 K (-133/27 °C)

Atmosfera:

CO <sub>2</sub>	95.3%
N <sub>2</sub>	2.7%
Ar	1.6%
O <sub>2</sub>	0.15%
H <sub>2</sub> O	0.03%

Pressione media: 6 millibar

In queste condizioni l'acqua è solida o gassosa.  
Nelle zone a pressione più alta, l'acqua bolle a 10 °C.

I marziani non possono cucinare la pasta,  
a meno di usare la pentola a pressione!!

<http://www.nineplanets.org/mars.html>



# **Equazione di Clausius- Clapeyron**



# Equilibrio Liquido-Vapore

- Vogliamo una espressione matematica della curva di equilibrio Liquido-Vapore
- Consideriamo il gas in equilibrio con il liquido

$$\Delta_{vap} G = G_m(g) - G_m(l) = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \mu_g = \mu_l$$

- Per un liquido  $\mu_l \cong \mu_l^0$
- Per un gas  $\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln(p)$

$$\Delta_{vap} G = \mu_g^0 + RT \ln p - \mu_l^0 = \Delta_{vap} G^0 + RT \ln p = 0$$



# Equazione di Clausius-Clapeyron

■ Poiche'

$$\Delta_{vap} G^0 = \Delta_{vap} H^0 - T \Delta_{vap} S^0$$

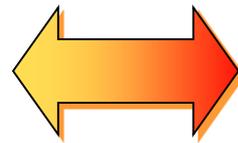


$$\Delta_{vap} G^0 + RT \ln p = 0$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_{vap} H^0}{RT} + \frac{\Delta_{vap} S^0}{R}$$

■ Considerando due pressioni e temperature diverse (assumendo costanti i  $\Delta_{vap}$ )

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



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

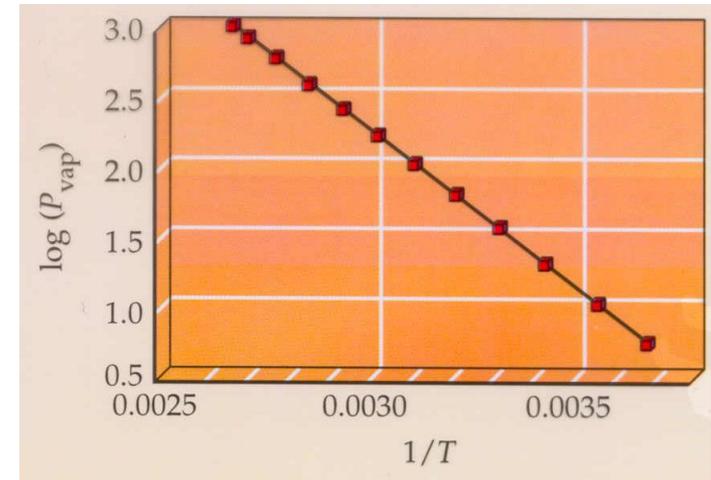


# Equazione di Clausius-Clapeyron

Equazione di Clausius-Clapeyron

$$\ln(P_2/P_1) = (\Delta_{\text{vap}}H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

■ Il grafico  $\ln(p)$  vs  $1/T$  e' lineare



■ Conoscendo  $\Delta_{\text{vap}}H$ ,  $p_1$  e  $T_1$ , possiamo calcolare  $p_2$  e  $T_2$

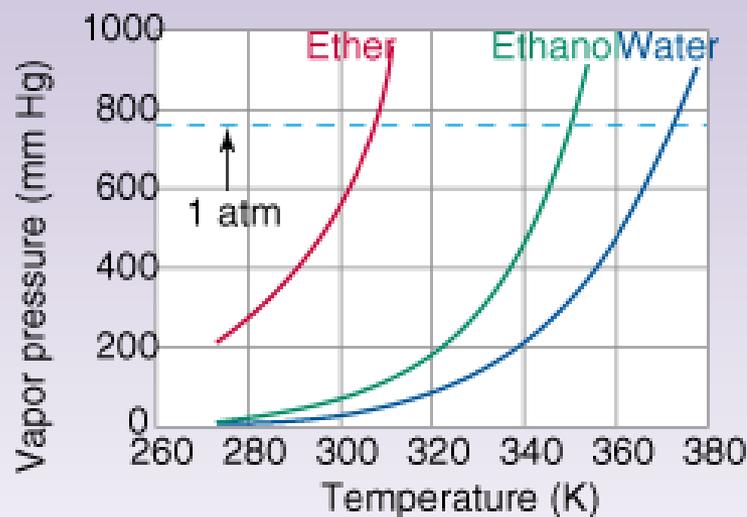
■ Conoscendo  $p_1$ ,  $T_1$ ,  $p_2$  e  $T_2$  possiamo calcolare  $\Delta_{\text{vap}}H$



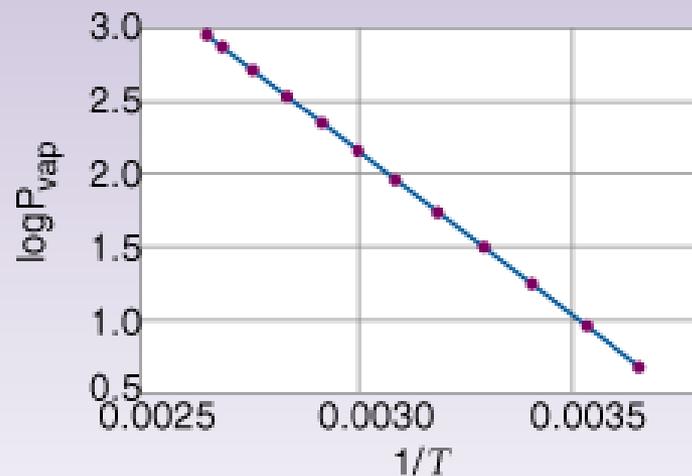
# Equazione di Clausius-Clapeyron

TABLE 10.7 Vapor Pressure of Water at Various Temperatures

Temp (K)	$P_{\text{vap}}$ (mm Hg)	$\log P_{\text{vap}}$	$1/T$	Temp (K)	$P_{\text{vap}}$ (mm Hg)	$\log P_{\text{vap}}$	$1/T$
273	4.58	0.661	0.003 66	333	149.4	2.174	0.003 00
283	9.21	0.964	0.003 53	343	233.7	2.369	0.002 92
293	17.5	1.243	0.003 41	353	355.1	2.550	0.002 83
303	31.8	1.502	0.003 30	363	525.9	2.721	0.002 75
313	55.3	1.743	0.003 19	373	760.0	2.881	0.002 68
323	92.5	1.966	0.003 10	378	906.0	2.957	0.002 65



(a)

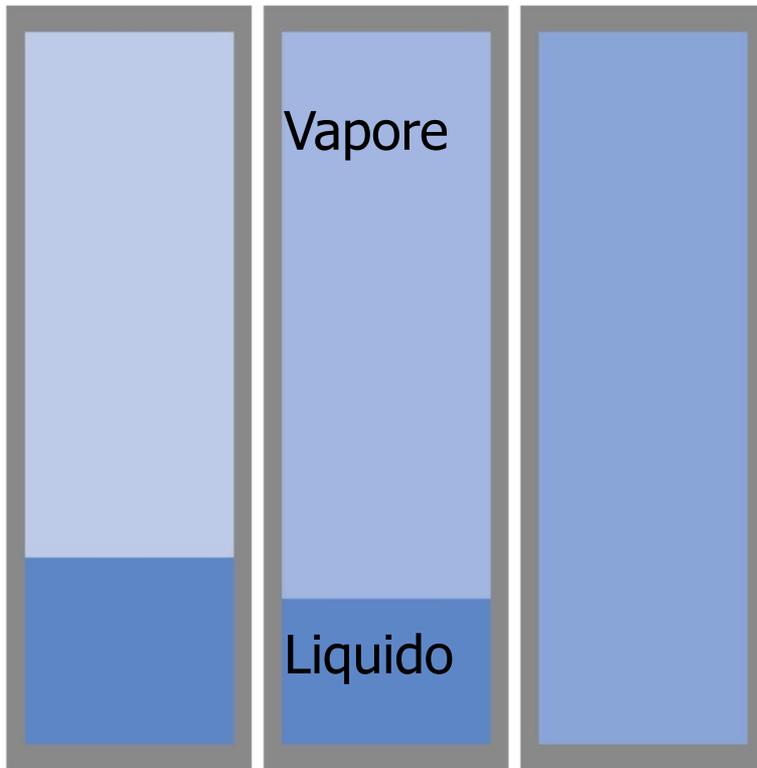


(b)



# Temperatura Critica

- Se aumentiamo la temperatura di un liquido in un recipiente chiuso, la pressione di vapore aumenta.



(a)

(b)

(c)

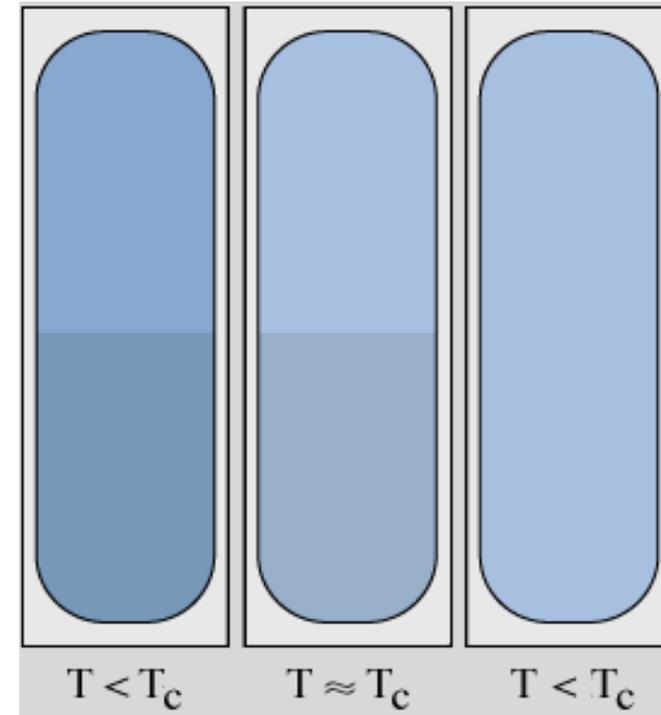
- La densità del gas aumenta, sino a raggiungere quella del liquido
- Alla Temperatura Critica non vi è più separazione tra liquido e vapore. Il fluido possiede proprietà simili a quelle di un liquido



# Punto critico

- Al di sopra della temperatura critica si parla di Fluido Supercritico

Sostanza	T. Critica (K)	P. Critica (atm)
Ammoniaca NH <sub>3</sub>	405.6	111.5
Argon, Ar	150.9	48.
CO <sub>2</sub>	304.3	73.0
Azoto, N <sub>2</sub>	126.1	33.5
Ossigeno, O <sub>2</sub>	154.4	49.7
Freon-12, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	384.7	39.6
Acqua, H <sub>2</sub> O	647.6	217.7

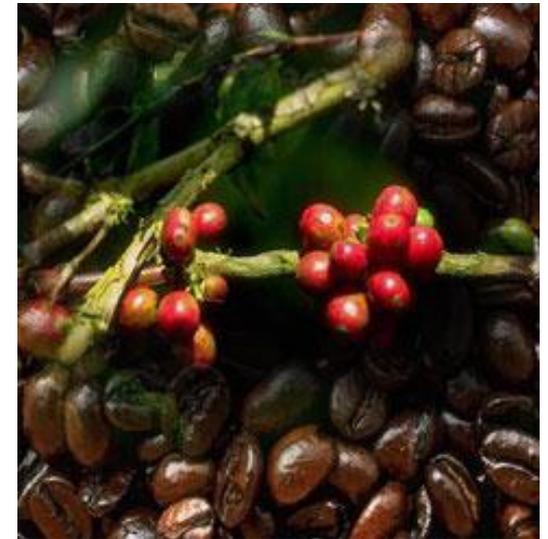




# Fluidi Supercritici



- I fluidi supercritici sono solventi eccezionali.
- La  $\text{CO}_2$  supercritica viene usata per estrarre la caffeina dal caffè per preparare il caffè decaffeinato.



• **L'acqua per preparare un espresso è a 90-95 °C e 9 Atm**

<http://www.jollycaffe.it/espresso.html>

<http://www.smellthecoffee.com/>