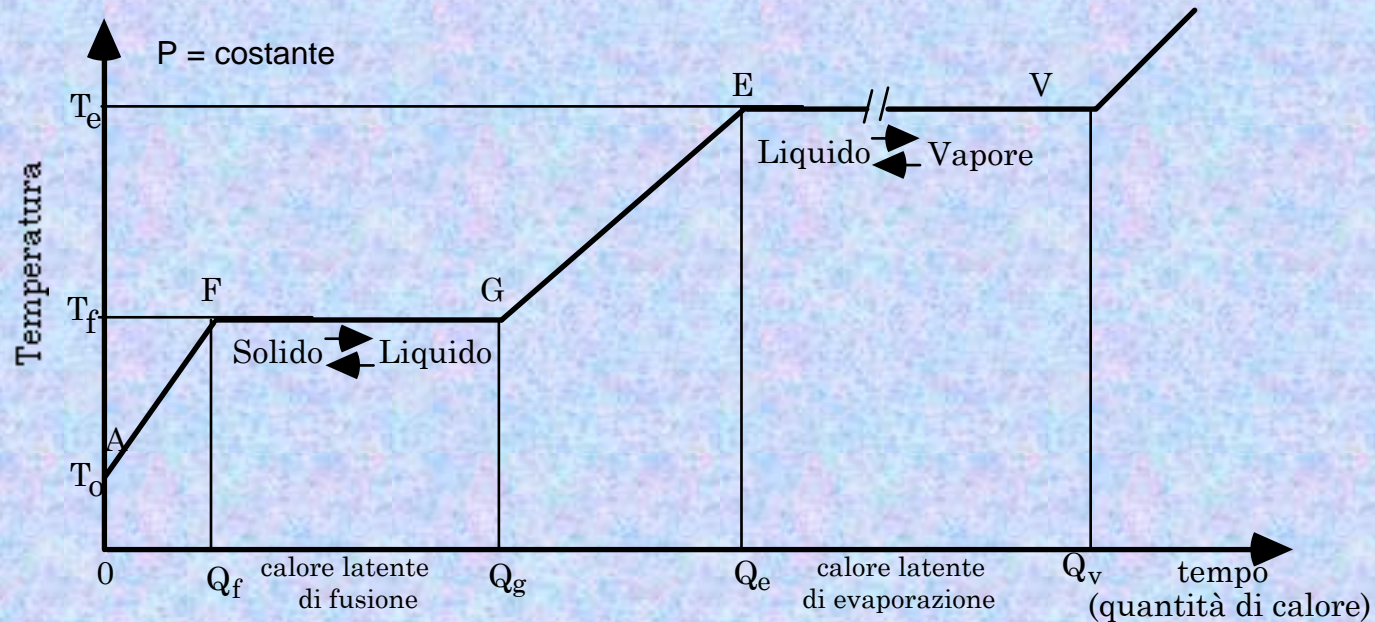
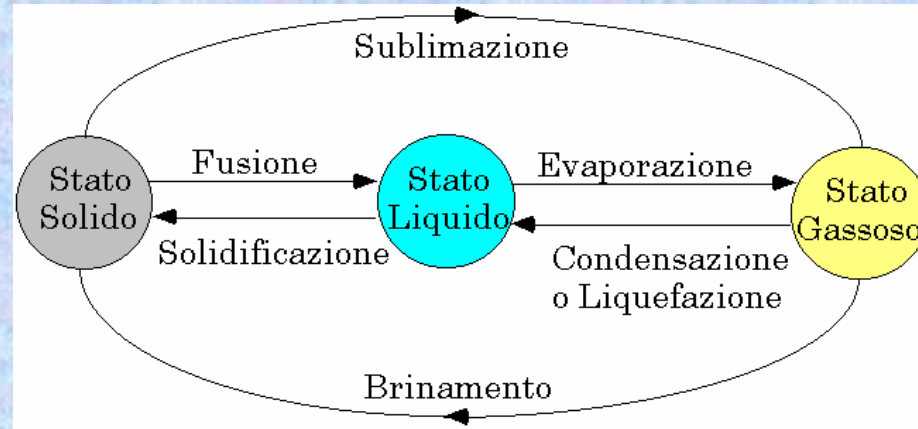


# Passaggi di stato

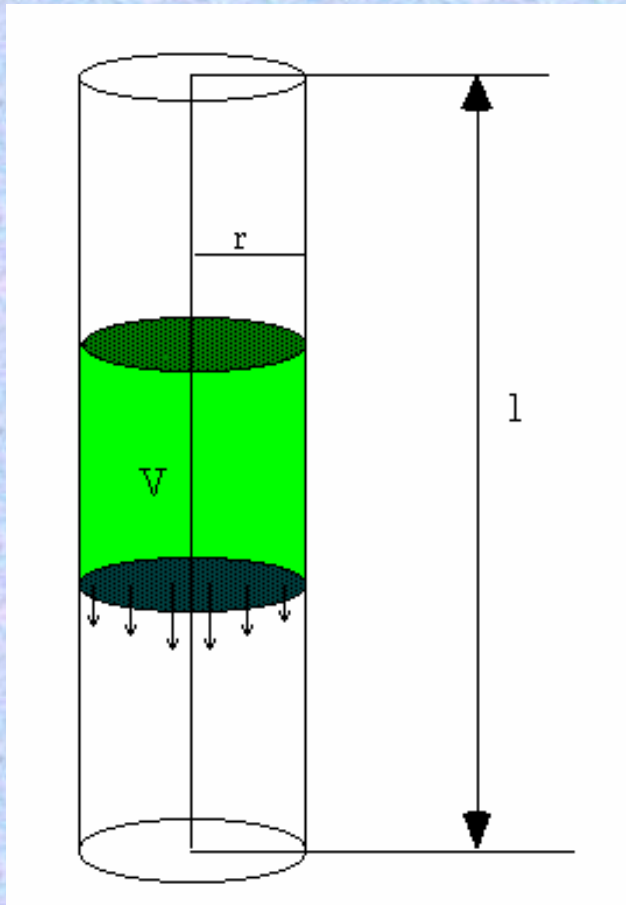


**Diagramma isobaro di riscaldamento**, relativo ai passaggi di stato Solido → Liquido → vapore. Si noti che la diversa lunghezza dei tratti FG e EV vuol mettere in evidenza, qualitativamente, che i calori latenti di fusione sono sempre minori dei calori latenti di evaporazione (ad es. per l'acqua  $6.0$  e  $41.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  )

- **Viscosità**
- **Energia superficiale**
- **Pressione di vapore**
- **Punto di fusione**
- **Punto di ebollizione**

# Viscosità

Rappresenta l'attrito interno di un liquido, esprime la maggiore o minore facilità di scorrimento di uno strato del liquido rispetto ad uno strato adiacente.



$$\eta = \frac{\Delta P \pi r^4 t}{8 V l}$$

$t$  = tempo (sec) necessario perché il volume del liquido  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) scorra, con velocità uniforme nel tratto ( $l$ ) di un tubo che ha raggio ( $r$ ).

$\Delta P$  è la differenza di pressione fra i due estremi del tubo.

Le dimensioni del coefficiente di viscosità in unità c.g.s. sono “poise” ( $\text{dine} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

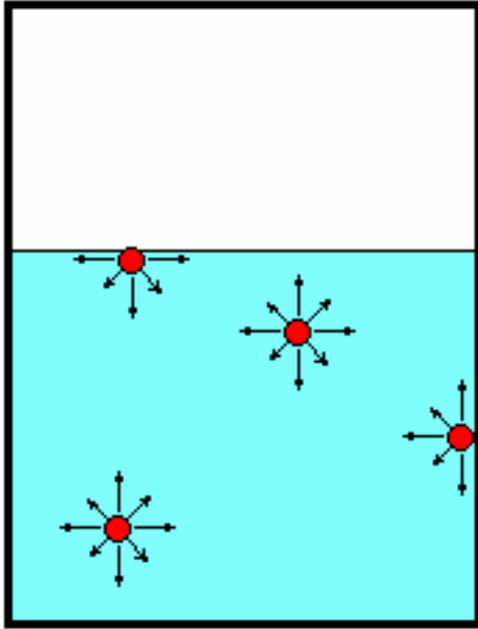
$$1 \text{ poise} = 1/10 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{g} \cdot 1 \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\eta = f(\text{MM, Interazioni})$$

Composto	Esano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	Ottano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	Decano (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )
Dimensioni (nm)	0.8	1.1	1.4
Coeff. Viscos. (cp)	0.33	0.54	0.92
Composto	Metanolo CH <sub>3</sub> OH	Glicol etilenico CH <sub>2</sub> OH- CH <sub>2</sub> OH	Glicerina CH <sub>2</sub> OH-CHOH- CH <sub>2</sub> OH
Coeff. Viscos. (cp)	0.6	19.9	1490



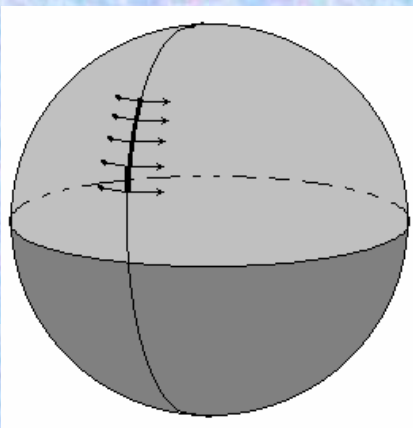
# Energia superficiale o tensione superficiale



Ciascuna molecola interna alla massa del liquido, circondata da ogni parte da altre molecole che la attraggono, è sollecitata in tutte le direzioni la risultante delle sollecitazioni è statisticamente nulla.

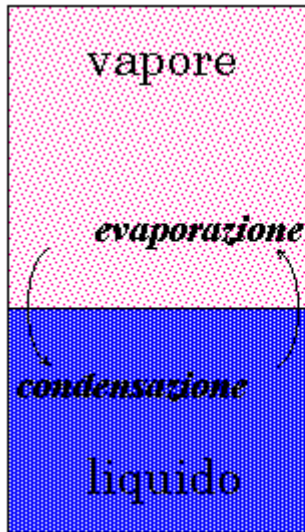
Per le molecole che costituiscono lo strato superficiale di un liquido, le sollecitazioni non sono ugualmente distribuite in tutte le direzioni, perché nella fase gassosa il numero di molecole presenti nell'unità di volume è assai minore che nella fase liquida.

**Le sollecitazioni che agiscono su ciascuna molecola presente in superficie hanno una risultante non nulla diretta verso l'interno del liquido e di conseguenza la superficie di un liquido tende a contrarsi**



Poiché all'aumento dell'area della superficie di un liquido corrisponde un aumento del contenuto di energia, la ricordata tendenza dei liquidi a contrarre la loro superficie è una manifestazione della tendenza di ogni sistema a portarsi allo stato con minor contenuto di energia.

# Pressione di vapore



*Alla temperatura  $T = \text{cost.}$   
si ha equilibrio quando:*

$$v_e = v_c$$

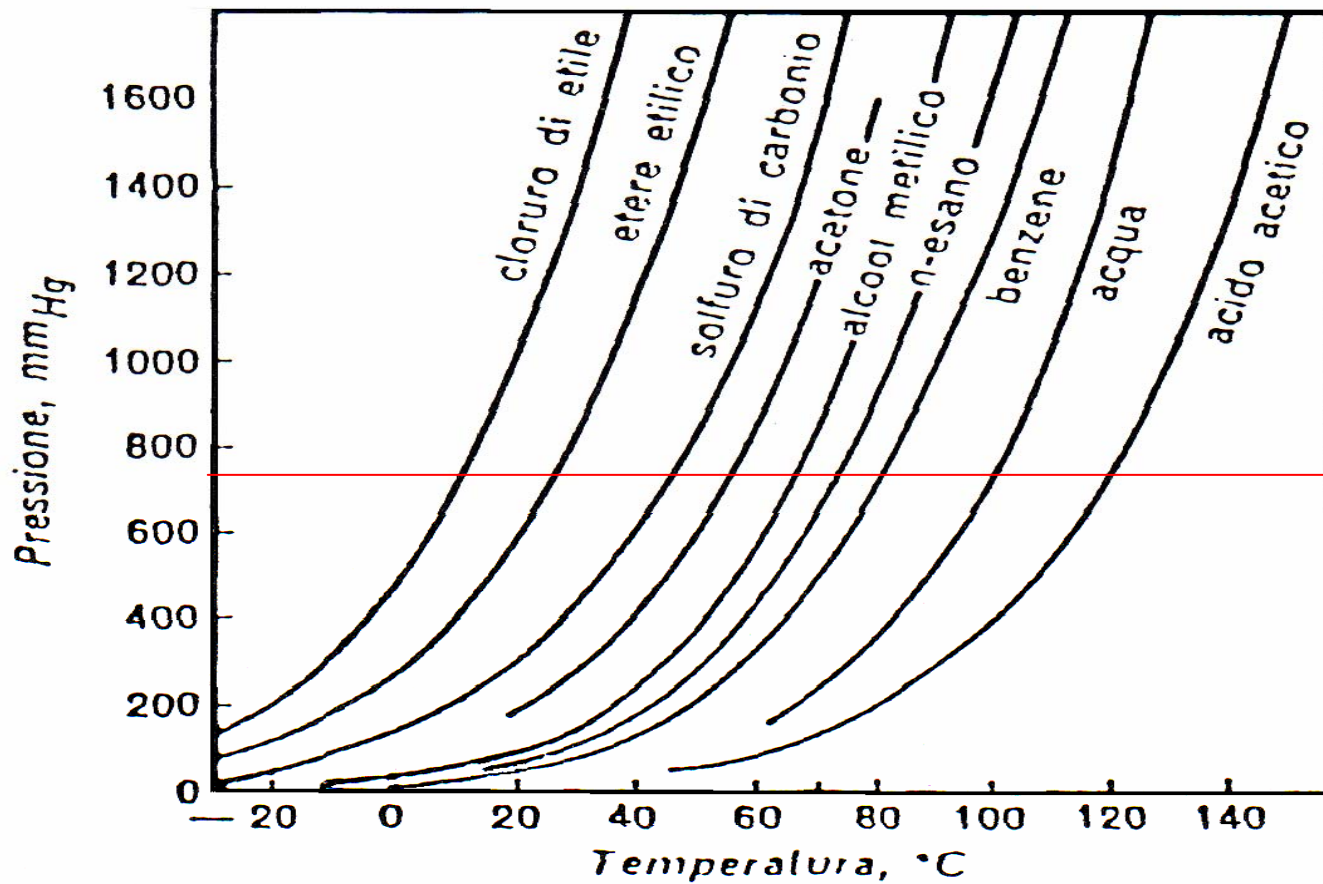
$$v_e = c_1 e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}}$$

$$v_c = c_2 P$$

$P$

$$P = \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}}$$

$$P = C e^{-\frac{\Delta E_{\text{evap}}}{RT}}$$



— Dipendenza della pressione di vapore di alcuni liquidi dalla temperatura.



**Temperatura:** è la misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo (ovvero è la misura del contenuto calorico di un corpo)

Si hanno tre scale termometriche:

°C	0	100
K	273.15	373.15
°F	32	210

**La capacità termica** di un materiale  $C_t$  rappresenta l'energia assorbita o ceduta da una certa quantità di sostanza di massa  $m$ , quando il suo livello termico aumenta o diminuisce di 1 grado.

**Il Calore specifico,  $C_{sp}$ ,** è la capacità termica riferita ad una massa unitaria

**Il Calore specifico molare,  $C_w$ ,** è la capacità termica riferita ad una mole

**Il calore specifico volumetrico,  $C_v$ ,** è la capacità termica riferita ad un volume

$$C_t = C_{sp}m = C_vV = C_w \text{mol}$$



La capacità termica viene di solito misurata a pressione costante  $C_p$ , mentre i valori teorici vengono calcolati a volume costante  $C_v$

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v$$

Q = calore scambiato

U = energia interna

H = Entalpia

T = temperatura assoluta

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

$$Q = C_{sp} m (T_2 - T_1)$$

## Il punto di Fusione e la Temperatura di Fusione

Il **punto di fusione** di una sostanza è definito come il valore di temperatura e pressione a cui coesistono le fasi solida e liquida in equilibrio termodinamico, cioè senza che vi sia transizione fra le due fasi.

Nella maggior parte dei casi di interesse pratico, ci si riferisce **alla pressione atmosferica**, che è praticamente costante, e il **punto di fusione** viene indicato con la sola **temperatura di fusione**: comunemente si dice che il ghiaccio fonde a 0 °C, anche se in teoria sarebbe necessario specificare che questo è rigorosamente vero solo quando la pressione è 1 atm..

### Processo endotermico

Durante la fusione la sostanza assorbe una certa quantità di calore, detto calore di fusione, che usa per rompere i legami interatomici o intermolecolari che formano il reticolo cristallino e la temperatura smette di salire finché la sostanza non è completamente liquida:

Solamente i solidi cristallini hanno un punto di fusione ben preciso: i solidi amorfi, come il vetro, non hanno un punto di fusione ben definito ma solo un intervallo di temperatura in cui diventano progressivamente sempre più molli fino a liquefarsi.

## **Il punto di ebollizione e la Temperatura di ebollizione**

Il **punto di ebollizione** è determinato dai valori di temperatura e pressione in cui coesistono le fasi liquida e la fase aeriforme di una sostanza.

Quando la temperatura raggiunge il punto di ebollizione, iniziano a formarsi spontaneamente bolle di gas all'interno della massa liquida, che salgono rapidamente alla superficie liberando il loro contenuto nell'aria soprastante, (da qui l'importanza della pressione esterna) agitando il liquido in modo caratteristico: un liquido in ebollizione è infatti sede di moti convettivi molto forti dovuti alla spinta delle bolle per salire in superficie, ed è soggetto a forte rimescolamento.

### **Processo endotermico**

Durante il passaggio da fase liquida a fase gassosa, la sostanza assorbe una certa quantità di calore per vincere le forze di attrazione che tengono uniti gli atomi o le molecole, e la temperatura rimane costante finché tutta la massa liquida non è evaporata.

Occorre tenere presente che il punto di ebollizione **varia a seconda della pressione esterna** cui la sostanza è sottoposta;

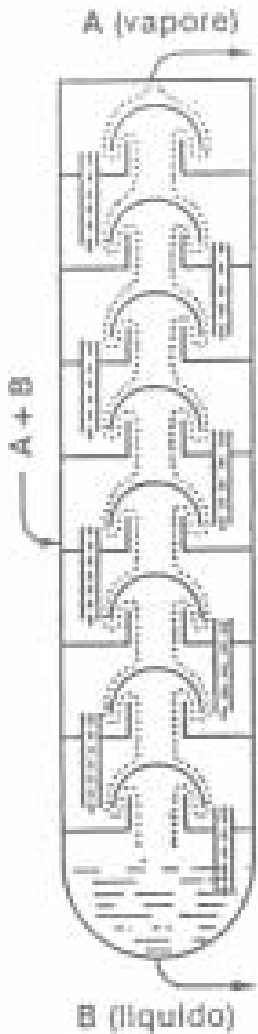
Se la pressione esterna è di 1 atm si parla di Temperatura normale di ebollizione.



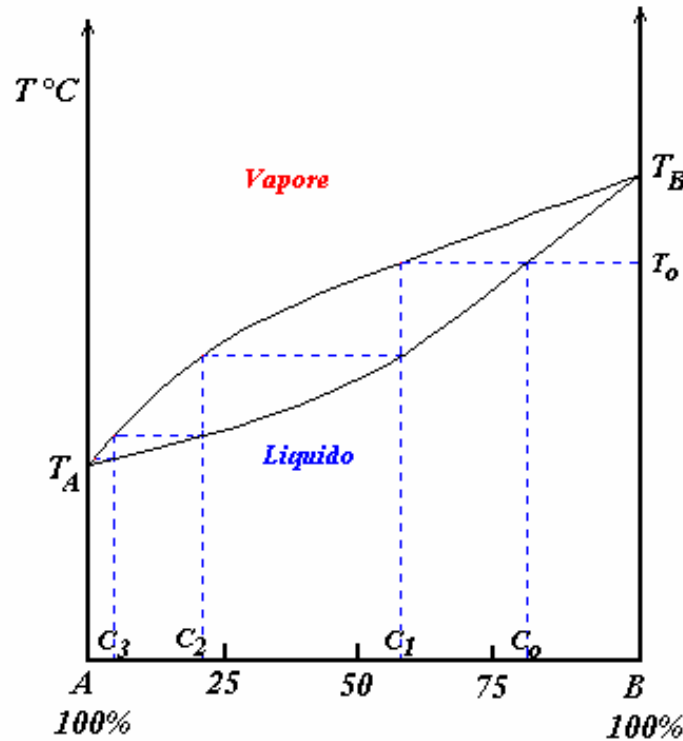
# Distillazione

Liquidi miscibili che seguono la legge di Raoult  $\Delta H = 0$ .

$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4$   
Benzene/toluene  
 $\text{Br}^-$  etilene/ $\text{Br}^-$  propilene

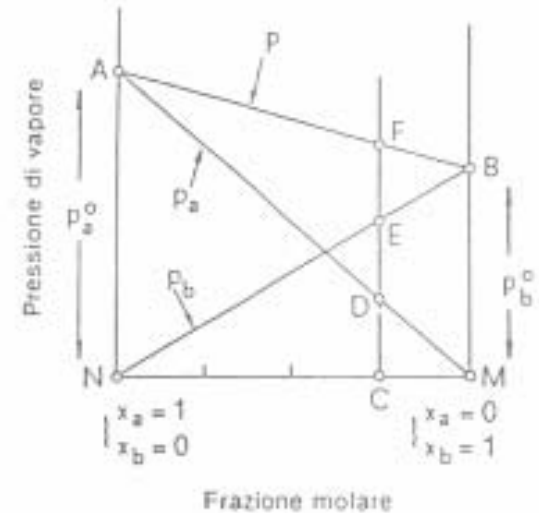


..... percorso del vapore (a salire)  
----- percorso del liquido (a scendere)



Relazione fra composizione della soluzione A + B, temperatura di ebollizione e composizione del vapore (La Pressione è costante)

Figura - Pressione di vapore di soluzioni ideali di due liquidi (la temperatura è costante).



$$P = P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B$$