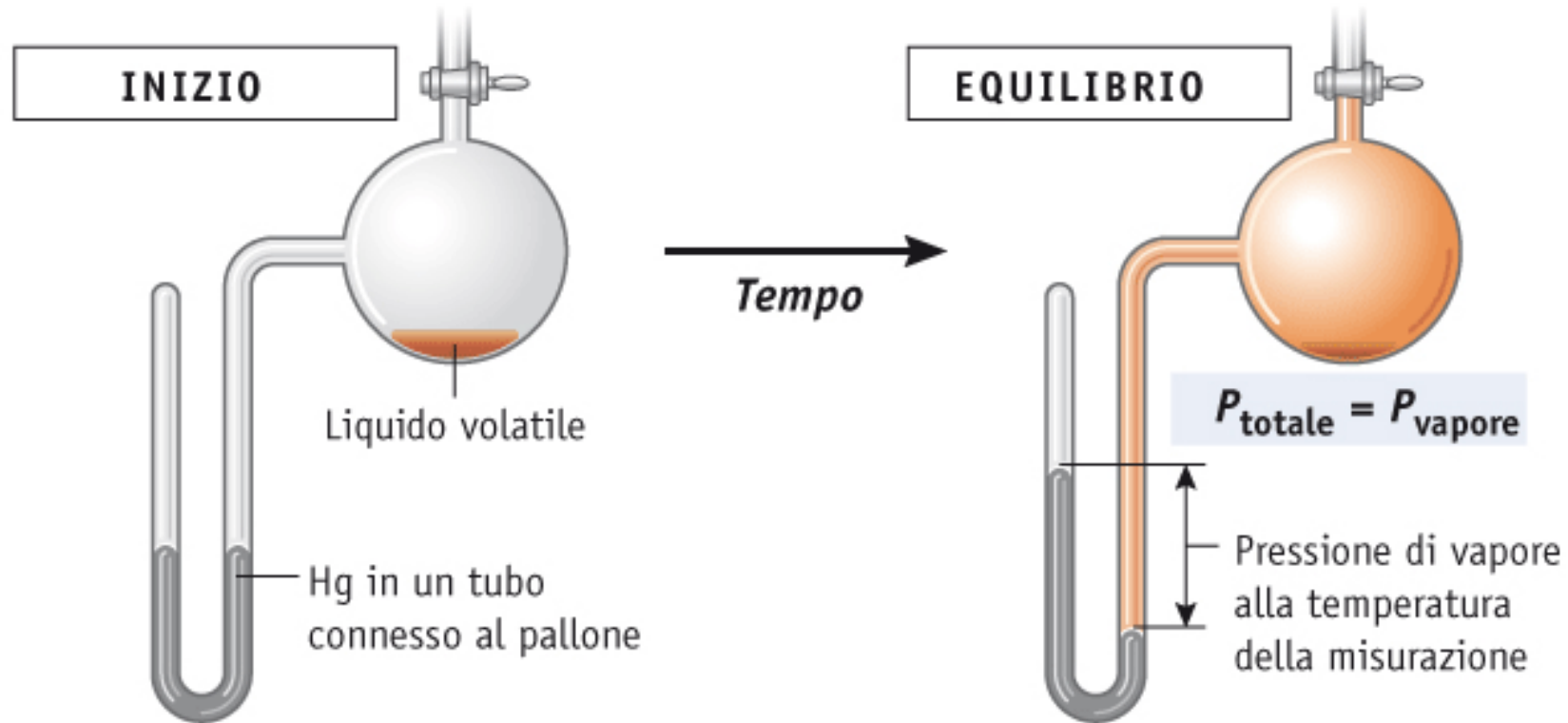


Pressione di vapore

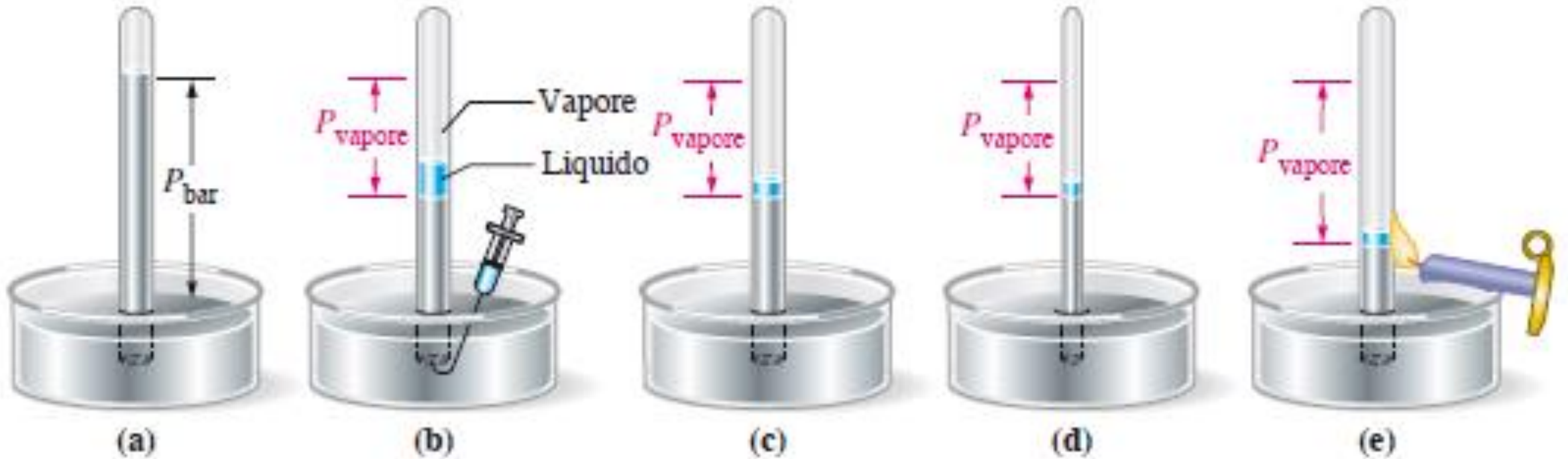


Una sostanza volatile liquida viene messa in un pallone vuoto. All'inizio non vi è nessuna molecola di liquido in fase gassosa.

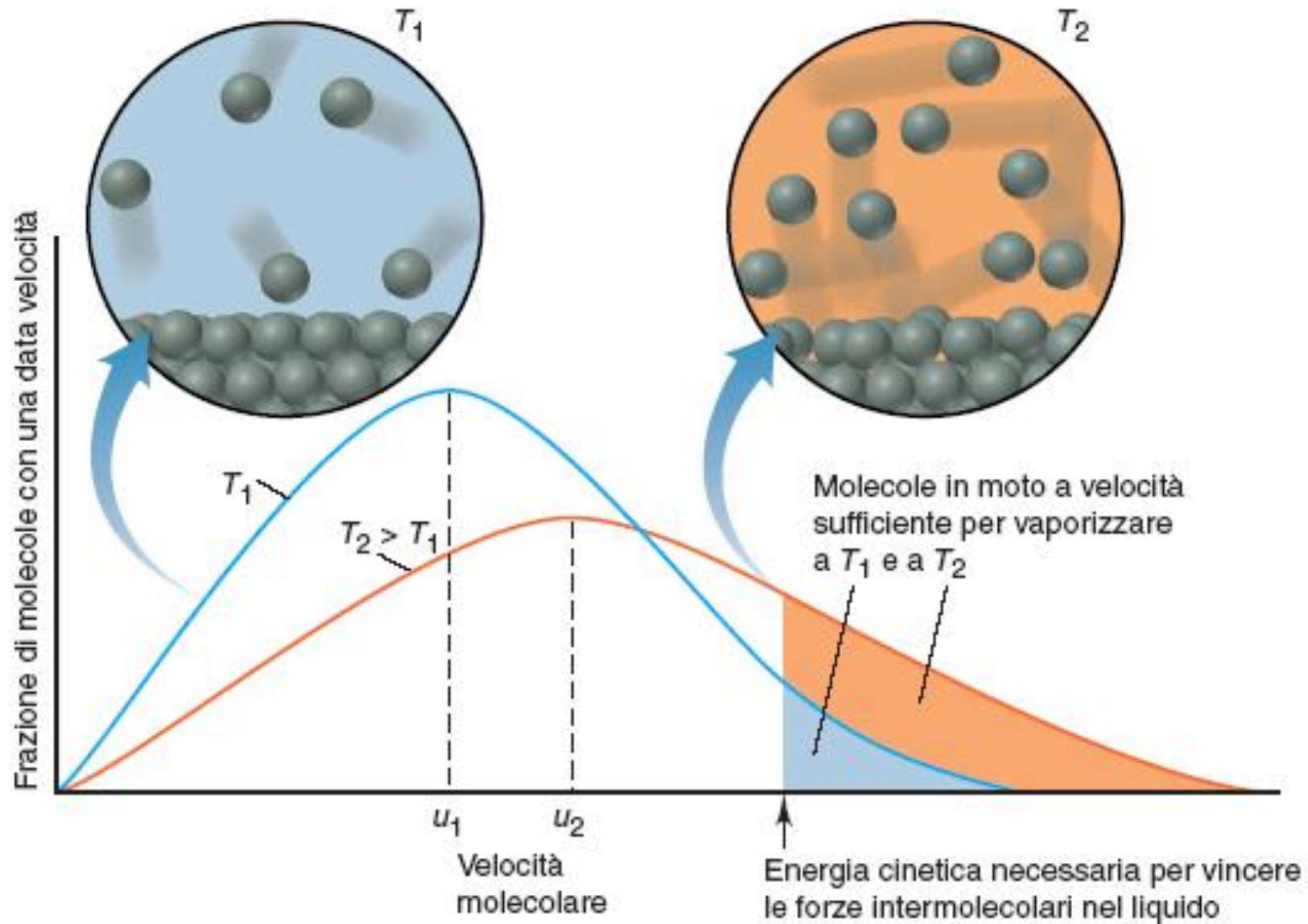
Alcune delle molecole di liquido evaporano e le molecole in fase vapore esercitano una pressione. La pressione del vapore, misurata quando il liquido e il vapore sono in equilibrio, viene detta *pressione di vapore*.

Dipendenza della pressione di vapore

- Da quantità di liquido (c)
- Da volume (d)
- Da temperatura (e)

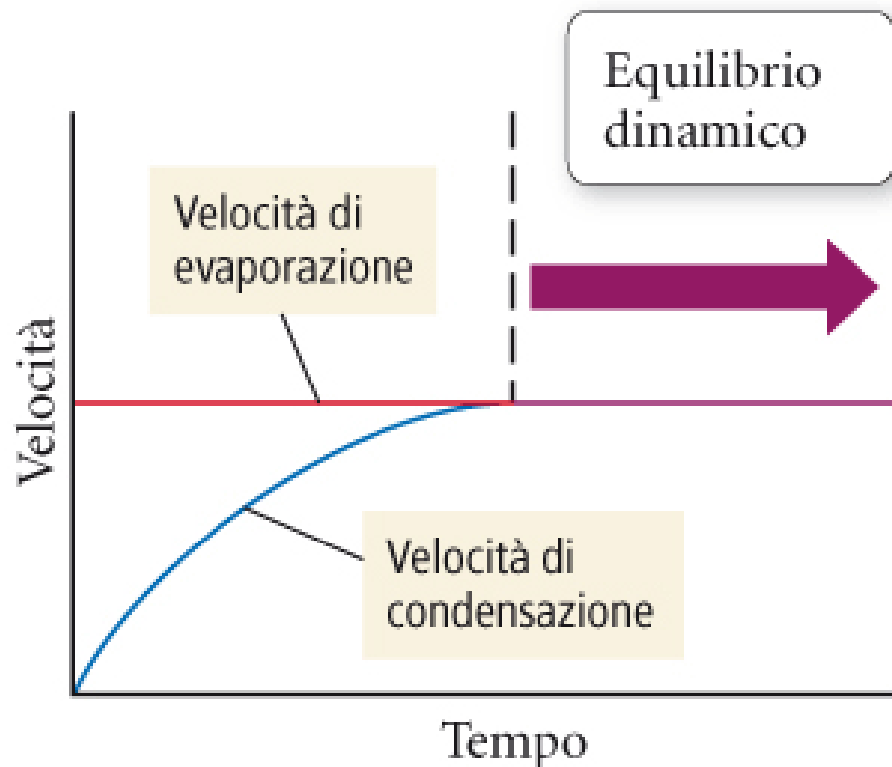


Pressione di vapore: interpretazione cinetico molecolare



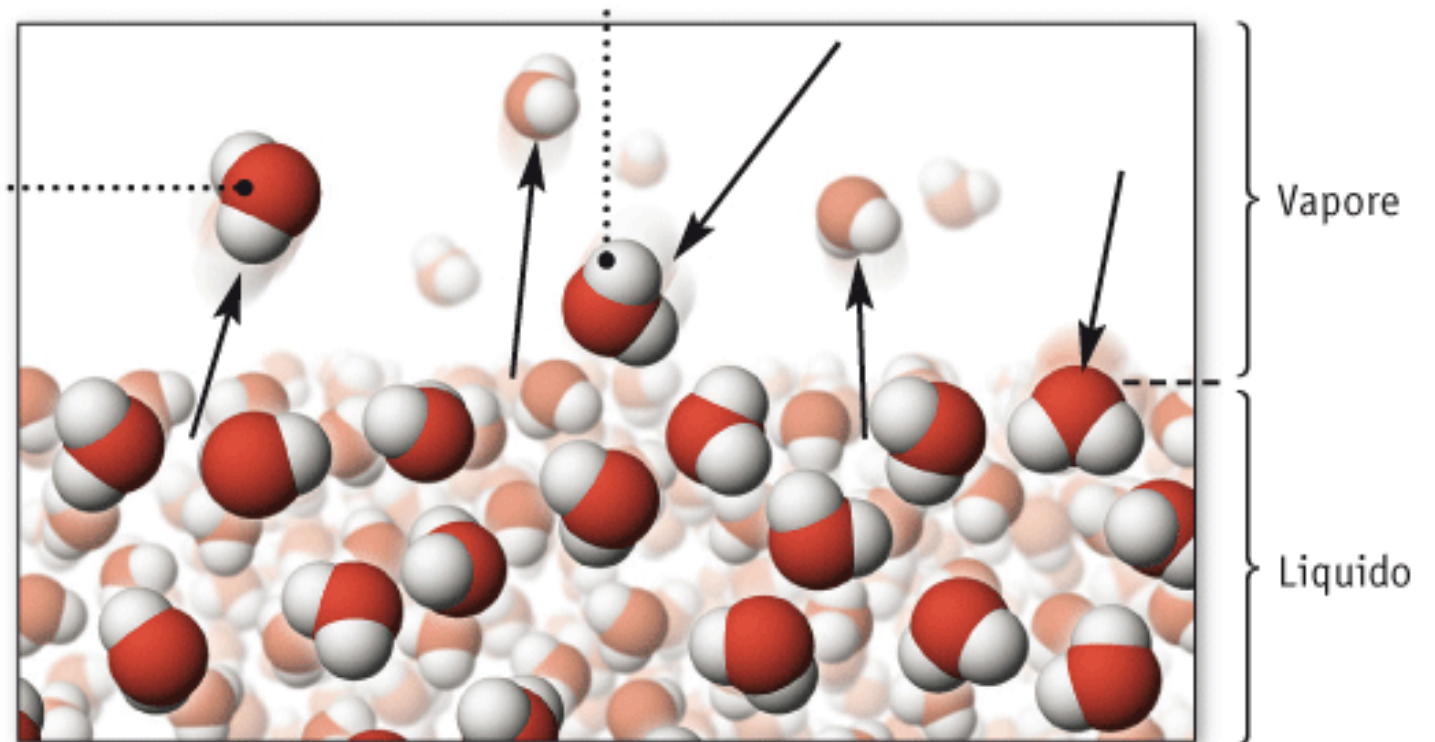
Pressione di vapore: interpretazione cinetico molecolare

Mentre la velocità di evaporazione rimane costante, quella di condensazione dipende dal numero di molecole presenti in fase vapore



Alcune molecole in fase vapore possono tornare in fase liquida

Alcune molecole possiedono energia sufficiente per sfuggire alle forze intermolecolari attrattive e andare in fase vapore



Equilibrio liquido-vapore e solido-vapore

Equazione di Clausius-Clapeyron

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

$$\begin{aligned} \Delta H_{evap} \\ \Delta V \approx V_{vap} \\ V_{vap} = RT/P \end{aligned}$$

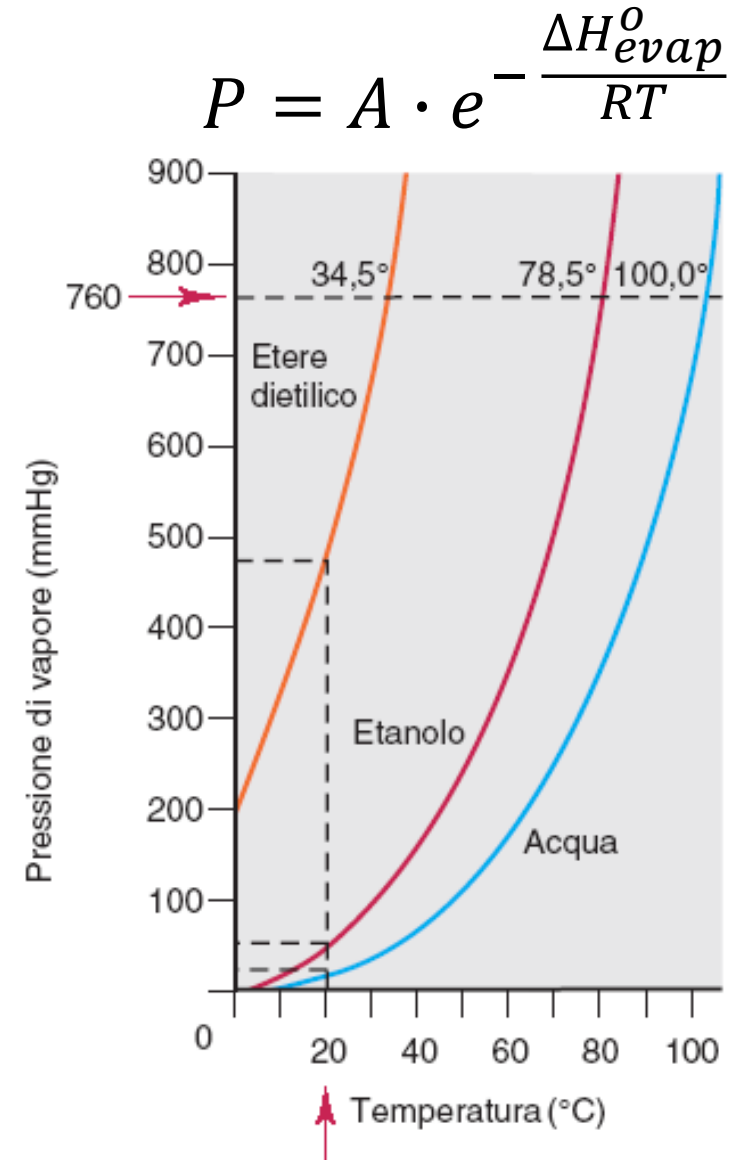
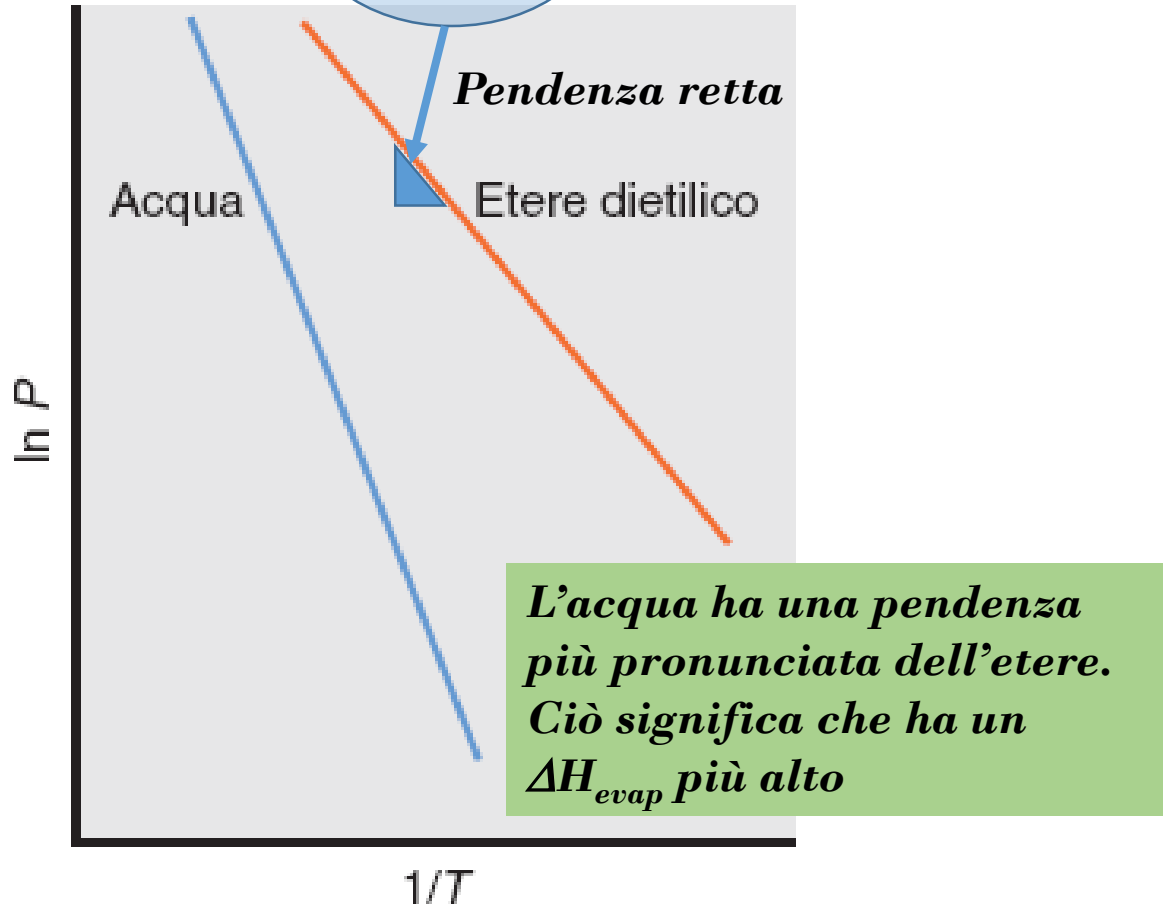
$$\begin{aligned} \Delta H_{subl} \\ \Delta V \approx V_{vap} \\ V_{vap} = RT/P \end{aligned}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{evap}^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

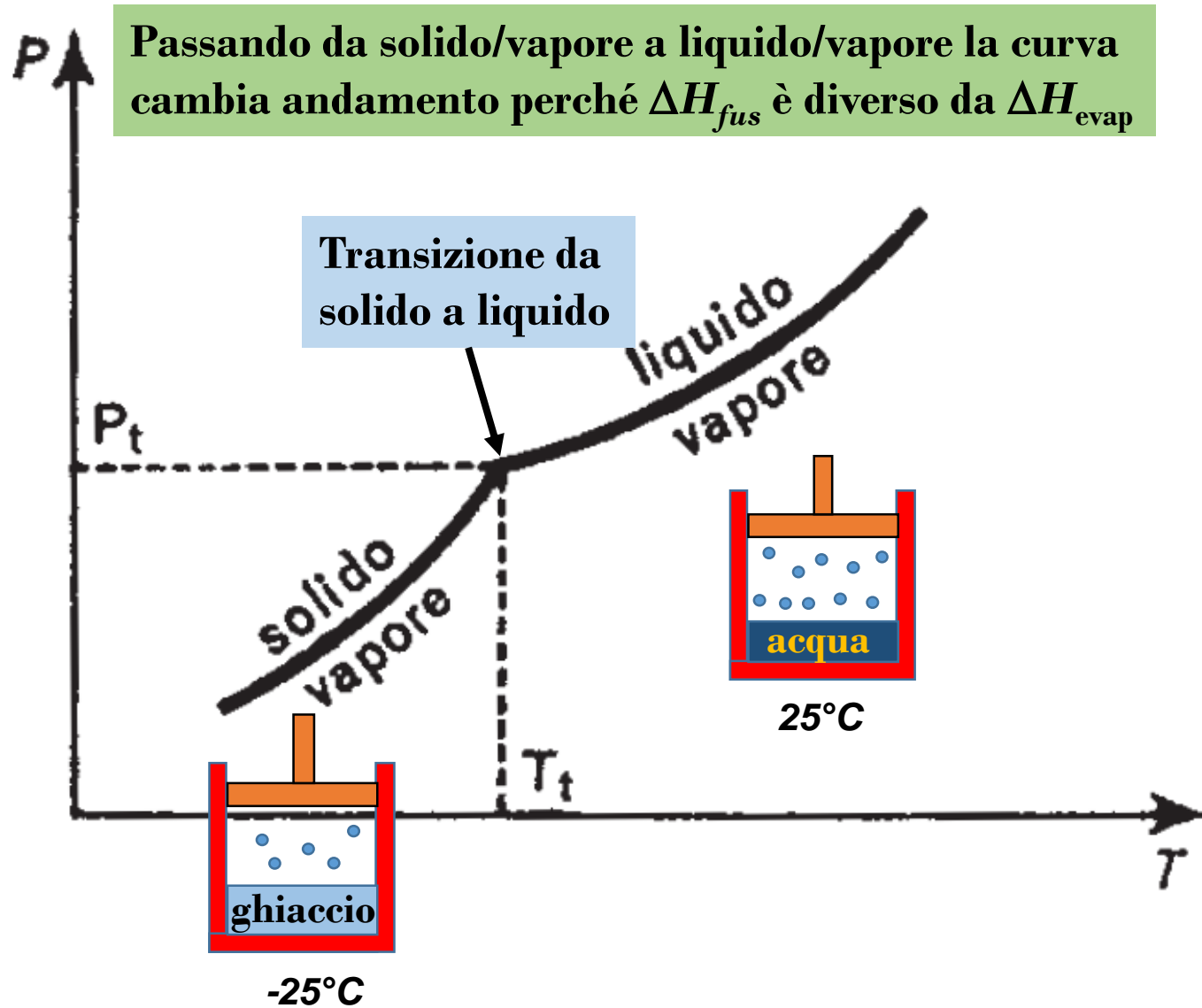
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{subl}^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Modi di rappresentare la Clausius-Clapeyron

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{evap}^0}{RT} + \ln A$$



Sistema a volume costante contenente la fase condensata e la fase vapore



Partendo da una bassa temperatura il sistema è un solido (ghiaccio) in equilibrio con il vapore. Aumentando la temperatura, la pressione di vapore aumenta secondo la Clausius-Clapeyron. A 0.01°C avviene la transizione solido-liquido, mantenendo la pressione di vapore invariata. Continuando ad aumentare la temperatura continuerà ad aumentare la pressione di vapore

La pressione di vapore di un liquido o di un solido dipende SOLO dalla temperatura

Equilibrio solido-liquido

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

L'equazione di Clausius-Clapeyron è valida anche per il passaggio solido-liquido

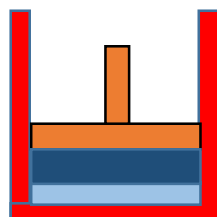
ΔH_{fus}

In questo caso la derivazione matematica è diversa

suggerimento

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_1 + T_2 - T_1}{T_1} = \ln \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1} \right) \approx \frac{\Delta T}{T_1}$$

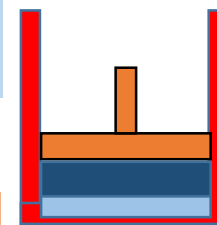
$$\Delta T = T_1 \frac{\Delta V}{\Delta H_{fus}^0} \Delta P$$



-25°C

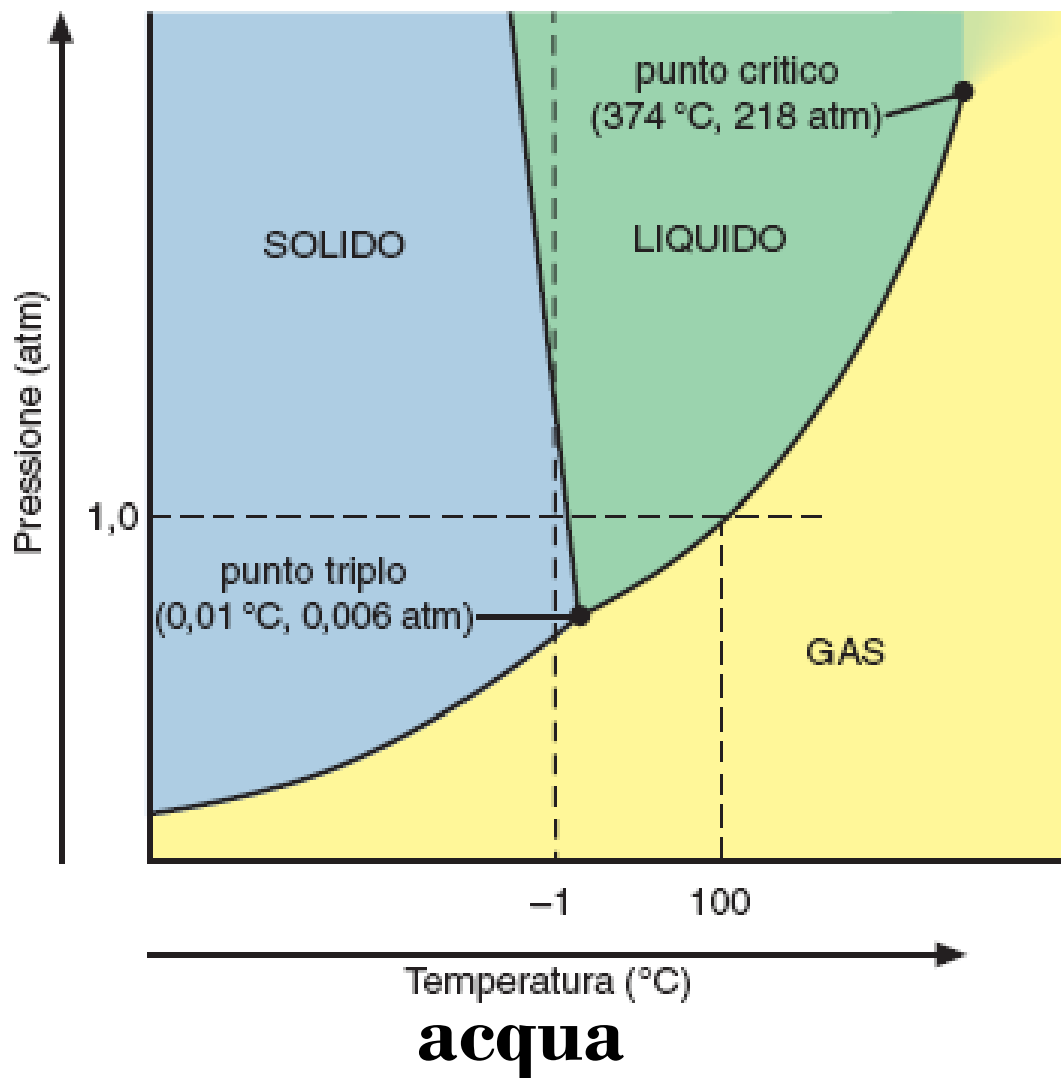
come devo variare la pressione per ristabilire le condizioni di equilibrio?

Il sistema è stato compresso fino a fare scomparire la fase vapore



-20°C

Diagrammi di stato



Ciascuna linea rappresenta i valori di P e T per i quali due fasi sono in equilibrio tra loro

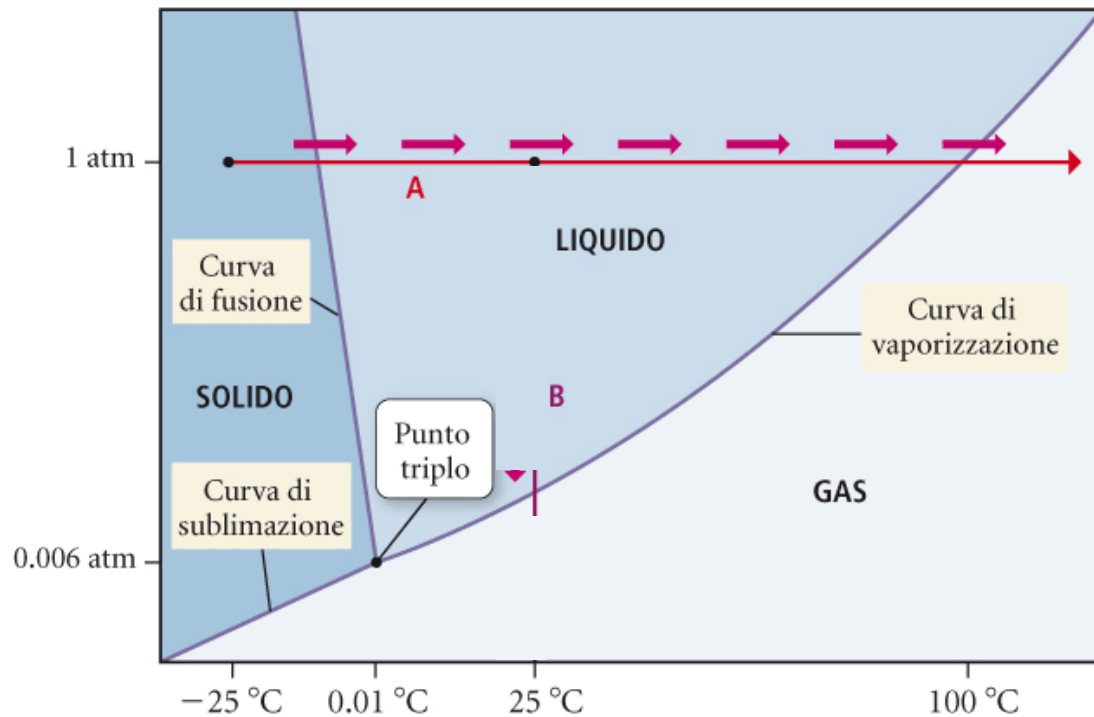
Le tre curve dividono lo spazio in tre regioni principali in cui solo una delle tre fasi è stabile

Nel diagramma sono presenti due punti particolari:

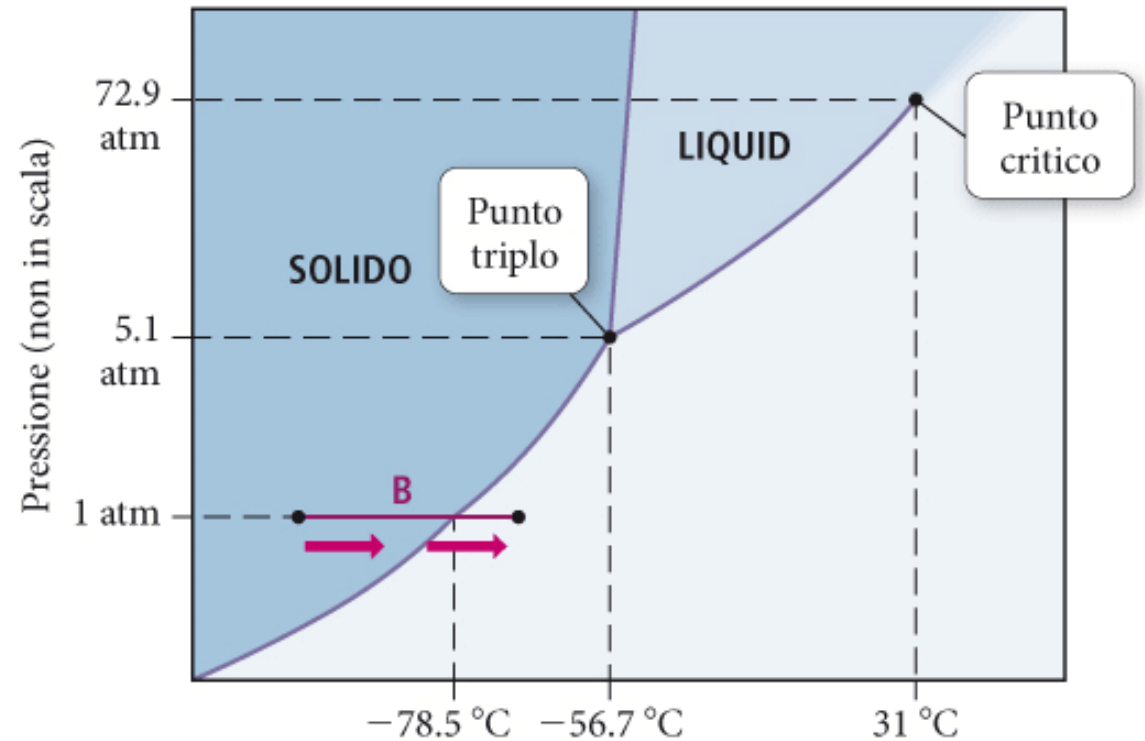
1. Il punto triplo, da cui si diramano tutte e tre le curve. A quel valore di P e T coesistono in equilibrio tutte e tre le fasi
2. Il punto critico che rappresenta la fine della curva liquido/vapore. A temperature e a pressioni maggiori del punto critico, non esistono più due fasi in equilibrio ma un'unica nuova fase detta supercritica

Riscaldamento a pressione costante: Transizioni isobare

Navigazione in un diagramma di fase



Diossido di carbonio



Sopra il punto triplo, il riscaldamento porta al passaggio solido/liquido/vapore

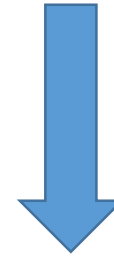
Sotto il punto triplo, il riscaldamento porta al passaggio diretto solido/vapore (sublimazione)

Ebollizione e cottura dei cibi

Si verifica solo se il passaggio liquido/vapore avviene a pressione costante: siamo abituati a vederla perché la pentola si trova a contatto con la pressione atmosferica



Si verifica quando la pressione di vapore del liquido eguaglia quella esterna: ciò significa ad esempio che a livello del mare la pressione di vapore dell'acqua raggiunge il valore di 1 atm a 100°C



In alta montagna, dove la pressione atmosferica è minore di 1 atm, l'acqua «bolle prima» cioè sotto i cento gradi e i cibi richiedono più tempo per cuocere

Riscaldamento a volume costante: Transizioni isocore

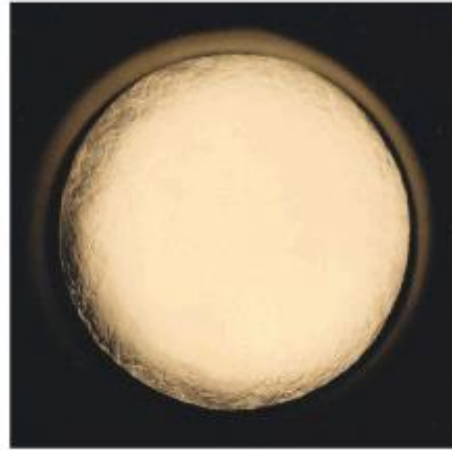
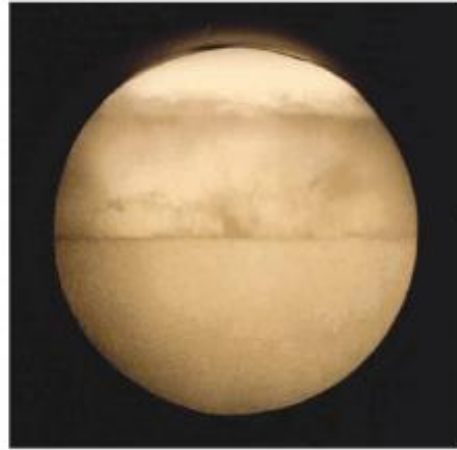
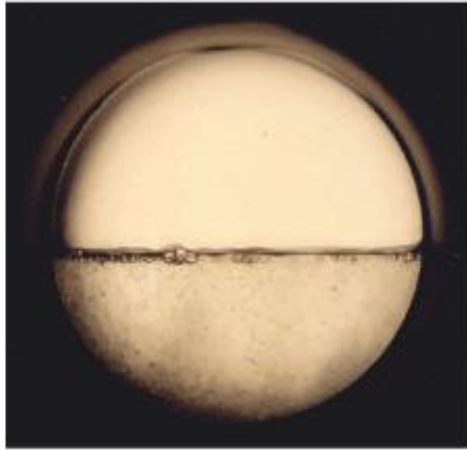


La pentola a pressione è un esempio di sistema dove la transizione liquido/vapore avviene a volume costante. L'acqua non dovrebbe bollire. La sua temperatura salirà col riscaldamento, insieme alla sua pressione di vapore secondo la Clausius-Clapeyron (liquido e vapore sono sempre in equilibrio) fino al punto critico.

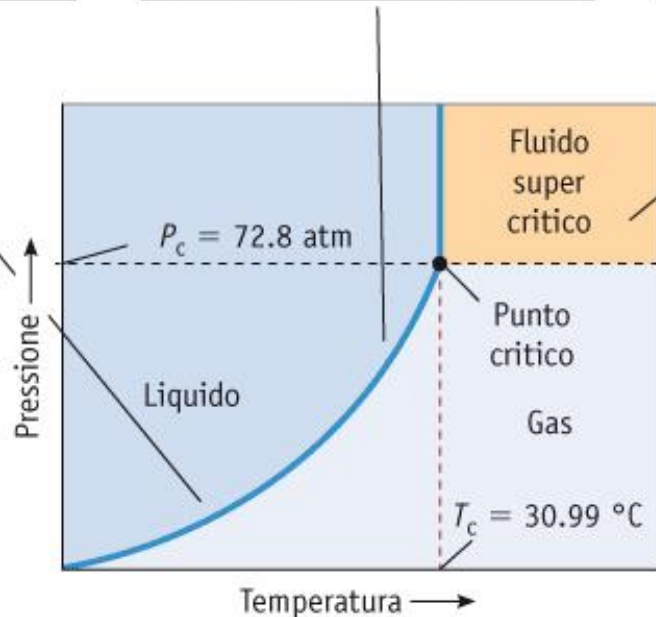
In realtà, la temperatura e la pressione interna non possono superare un certo valore (circa 120°C e 2 atm) grazie ad una valvola di sicurezza che mantiene la pressione costante a circa 2 atm. In queste condizioni (pressione costante), l'acqua torna a bollire!

I cibi si cucinano a temperature superiori ai 100°C (120°C) e si cuociono in meno tempo.

Fluido supercritico



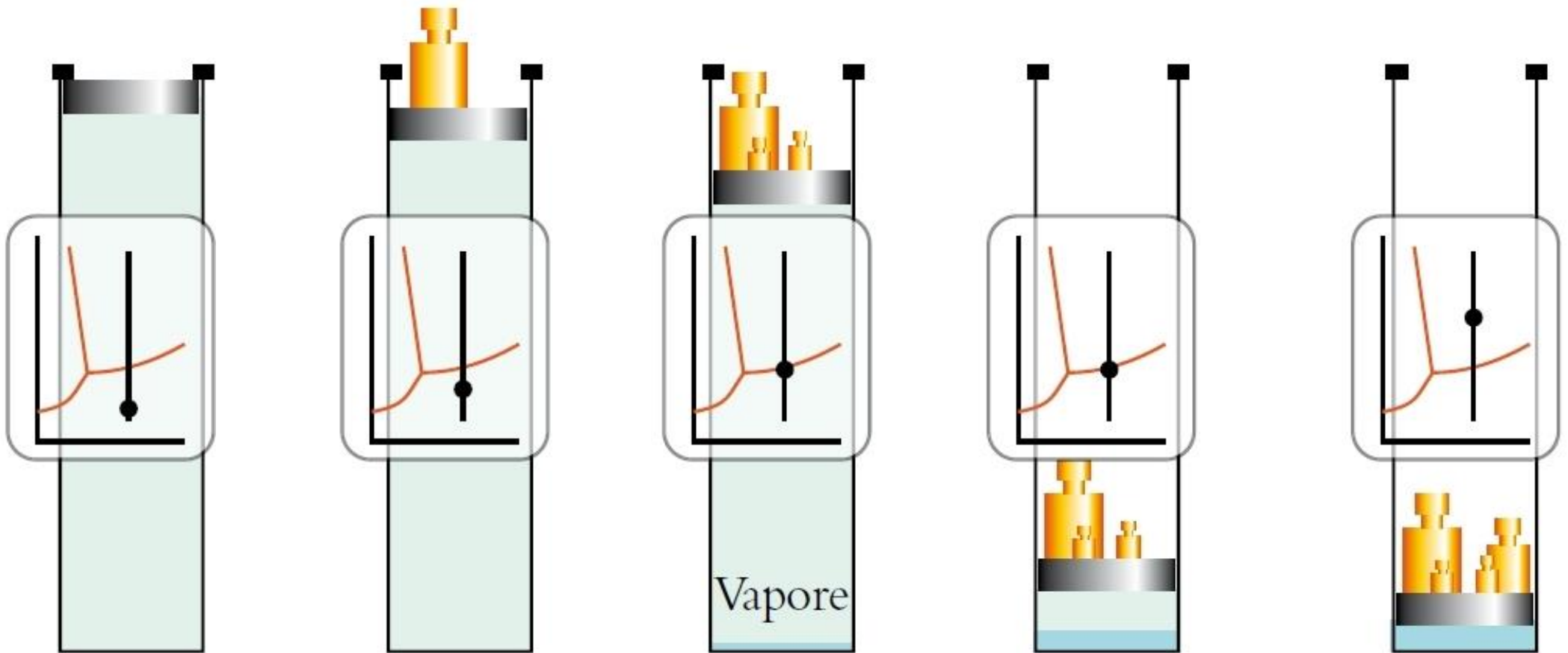
Se nella pentola a pressione non ci fosse una valvola di sicurezza, pressione e temperatura continuerebbero ad aumentare fino al punto critico. A sinistra, ecco cosa succede all'anidride carbonica oltrepassando il punto critico.



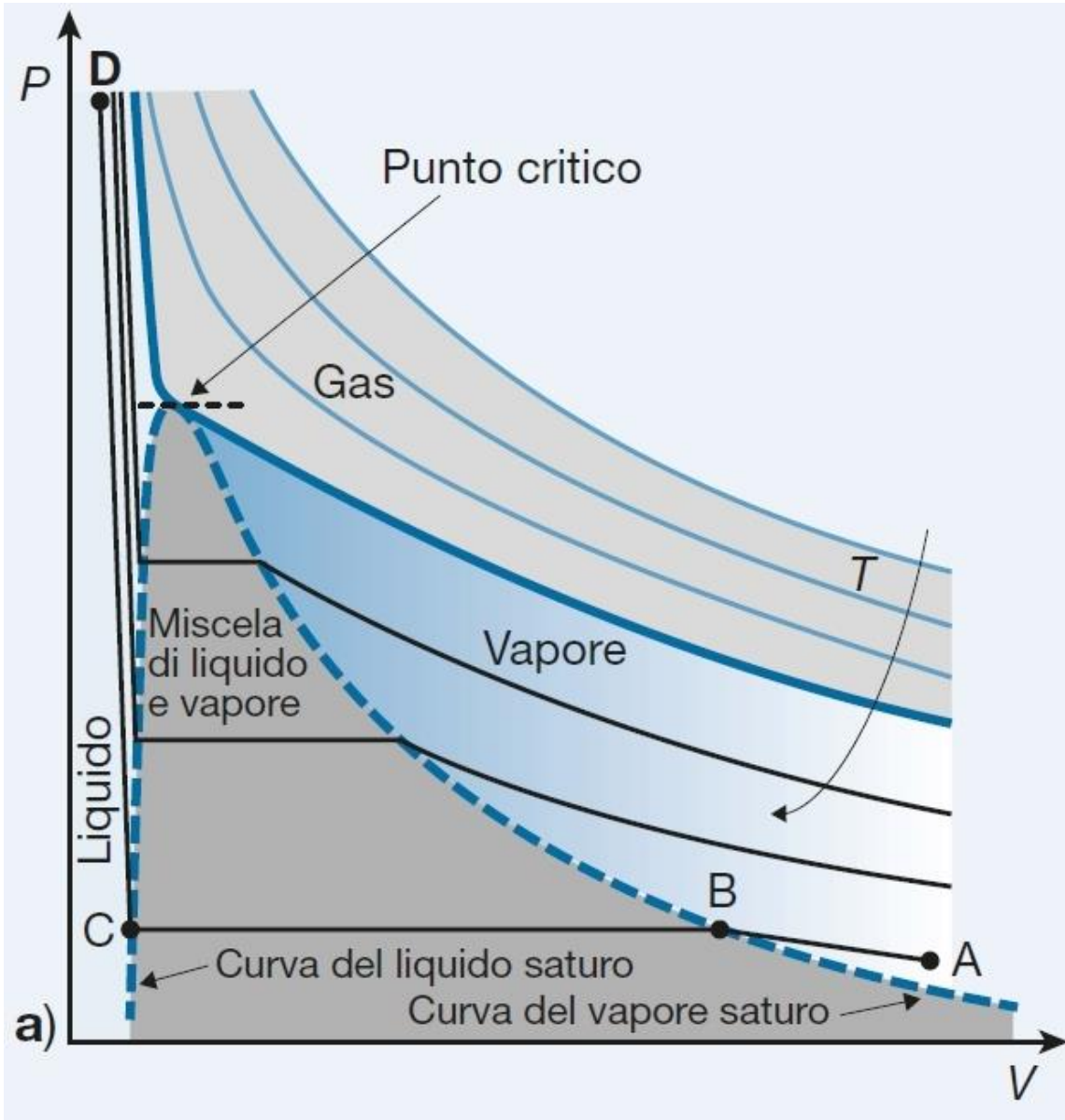
La curva di equilibrio liquido/vapore segue la Clausius Clapeyron, ma l'aumento della pressione all'aumentare della temperatura non è illimitato. Sopra la temperatura critica (a cui è associata la pressione critica) la fase liquida diventa indistinguibile dalla fase vapore. Si forma una nuova fase fluida definita supercritica.

Liquefazione del vapore: transizioni isoterme

Il cilindro contiene un gas chiuso da un pistone mobile, sul quale si applica una pressione che viene progressivamente aumentata



Differenza tra VAPORE e GAS



Sopra la temperatura critica, non è più possibile liquefare il vapore. Quando una sostanza si trova sopra la temperatura critica non si parla più di vapore, ma più propriamente di gas.