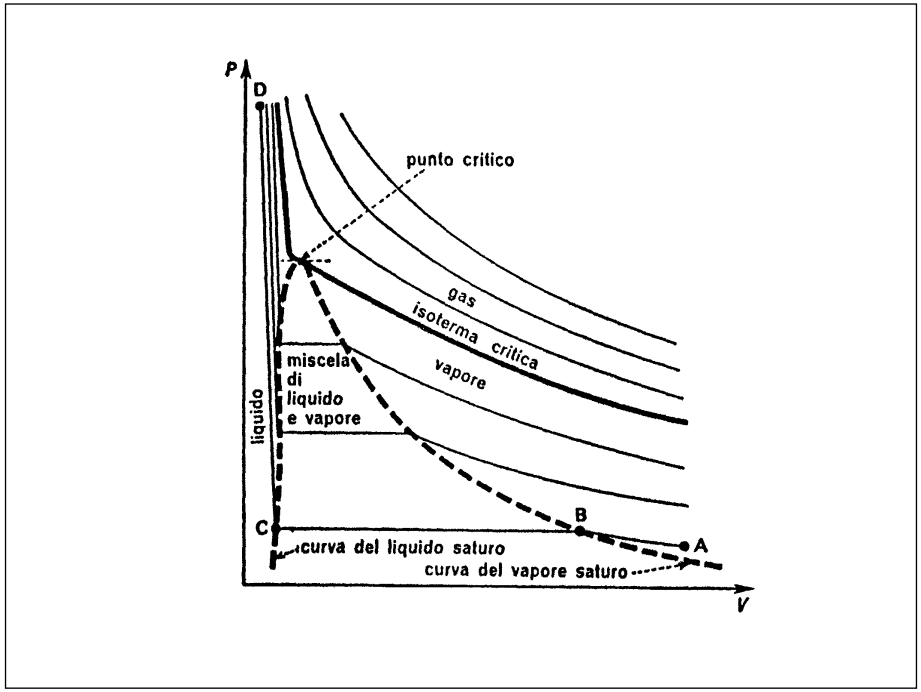
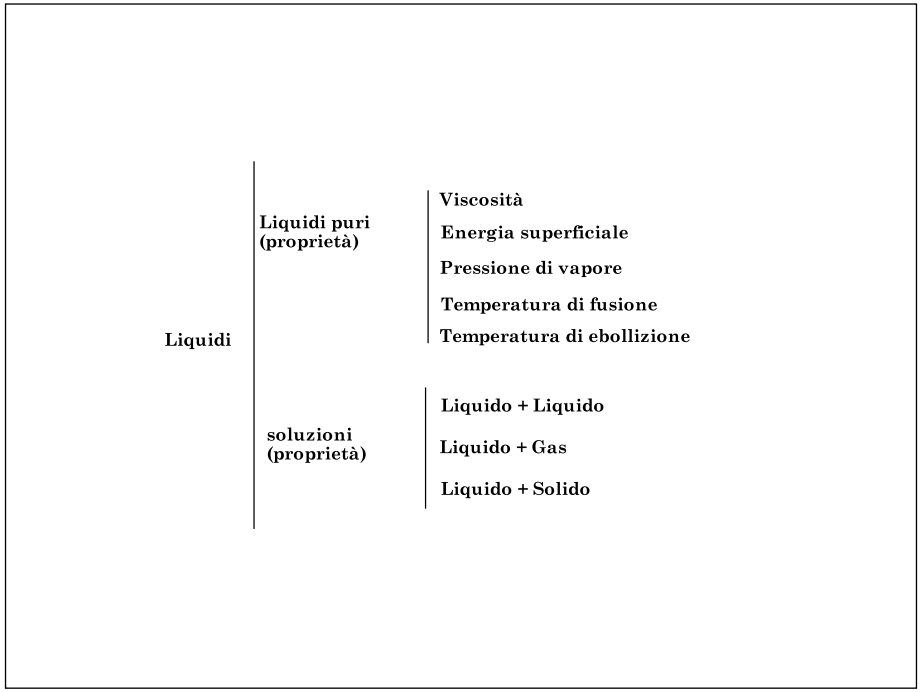
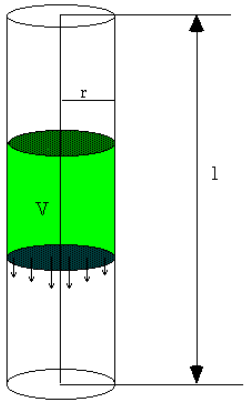

P
D
punto critico
gas
isoterma critica
vapore
miscela
di
liquido
e vapore
liquido
C
B
A
curva del liquido saturo
curva del vapore saturo
V


Liquidi
Liquidi puri (proprietà)
Viscosità
Energia superficiale
Pressione di vapore
Temperatura di fusione
Temperatura di ebollizione
soluzioni (proprietà)
Liquido + Liquido
Liquido + Gas
Liquido + Solido

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*** (cm^3) scorra, con velocità uniforme nel tratto (***l***) di un tubo che ha raggio (***r***).

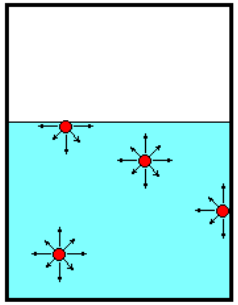
ΔP è la differenza di pressione fra i due estremi del tubo.

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

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

Composto	Esano (C_6H_{14})	Ottano (C_8H_{18})	Decano ($C_{10}H_{22}$)
Dimensioni (nm)	0.8	1.1	1.4
Coeff. Viscos. (cp)	0.33	0.54	0.92
Composto	Metanolo CH_3OH	Glicol etilenico CH_2OH- CH_2OH	Glicerina $CH_2OH–CHOH – CH_2OH$
Coeff. Viscos. (cp)	0.6	19.9	1490

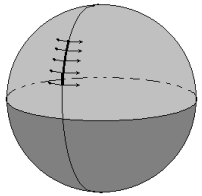
Energia superficiale o tensione superficiale



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

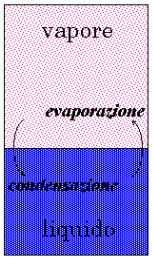
Per le molecole che costituiscono lo strato superficiale di un liquido, le sollecitazioni non sono ugualmente distribuite in tutte le direzioni, perché nella fase gassosa il numero di molecole presenti nell'unità di volume è assai minore che nella fase liquida.

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 = cost.

si ha equilibrio quando:

$$v_e = v_c$$

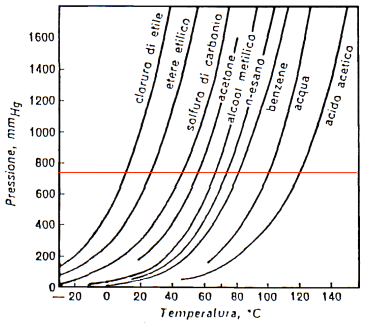
$$v_e = c_1 e^{-\frac{\Delta E_{evap}}{RT}}$$

$$v_c = c_2 P$$

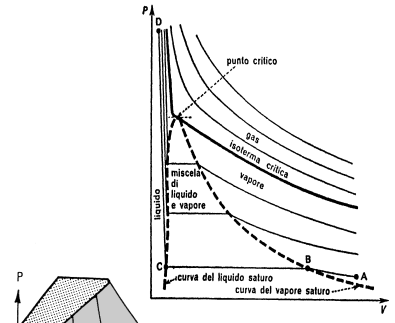
$$c_1 e^{-\frac{\Delta E_{evap}}{RT}} = c_2 P$$

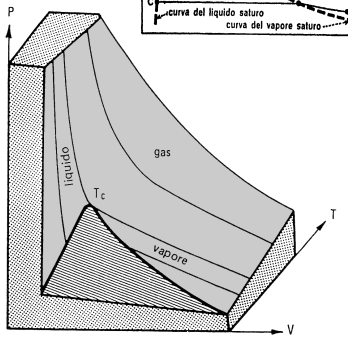
$$P = \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{\Delta E_{evap}}{RT}}$$

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

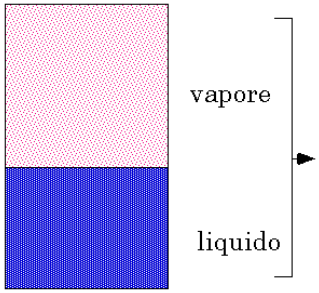


— Dipendenza della pressione di vapore di alcuni liquidi dalla temperatura.





Superficie di stato di un fluido. Le intersezioni della superficie con piani a costante danno le curve isoterme.



Alla temperatura T

Alla pressione P

$T_v = T_l \;;\; P_v = P_l \;;\; G_v = G_l$

se si opera una variazione infinitesima di T si ha:

$T \rightarrow T + dT$

$P \rightarrow P + dP$

$G \rightarrow G + dG$

dato che l'energia libera dipende sia dalla pressione che dalla temperatura si ha:

Le nuove condizioni di equilibrio sono: $G_V + dG_V = G_l + dG_l$

Ne risulta che:

$$dG_V = dG_l$$

$$G = H - TS$$

essendo $H = U + PV$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica $U = Q - L$ → $dU = dQ - dL$

Per il II° principio della termodinamica $dQ = TdS$ → $dU = TdS - PdV$ quindi $dU - TdS + PdV = 0$

$$dG = VdP - SdT$$

$$V_V\,dP - S_V\,dT = V_l\,dP - S_l\,dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_V - S_l}{V_V - V_l}$$

Indicando $(S_V - S_l) = \Delta S_{evap}$

$$\Delta S_{evap} = \frac{\Delta H_{evap}}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{evap}}{T\,\Delta V}$$

Equazione di Clapeyron

Equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{evap}}{T\,\Delta V}$$

Per gli equilibri Liquido-Vapore e Solido-Vapore con buona approssimazione possiamo dire che:

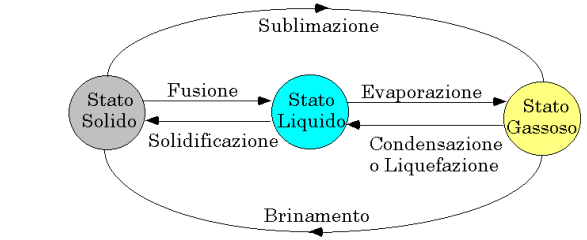
1) $V_V - V_l = V_V$
2) il vapore abbia comportamento ideale $V_V = RT/P$
3) i ΔH_{evap} e ΔH_{subl} (ΔH_{cond} e ΔH_{brin}) siano costanti nel campo di temperatura considerata.

L'equazione di Clapeyron assume la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\,\Delta H_{evap}}{R\,T^2}$$

ed integrando fra T1 e T2 si ha:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{evap}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad ; \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{evap}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$



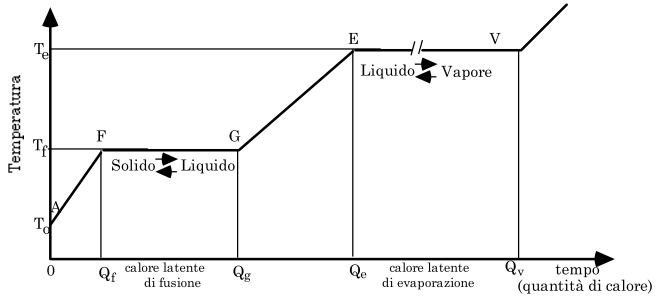


***Diagramma isobaro di riscaldamento*,** relativo ai passaggi di stato Solido→Liquido → vapore. Si noti che la diversa lunghezza dei tratti FG e EV vuol mettere in evidenza, qualitativamente, che i calori latenti di fusione sono sempre minori dei calori latenti di evaporazione (ad es. per l'acqua 6.0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

Costruzione del diagramma di stato dell'acqua

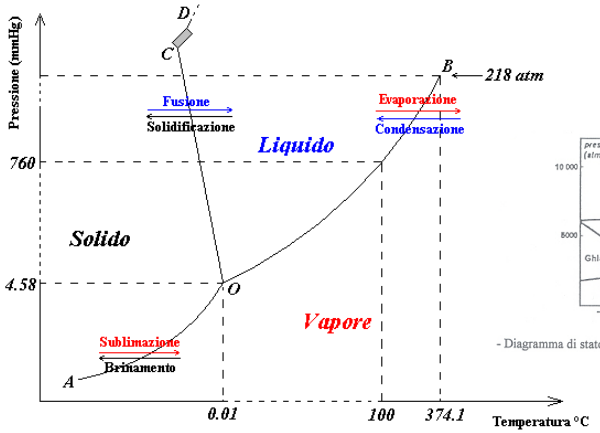
Valori della **pressione di vapore di H_2O fra – 60 °C e 374.1 °C** (quest'ultima è la temperatura critica)

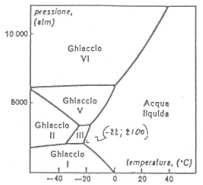
T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)
- 60	$1.05*10^{-5}$	10	$1.21*10^{-2}$	150	4.74
- 40	$1.28*10^{-4}$	30	$4.19*10^{-2}$	200	15.34
- 25	$6.26*10^{-4}$	50	$1.22*10^{-1}$	250	39.24
- 15	$1.63*10^{-3}$	70	$3.08*10^{-1}$	300	84.79
-5	$3.95*10^{-3}$	90	$6.92*10^{-1}$	350	163.19
0.01	$6.03*10^{-3}$	100	1.00	374.1	218.3 (estrapolato)

Valori della **temperatura di fusione del ghiaccio al variare della pressione** esercitata dall'esterno sul sistema *acqua - ghiaccio*

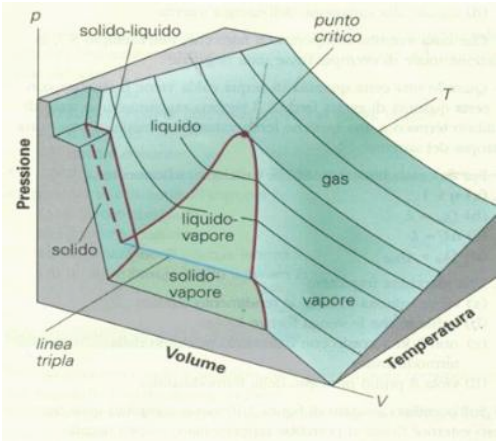
Pressione (atm)	Temperatura (°C)	Pressione (atm)	Temperatura (°C)
1	0.0	1600	-15
290	- 2.0	1740	-17.5
580	- 4.8	2030	-21.0
870	-7.6	~3500	~ -16
1160	-10.4	~20000	~ 100
1450	-13.0	~40000	~ 190

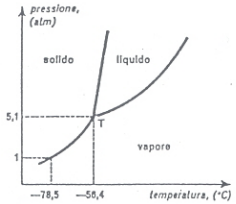
Diagramma di stato dell'acqua





- Diagramma di stato dell'acqua nella regione delle alte pressioni.


p
solido-liquido
punto
critico
T
liquido
gas
Pressione
liquido-
vapore
solido
solido-
vapore
vapore
linea
tripla
Volume
Temperatura
V



– Diagramma di stato del diossido di carbonio.

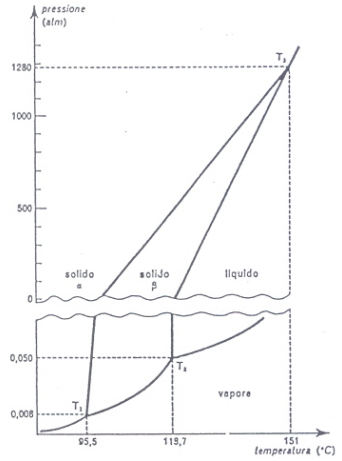


Diagramma di stato dello zolfo

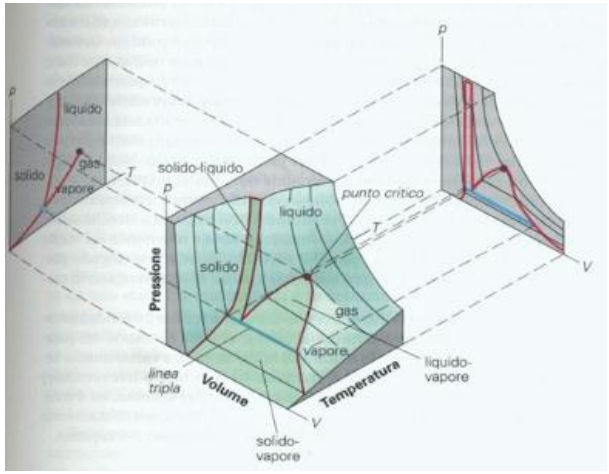


Diagramma di stato dell'anidride carbonica