

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

El. di Chimica e Chimica Fisica
Mod. 2 CHIMICA FISICA

Lezione 7

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 20010-2011

Proprietà di equilibrio dei sistemi a più componenti e multi-fasi

Considero un sistema (chiuso) di Z componenti $i = 1, 2, \dots, Z$ ripartiti in Φ fasi, $\phi = a, b, \dots, \Phi$ e fissata la quantità complessiva di ciascun componente ossia:

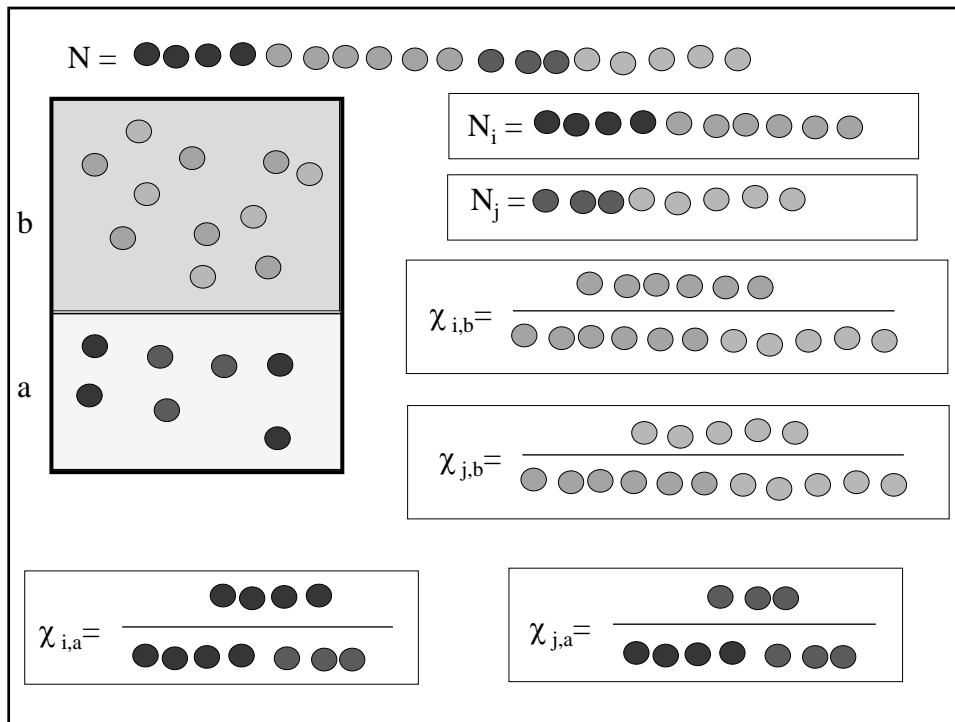
$$\sum_{\phi} n_{i,\phi} = N_i = \text{costante}$$

a p e T costanti la condizione di equilibrio è soddisfatta quando.

$$dG = \sum_{i,\phi} \mu_{i,\phi} d\chi_{i,\phi} = 0$$

con

$$\chi_{i,\phi} = \frac{n_{i,\phi}}{n_{i,\phi} + n_{j,\phi} + \dots + n_{Z,\phi}} = \frac{n_{i,\phi}}{N_{\phi}}$$



Teorema di Gibbs

a p e T costanti la condizione di equilibrio è soddisfatta quando.

$$dG = \sum_{i,\varphi} \mu_{i,\varphi} d\chi_{i,\varphi} = 0$$

$dG = 0$ è soddisfatta solo se ogni componente ha lo stesso potenziale chimico in tutte le fasi in cui è presente

$$\mu_{i,a} = \mu_{i,b} = \dots = \mu_{i,\Phi}$$

equilibrio

È naturalmente possibile che non tutti i componenti siano presenti in tutte le fasi.

Ad esempio, un sistema costituito da una soluzione acquosa di glucosio in equilibrio col vapore d'acqua non vede glucosio nella fase aeriforme.

Ciò significa che il teorema di Gibbs è in qualche modo ridondante e comunque non è direttamente utilizzabile per stabilire quanti e quali componenti siano effettivamente presenti in ciascuna fase.

È d'altra parte possibile stabilire aprioristicamente quante sono le fasi coesistenti, quando sia noto il numero, n , dei componenti indipendenti, definito come:

$$n = n_{\text{totali}} - n_{\text{relazioni indipendenti}}$$

dove per "relazioni" si intendono equazioni chimiche, condizione di elettroneutralità, conservazione della massa, ecc.

SISTEMI AD UN COMPONENTE

Nei sistemi ad un componente non esistono variabili chimiche, sicchè le condizioni di equilibrio dipendono solamente dalle variabili fisiche: pressione e temperatura.

Ne viene che il piano più idoneo a rappresentare gli stati di equilibrio del sistema è il piano (p, T).

Un sistema di questo tipo può essere costituito al massimo da tre fasi coesistenti.

Prendiamo in esame il caso di coesistenza di due fasi



Le variabili totali sono 2 (p e T) e la varianza è 1.

Deve esistere una relazione $T = T(p)$, tale per cui ad ogni valore di p corrisponde una ed una sola T di equilibrio tra le due fasi.

Per ricavare questa relazione è sufficiente fare uso del teorema di Gibbs

$$\begin{aligned}\mu(\alpha) &= \mu(\beta) \\ d\mu(\alpha) &= d\mu(\beta) \\ V(\alpha)dp - S(\alpha)dT &= V(\beta)dp - S(\beta)dT \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S(\beta) - S(\alpha)}{V(\beta) - V(\alpha)}\end{aligned}$$

dove V_α e V_β sono **volumi molari**.

Posto:

$$\begin{aligned}S(\beta) - S(\alpha) &= \Delta_{\alpha,\beta} S = \frac{\Delta_{\alpha,\beta} H}{T_{\alpha,\beta}} \\ V(\beta) - V(\alpha) &= \Delta_{\alpha,\beta} V\end{aligned}$$

Si ricava la

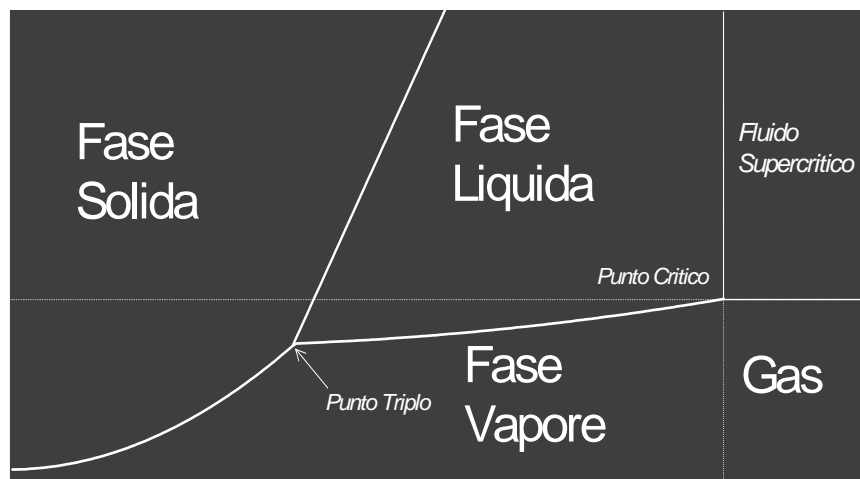
EQUAZIONE DI CLAPEYRON

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha,\beta} H}{T_{\alpha,\beta} \Delta_{\alpha,\beta} V}$$

L'integrazione dell'equazione di Clapeyron permette di ricavare la funzione $p = p(T)$, che rappresenta il luogo dei punti di equilibrio di fase nel piano (p, T) .

Se si tracciano in questo piano le curve corrispondenti a tutti gli equilibri bifasici (fusione, evaporazione, sublimazione, transizioni *solido solido*, ecc.), per ciascuna delle quali vale una appropriata equazione di Clapeyron, si ottiene la rappresentazione grafica del cosiddetto

DIAGRAMMA DI STATO, o DIAGRAMMA DI FASE,
del sistema ad un componente.



La curva relativa all'equilibrio *liquido vapore* si arresta al punto critico (p_c, T_c), dove le due fasi hanno uguale densità e diventano, per così dire, indistinguibili.

Al di sopra del punto critico ($p > p_c$ e $T > T_c$) il sistema diventa un **FLUIDO SUPERCRITICO**.

È ovvio che nel punto di intersezione tra le curve relative agli equilibri *solido-vapore* e *liquido-vapore* coesistono tre fasi: per lo stesso punto deve passare anche la curva *solido liquido*.

In questo punto la varianza del sistema è zero. Esso è denominato **PUNTO TRIPLO**.

È utile ricordare che qualsiasi processo che preveda l'attraversamento di una delle curve "bifasiche" del diagramma comporta cessione o assorbimento di calore latente da parte del sistema: il processo è accompagnato da una variazione di entalpia H .

Non implicano questo "pedaggio" i passaggi da liquido a fluido supercritico e da fluido supercritico a gas: sicchè è possibile (e il processo trova applicazioni tecnologiche sempre più numerose) procedere con continuità dallo stato gassoso a quello liquido "circumnavigando" il punto critico.

Quando una delle due fasi in equilibrio è il vapore, $V_\beta \gg V_\alpha$; ciò permette di riscrivere la equazione di Clapeyron nella forma:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha,\beta} H}{T V_\beta}$$

Se T e p sono molto inferiori ai rispettivi valori critici, è possibile l'approssimazione $V_\beta \sim RT/p$. Si ottiene così la

EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{\Delta_{\alpha,\beta} H}{R T^2} \quad \text{ovvero} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha,\beta} H}{R T^2}$$

La forma integrata di questa equazione è:

$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta_{\alpha,\beta} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

che permette di calcolare la temperatura di ebollizione T_2 alla pressione p_2 conoscendo quella alla pressione p_1 .

E' il caso delle autoclavi.