

CAPITOLO 6

CONDIZIONI DI STABILITÀ ALL'EQUILIBRIO

In base alla regola delle fasi, le trasformazioni di fase a un componente ($v = \text{cost}$), fissata la pressione, sono isoterme. Per cui si può usare g come funzione potenziale; di cui sappiamo la condizione di evoluzione spontanea e quella di equilibrio:

$$dg < 0$$

$$; \quad dg = 0$$

Consideriamo un processo di trasformazione di fase di dN^α moli di una fase α in dN^β di β , in un sistema chiuso bifasico.

$$G = g^\alpha(T, P) N^\alpha + g^\beta(T, P) N^\beta$$

$$N^\alpha + N^\beta = N$$

$$dG = g^\alpha(T, P) dN^\alpha + g^\beta(T, P) dN^\beta$$

$$dN^\alpha = -dN^\beta$$

imponendo $dG < 0$ si ha che se $dN^\alpha > 0$:

$$g^\beta > g^\alpha$$

SPONTANEA

$$g^\beta = g^\alpha$$

EQUILIBRIO

! Avevamo $P = \text{costante}$

Si deduce che nei sistemi a un componente, sotto i vincoli portati ($dP = 0$), la g si comporta come potenziale rispetto alle trasformazioni di fase, ossia dà un criterio per valutare la possibilità TD di una transizione di fase. Inoltre g è conveniente poiché le sue variabili canoniche sono T e P (di facile misurazione)

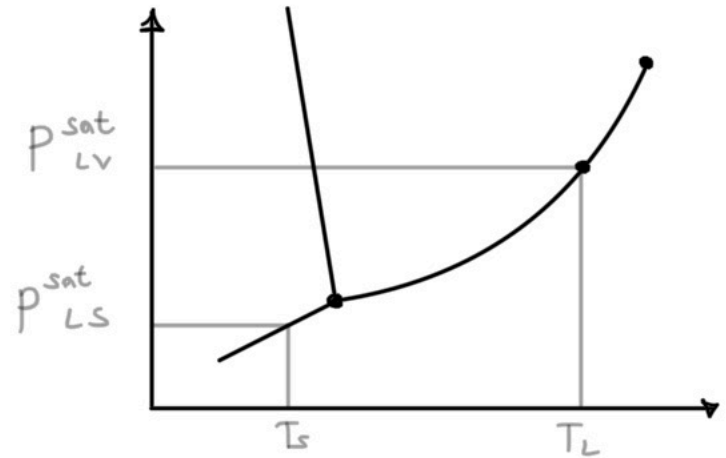
esempio: Al vapore serve più calore per andare a liquido, che viceversa ($g^v > g^l$)

TENSIONE DI VAPORE

E' definita **tensione di vapore** di una fase condensata di un sistema ad un componente a una generica T , la pressione della fase vapore di quel componente in equilibrio con la sua fase condensata (L), in assenza di altri componenti in fase gassosa. Essa, come abbiamo visto

rappresenta un' approssimazione della fugacità della fase L.

P^{sat} e' funzione di T e per determinarla si usano principalmente 2 correlazioni analitiche.

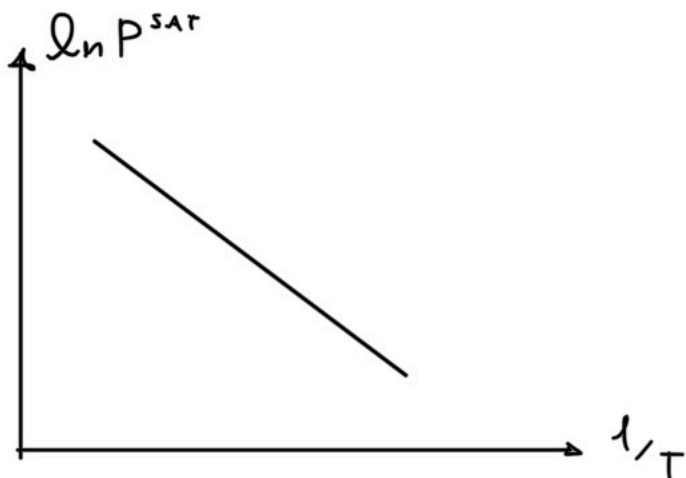


CLAUSIUS - CLAPEYRON

E' la piu' semplice correlazione di tensione di vapore (e funziona sempre), contiene 2 parametri tipici della fase condensata (TABULATI), ma bisogna limitare l'uso a piccoli intervalli di T .

$$P^{sat}(T) = \exp(A - B/T)$$

Si rappresenta sul piano $(\frac{1}{T}, \ln P^{sat})$ in modo che sia una retta:



EQUAZIONE DI CLAUSIUS - CLAPEYRON

Stabilisce una relazione differenziale tra due fasi α, β in equilibrio, in un monocomponente.

Consideriamo due punti (T, P) e $(T + dT, P + dP)$ entrambi sulla linea di equilibrio $\alpha\beta$, la condizione di equilibrio vuole che:

$$g^\alpha(T, P) = g^\beta(T, P)$$

$$g^\alpha(T + dT, P + dP) = g^\beta(T + dT, P + dP)$$

$$g(T + dT, P + dP) = g(T, P) + \left[\frac{\partial g}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial g}{\partial P} \right]_T dP$$

$$= g(T, P) - s dT + v dP$$

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dP = -s^\beta dT + v^\beta dP$$

Trattandosi di isobare / isoterme $\Delta s = \Delta h / T$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)^{\text{SAT}} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = \frac{h^\beta - h^\alpha}{T(v^\beta - v^\alpha)}$$

con $\beta = \text{vapore}$ e $\alpha = \text{Liquido}$ notiamo che P_{sat} è una funzione monotona crescente (SEMPRE).

Inoltre si ha: $v^v = \frac{zRT}{P} \gg v^L$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)^{\text{SAT}} = \frac{h^v - h^L}{T(zRT/P)}$$

$$\frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right)^{\text{SAT}} = \frac{d \ln P^{\text{SAT}}}{dT} = \frac{h^v - h^L}{TzRT^2}$$

Poniamo che $z = 1$, si ottiene:

$$\boxed{\frac{1}{P} \frac{dP}{dT}^{\text{SAT}} = \frac{\Delta h^{vL}}{RT^2}}$$

EQUAZIONE
DI CLAPEYRON

Dimostrazione C.C.

Se ci poniamo molto lontani dal punto critico, si avrà che $T_r \ll 1$, per cui $\Delta h^{LV} \cong \text{costante}$

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\text{SAT}} = \frac{\Delta h^{LV}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Se poniamo $T_1 = T_c$ e $P_1 = P_c$ si ha:

$$\ln (P_r^{\text{SAT}}) = \tilde{B} \left(1 - 1/T_r \right) \text{ (dall'equazione del viriale)}$$

$$\text{con } \tilde{B} = \Delta h^{LV} / (RT_c)$$

Considerando l'espressione del fattore $\omega = -1 - 2.3 \ln P_r^{\text{SAT}}$, per $T_r = 0.7$ si ottiene:

$$\tilde{B} = 5.4 (1 + \omega)$$

↓

$$\ln P_r^{\text{SAT}} \cong 5.4 (1 + \omega) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)$$

questa espressione è equivalente alla C.C.:

$$\ln P^{\text{SAT}}(T) = A - \frac{B}{T}$$

$$A = 5.4 (1 + \omega) - \ln P_c$$

$$B = 5.4 (1 + \omega) T_c$$

REGOLA DI MAXWELL

Come già dimostrato, l'equazione VDW si poteva riscrivere in termini ridotti:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r$$

L'equazione rappresenta una famiglia di curve isoterme nel piano P_r, v_r .

Per $T_r > 1$, le isoterme sono monotone decrescenti, in accordo con la condizione evolutiva $\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T < 0$.
Dunque ad ogni valore di P corrisponde un solo valore di v fisicamente significativo.

Per $T_r < 1$ si ha la regione bifase (instabile). La transizione di fase all'equilibrio, essendo un processo isoterma e isobaro, si rappresenta con un segmento di retta orizzontale. La pressione è la P^{sat} a quella T e si vede dalla condizione di equilibrio:

$$\begin{aligned} g^v - g^l &= \int_b^e dg|_T = 0 \longrightarrow \int_b^e v dP|_T \\ &= [vP]_b^e - \int_b^e P dv|_T = 0 \end{aligned}$$

⚠ Nella regione $[c, d]$ si ha che:

$$K_T = - \frac{1}{v} \overbrace{\frac{\partial v}{\partial P}}^{>0} \Big|_T < 0 \text{ (IMPOSSIBILE)} \longrightarrow \text{non esiste fisicamente}$$

