

L'energia libera e gli equilibri di fase

Equilibrio tra due fasi della medesima sostanza

Consideriamo due fasi, 1 e 2, in equilibrio tra loro (per esempio, liquido e vapore) di una mole di sostanza pura. Se induciamo alcune variazioni atte a modificare G_{mol} di entrambe le fasi e consentiamo, poi, che l'equilibrio si ristabilisca, occorre che le variazioni indotte siano uguali:

$$dG_{\text{mol}(1)} = dG_{\text{mol}(2)}$$

Da ciò:

$$V_{\text{mol}(1)} dP - S_{\text{mol}(1)} dT = V_{\text{mol}(2)} dP - S_{\text{mol}(2)} dT \quad \text{e} \quad (S_{\text{mol}(2)} - S_{\text{mol}(1)}) dT = (V_{\text{mol}(2)} - V_{\text{mol}(1)}) dP$$

per cui

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{mol}}}{\Delta V_{\text{mol}}} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{T \Delta V_{\text{mol}}}$$

in quanto per un passaggio di stato $\Delta S = \Delta H/T$ (cfr. testo).

Equilibrio tra fasi condensate

Quest'ultima equazione esprime l'influenza della pressione sulla temperatura alla quale avviene un passaggio di stato, appunto. Poiché per la fusione (o per la solidificazione) ΔV_{mol} è molto piccolo, anch'essa risulta modesta:

$$dP = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{\Delta V_{\text{mol}}} \frac{dT}{T}$$

Tale equazione, integrata, dà

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{\Delta V_{\text{mol}}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

e quindi

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{\Delta V_{\text{mol}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

se il rapporto $\Delta H_{\text{mol}}/\Delta V_{\text{mol}}$ può essere ritenuto costante nell'intervallo di temperatura considerato.

Per l'evaporazione (o la condensazione), invece, a ΔV_{mol} possiamo sostituire il volume molare del gas, in quanto il volume molare del liquido è molto più piccolo e, di conseguenza, trascurabile rispetto a esso. Ricordando anche la legge dei gas, abbiamo dunque:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{TV_{\text{mol}(g)}} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{T \frac{RT}{P}} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{R} \frac{P}{T^2}$$

da cui

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{RT^2} dT \quad (\text{equazione di Clausius-Clapeyron})$$

Tale equazione può essere integrata, ottenendo l'espressione

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

e risulta:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Oppure può essere rappresentata graficamente con diagrammi $\ln P$ in funzione di $1/T$. In alternativa a questi, spesso si utilizzano anche diagrammi G in funzione di T (simili a quelli di Francis: cap. 2), che consentono di visualizzare facilmente le condizioni di stabilità delle fasi.