

Potenziale Chimico e Stabilità

Come si valutano le condizioni di **P** e **T** per le quali **una fase è più stabile di un'altra?**

Abbiamo visto che :

- **all'equilibrio (a T,P costanti)** il potenziale chimico di due fasi è uguale

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

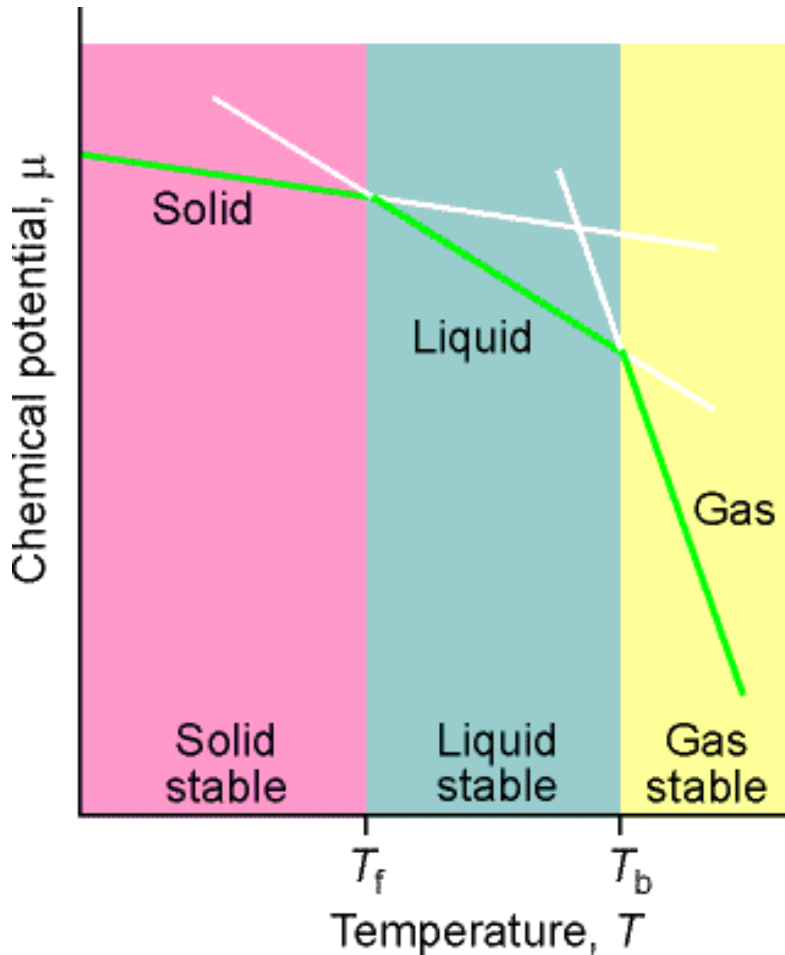
Quindi : due fasi sono all'equilibrio se il potenziale chimico delle fasi è lo stesso (in tutte le parti di ciascuna fase e tra le fasi stesse)

Osserviamo : **al variare di T e P il sistema tende spontaneamente a spostarsi valori più bassi di energia di Gibbs molare**

Quindi : ad una certa T,P è più stabile la fase con minore energia di Gibbs molare, μ

Dipendenza della stabilità delle fasi dalle condizioni

1. dipendenza di μ da T



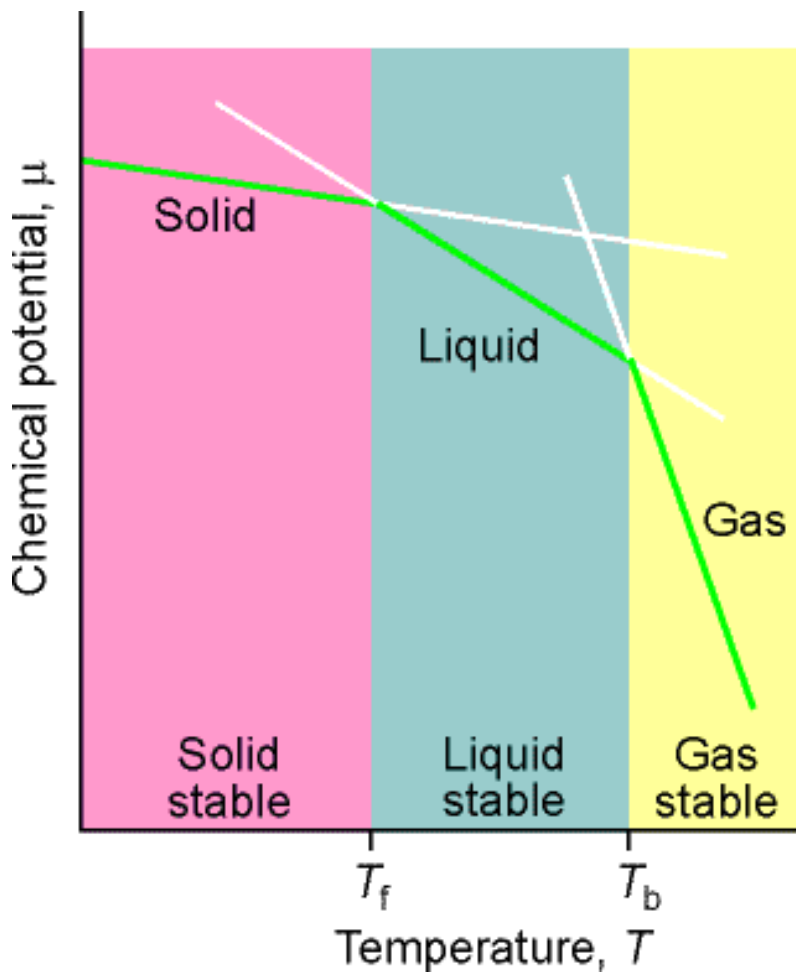
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m$$

$$S_m(G) \gg S_m(L) > S_m(S)$$

All'aumentare di T , μ del solido è maggiore di μ del liquido; a T ancora più alte μ del liquido tende a superare μ del gas

⇒ a basse T è più stabile la fase solida

⇒ ad alte T è più stabile la fase gassosa

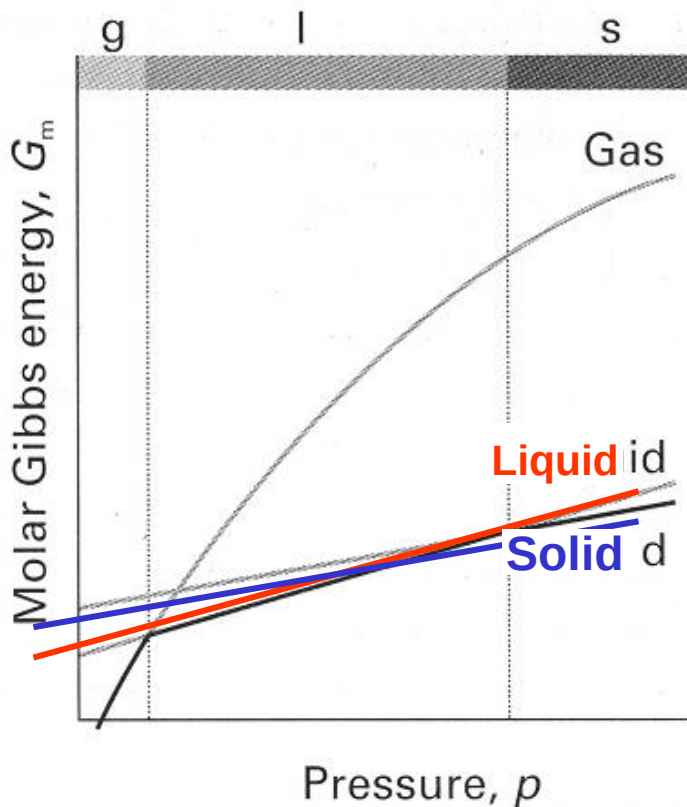


Si osserva discontinuità nella pendenza di μ vs T in corrispondenza della T di transizione di fase

T_f : temperatura alla quale, ad una certa P , la fase liquida e la fase solida hanno lo stesso potenziale (sono cioè all'equilibrio)

T_b : temperatura alla quale, ad una certa P , la fase liquida e la fase gassosa hanno lo stesso potenziale

2. dipendenza di μ da P



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m$$

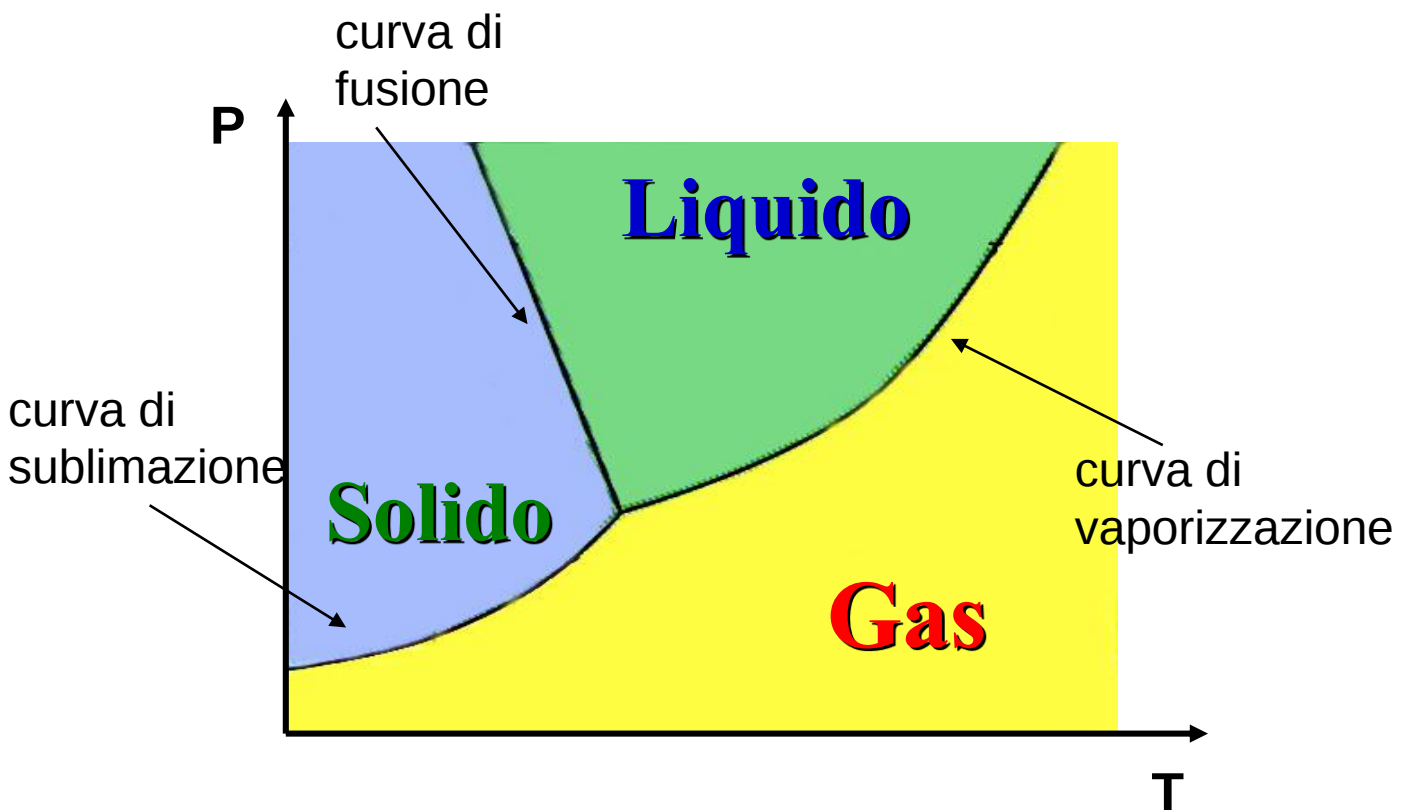
$$V_m(G) \gg V_m(L) > V_m(S)$$

A basse P μ del gas è minore;
all'aumentare di P μ del gas supera μ del liquido e del solido; a P più alte μ del liquido supera μ del solido

$\Rightarrow$ a basse P è più stabile la fase gassosa
 $\Rightarrow$ **ad alte P è più stabile la fase solida**

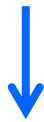
Dall'analisi dell'andamento di μ con T e P si ricava che:

- a basse T ed alte P è stabile la fase solida
- ad alte T e basse P è stabile la fase gassosa
- a valori intermedi di T e P è stabile la fase liquida



Localizzazione dei confini di fase

E' possibile stabilire l'esatta localizzazione dei confini di fase sfruttando il fatto che quando due fasi sono in equilibrio i loro potenziali chimici sono uguali

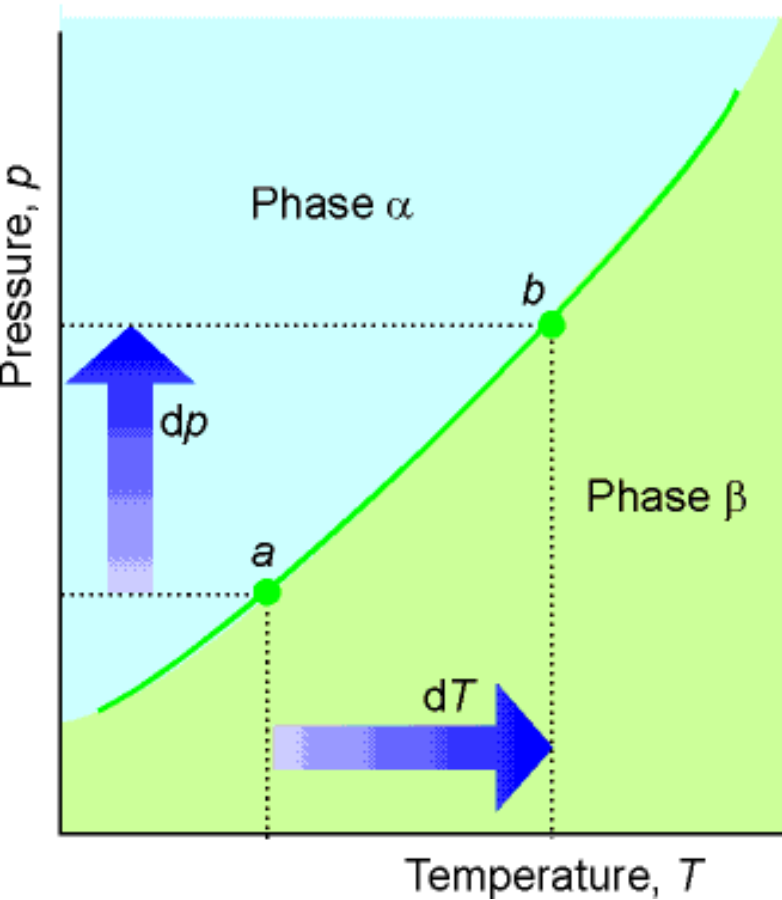


La curva di confine tra due fasi si trova a quei valori di **T e P** per i quali

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

Risolvendo questa equazione per P in funzione di T si ottiene un'equazione che descrive la curva di equilibrio tra una coppia di fasi α e β

Equazione di Clapeyron (equilibrio tra due fasi)



- all'equilibrio
 $\mu_{\alpha}(T,P) = \mu_{\beta}(T,P)$
(curva di confine)
- si consideri il **punto a** sulla curva di confine; se il sistema viene perturbato di dP e dT : i potenziali delle due fasi variano
- nel **punto b** le due fasi sono ancora all'eq

$$\mu_{\alpha} + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} + d\mu_{\beta}$$
$$\Rightarrow d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

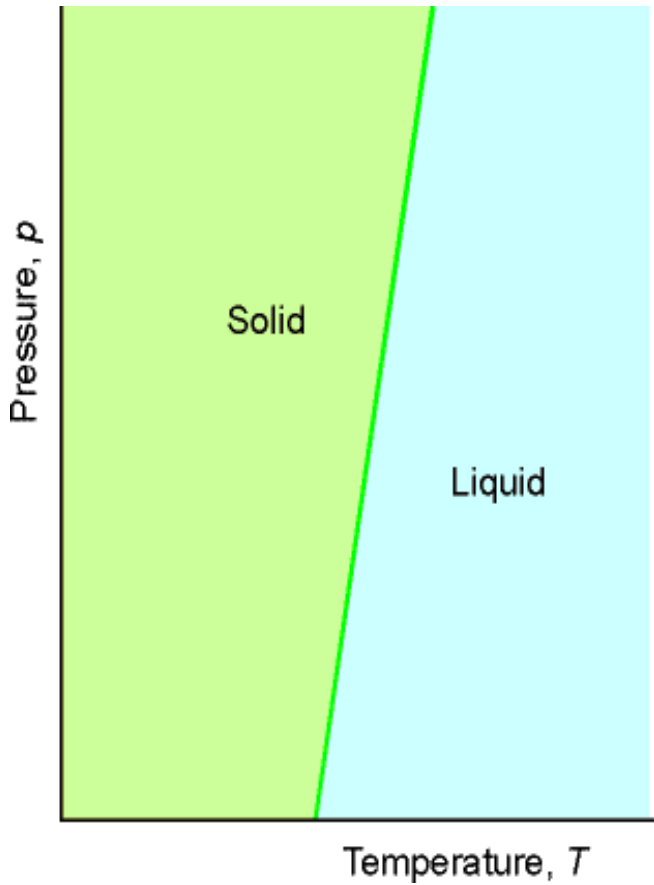
$$V_m(\alpha)dP - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dP - S_m(\beta)dT$$



$$dP/dT = \Delta S_{m, \text{trf}} / \Delta V_{m, \text{trf}}$$

**Equazione
di Clapeyron**

Equilibrio Solido-Liquido (curva di fusione)



- fusione : passaggio $S \rightarrow L$
- $dP/dT = \Delta S_{m, \text{fus}} / \Delta V_{m, \text{fus}}$
- $\Delta S_{m, \text{fus}} = \Delta H_{m, \text{fus}} / T$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m, \text{fus}}}{T \Delta V_{m, \text{fus}}}$$

equazione di Clapeyron per la fusione

La pendenza della curva dP/dT di solito è positiva ($\Delta H_{\text{fus}} > 0$, $\Delta V_{\text{fus}} > 0$)

Se consideriamo $\Delta H_{m, \text{fus}}$ e $\Delta V_{m, \text{fus}}$ costanti, integrando l'equazione di Clapeyron tra (P_i, T_i) e (P_f, T_f) :

$$P_f = P_i + \frac{\Delta H_{m, \text{fus}}}{\Delta V_{m, \text{fus}}} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

**Equazione della
curva di confine
Solido-liquido**



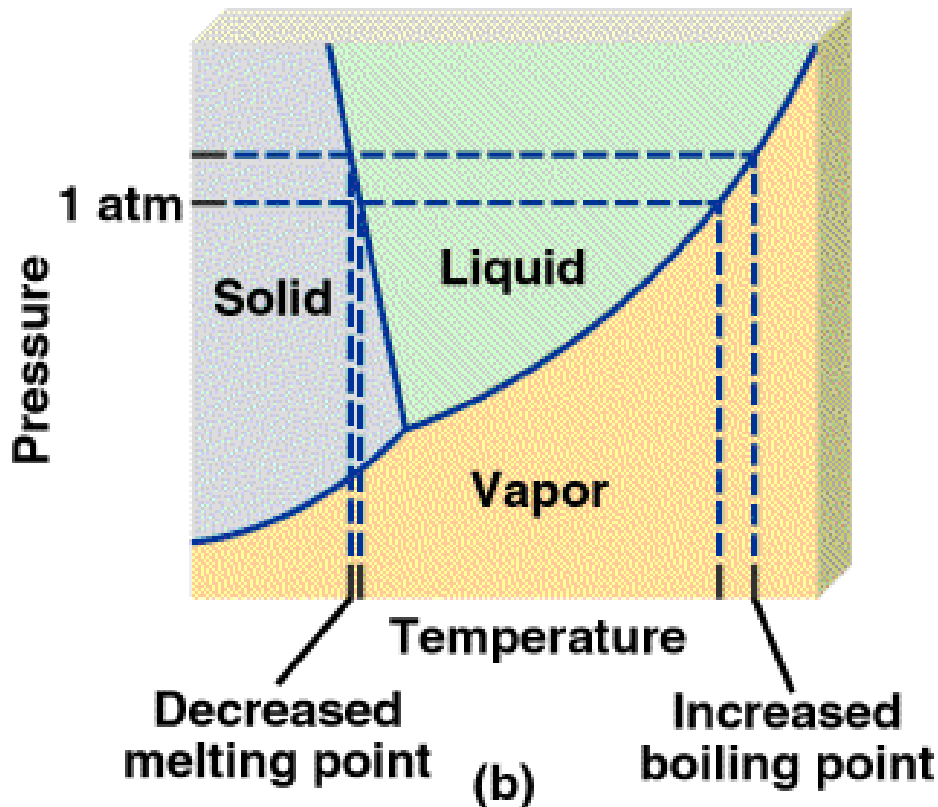
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,fus}}{T\Delta V_{m,fus}}$$

la curva S/L ha
pendenza negativa

↖

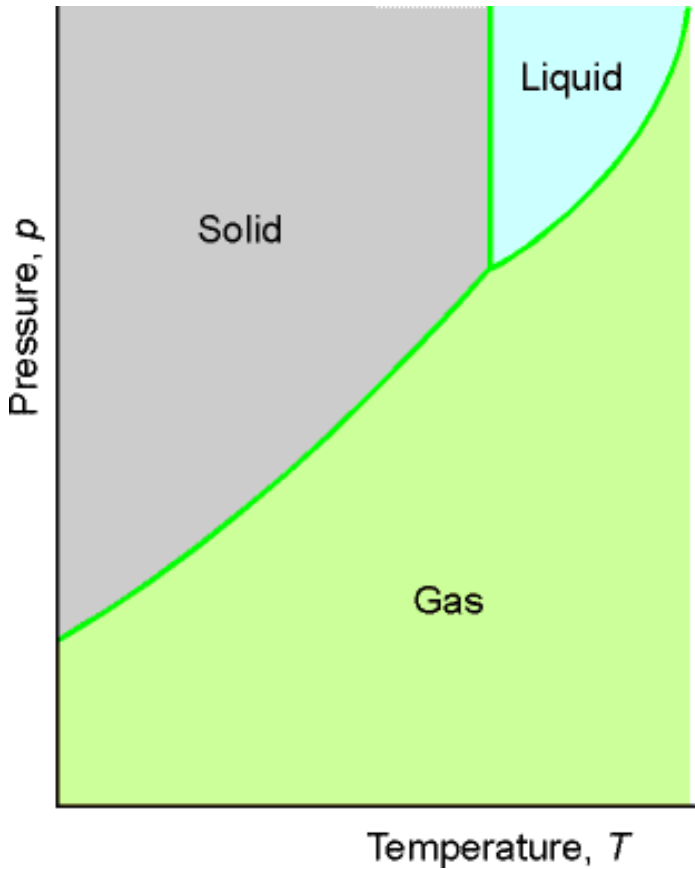
$$\Delta V_{m,fus} < 0$$

Qual è l'effetto di P sul punto di fusione di H₂O?



l'aumento di P favorisce la fusione (T_f diminuisce)

Equilibrio Liquido-Gas e Solido-Gas



Liquido $\rightarrow$ gas

$$dP/dT = \Delta H_{m,\text{vap}}/T\Delta V_{m,\text{vap}}$$

$$\Delta H_{m,\text{vap}} > 0, \Delta V_{m,\text{vap}} > 0$$

Solido $\rightarrow$ gas

$$dP/dT = \Delta H_{m,\text{sub}}/T\Delta V_{m,\text{sub}}$$

$$\Delta H_{m,\text{sub}}, \Delta V_{m,\text{vap}} > 0$$

$\Rightarrow$ curve sempre con pendenza positiva

$$V_m(g) \gg V_m(l) > V_m(s)$$

$$\Rightarrow \Delta V_{m,\text{vap}} \cong V_m(g)$$

$$\Rightarrow \Delta V_{m,\text{sub}} \cong V_m(g)$$

$$V_m(g) = RT/P$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_m}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

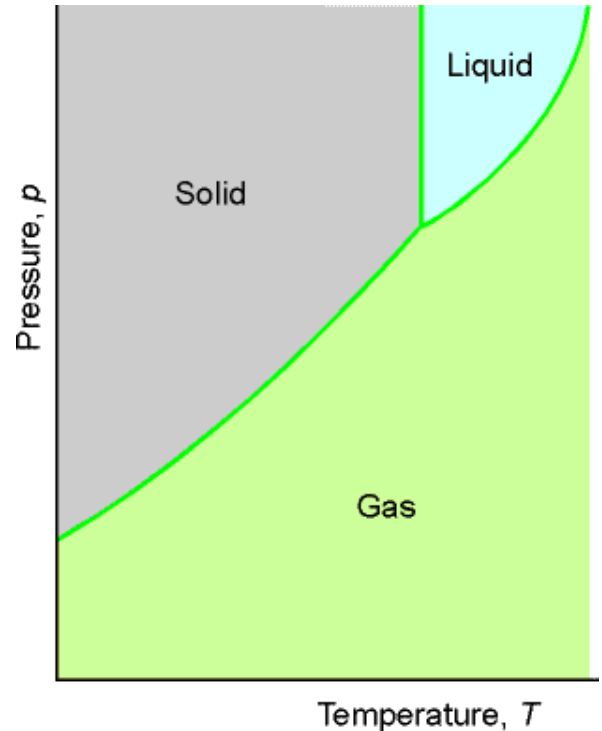
equazione di Clausius-Clapeyron

↑
curva di confine L-G e S-G

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

Integrando tra (P_i, T_i) e (P_f, T_f)

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$



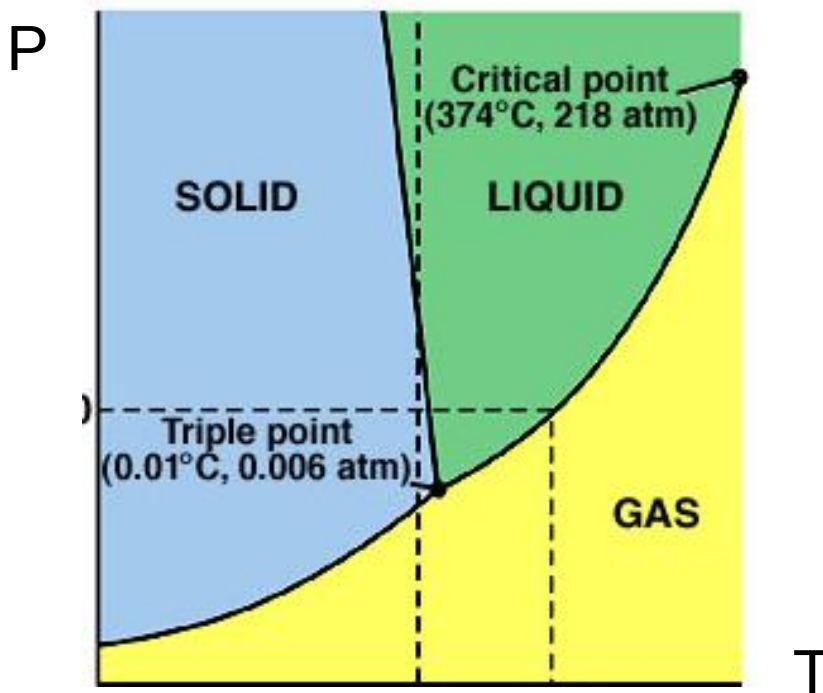
Poiché $\Delta H_{m,\text{sub}} > \Delta H_{m,\text{vap}}$ la pendenza della curva S-G è maggiore di quella L-G

Equilibrio Solido-Liquido-Vapore

Si realizza per quei **valori di T,P** per i quali

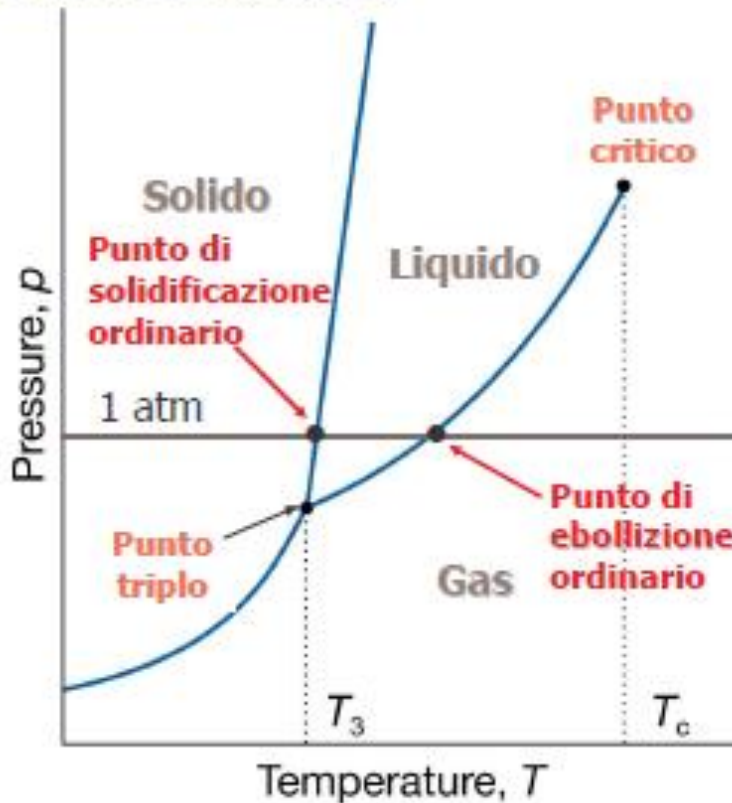
$$\mu(s) = \mu(l) = \mu(g)$$

I **valori di T,P** sono quelli del **Punto Triplo** (caratteristico per ogni sostanza;
H₂O : T=273.1 K, P=6.11 mb)



- Le linee mostrano i valori (P,T) di coesistenza di due fasi .
- Al **punto triplo** coesistono tre fasi.
- La linea L/G termina al **punto critico** (al punto critico liquido e gas sono indistinguibili)

PUNTI CARATTERISTICI

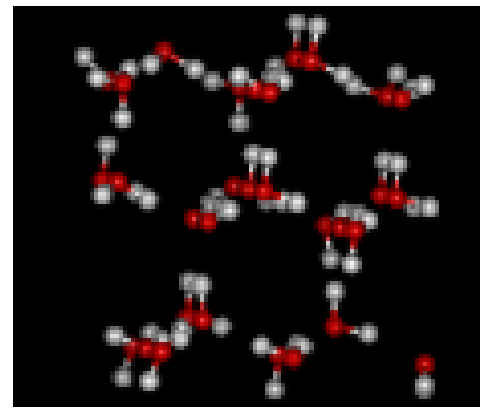
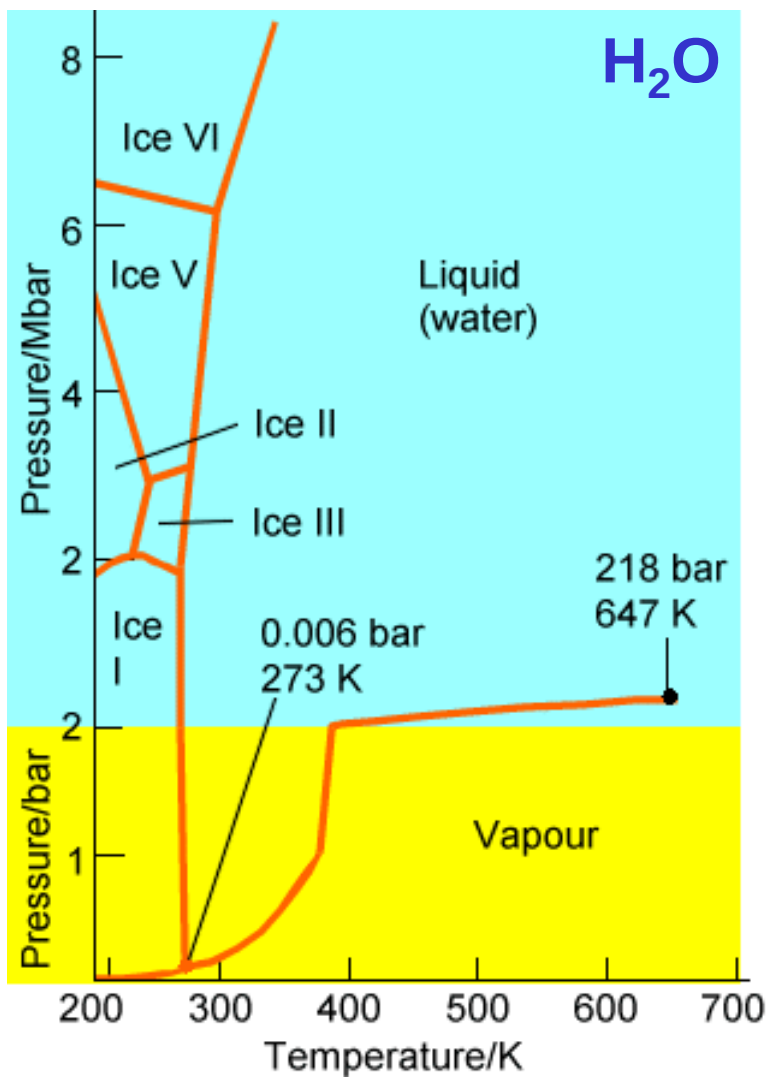


Punto triplo: punto di intersezione delle curve di confine S,L e G. Individua la più bassa P e la più bassa T alle quali può esistere la fase liquida (per H_2O $P=0.006$ atm e $T=273.15$ K)

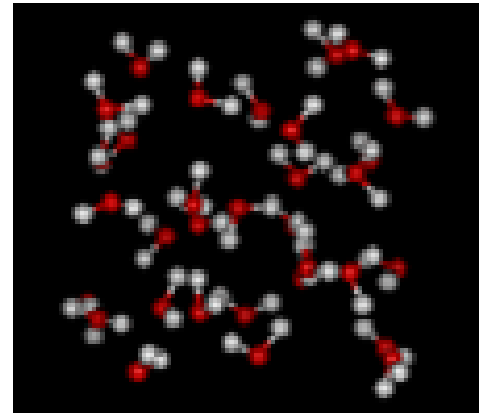
Punto critico: T alla quale scompare la superficie di separazione tra fase L e fase G per effetto del riscaldamento in un recipiente chiuso. Alla T_c e al di sopra di essa esiste un'unica fase detta *fluido supercritico*.

La curva L-V non va oltre la T_c

T_c individua la T più alta alla quale può esistere la fase liquida.

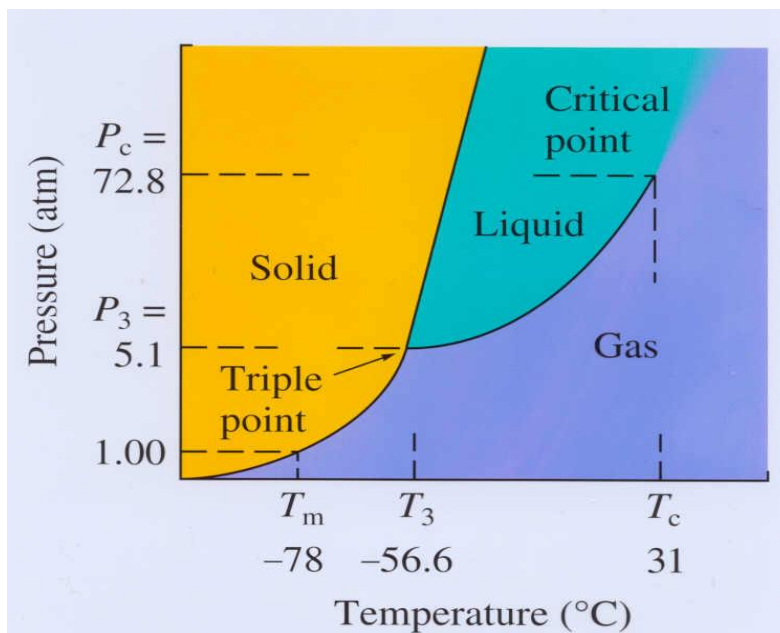


Ghiaccio



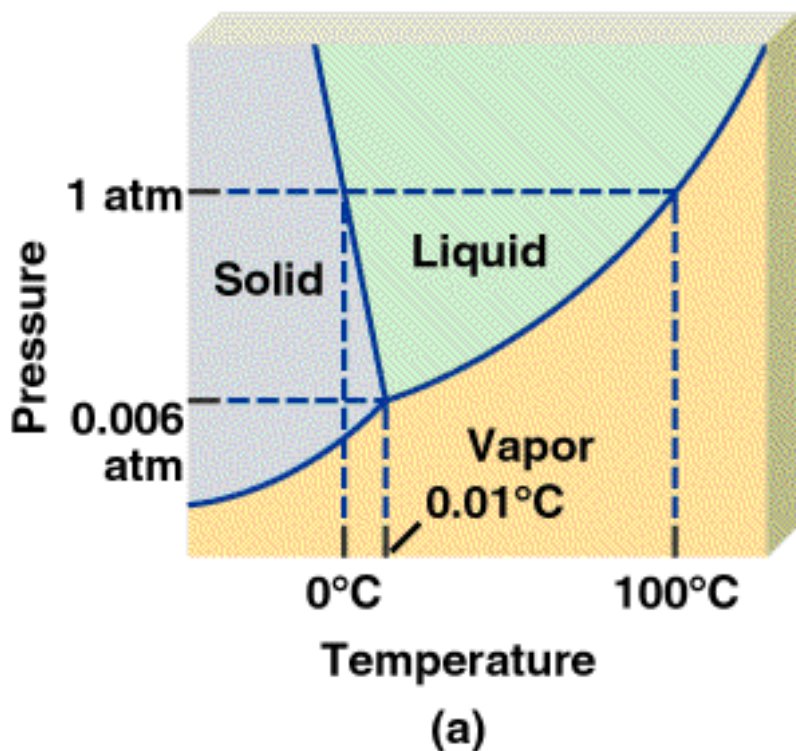
Acqua

Pendenza della linea S/L : ghiaccio meno denso dell'acqua

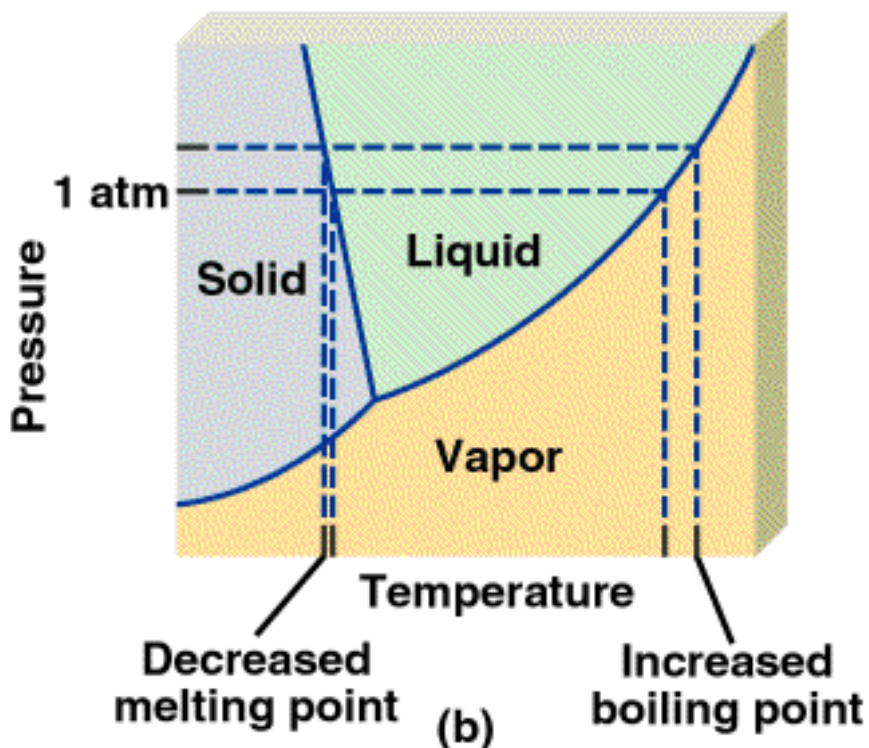


Pendenza della linea S/L : ghiaccio secco più denso di CO₂ liquida

Come variano i punti di ebollizione e fusione di H_2O variando la pressione?



Se P aumenta T_{fus} diminuisce (essendo H_2O liquida più densa del ghiaccio l'aumento di P favorisce la fusione)



Se P aumenta T_b aumenta (questo vale per tutte le sostanze)

a T costante l'energia libera di un gas ideale dipende dalla P secondo la

$$\Delta G = \int_i^f V dP = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

E' spesso conveniente esprimere non la variazione di G ma la G stessa. Bisogna allora fare riferimento ad un valore di G per uno *stato standard*

Se G_m° è l'en.libera del gas alla P di 1bar, P° , allora l'en.libera G del gas alla pressione P è

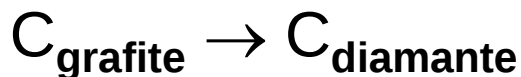
$$G(P) = \underset{\substack{\uparrow \\ G^\circ}}{G(P^\circ)} + nRT \ln \left(\frac{P}{\underset{\substack{\nearrow \\ 1\text{bar}}}{P^\circ}} \right)$$

relazione importante che lega G alla P per un gas ideale

avanzi

Esempio

Calcoliamo il $\Delta G_m(298\text{ K})$ per la trasformazione da grafite in diamante



$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ (\text{kJ/mol}) = 1.895$$

$$\Delta S_r^\circ (\text{J/mol K}) = -3.363$$

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= (1.895 - 298.15 (-3.363)) \text{J mol}^{-1} \\ &= 2.898 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Quindi **e' spontanea**
la trasformazione **diamante $\rightarrow$ grafite**