

## 5 - 10 Equazione di Clapeyron

Vediamo ora l'influenza di una variazione di temperatura sulla pressione dell'equilibrio liquido-vapore.

Lo studio di questo fenomeno porterà ad un risultato (l'equazione di Clapeyron) di validità generale per ogni tipo di equilibrio fra fasi diverse della stessa specie chimica, che sarà spesso richiamato nel seguito.

Si consideri un recipiente contenente un liquido in equilibrio col suo vapore, alla temperatura  $T$  e alla pressione  $P$ : poiché un sistema termodinamico costituito da una sola specie chimica è definito in ogni suo stato dalle due variabili intensive pressione e temperatura, per l'equilibrio liquido-vapore considerato, per il quale è  $P_l = P_v$ ,  $T_l = T_v$  è anche  $\bar{G}_l = \bar{G}_v$  <sup>(12)</sup>.

Se ora si operano variazioni infinitesime della pressione e della tempera-

un sottilissimo capillare) il valore della tensione di vapore diventa minore, ed il vapore tende a condensare a liquido su tale superficie (*condensazione capillare*). Qualitativamente questi comportamenti si spiegano col fatto che in una superficie convessa o concava le interazioni fra le molecole che la costituiscono sono rispettivamente minori o maggiori che in una

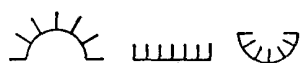


Fig. a

superficie piana, a causa dell'allontanamento o avvicinamento delle molecole (mostrato schematicamente in fig. a). Il fatto che la pressione di vapore delle goccioline sia, a parità di temperatura, maggiore della pressione di vapore dovuta ad una superficie liquida poco curva, ostacola la condensazione del vapore che inizialmente avviene appunto mediante formazione di minuscole goccioline. La condensazione di un vapor saturo, ad es. di vapor d'acqua, è favorita dalla presenza di particelle estranee (ad es. pulviscolo atmosferico) che fissano alla loro superficie, mediante legami di van der Waals, molecole d'acqua (polari), creando centri di condensazione su cui si depositano poi altre molecole di acqua, dando luogo a gocce macroscopiche, che successivamente coalescono. Questo tipo di condensazione prende il nome di *nucleazione* e consente, ad es., di provocare artificialmente la pioggia « seminando » nelle nubi opportuni microcristalli che fungono da centri di condensazione.

<sup>(12)</sup> Nel passaggio liquido  $\rightarrow$  vapore, le particelle si allontanano vincendo le forze che le tenevano unite nel liquido, e da ciò consegue un aumento di entalpia dovuto essenzialmente all'aumento di energia potenziale, e un aumento di entropia dovuto al fatto che il vapore è più *disordinato* [3-12] del liquido.

Il fatto che, in condizioni di equilibrio, nel passaggio liquido  $\rightarrow$  vapore, il valore dell'energia libera molare non cambi ( $\Delta G = G_v - G_l = 0$ ) comporta (ricordando la relazione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) la esatta compensazione delle predette variazioni del fattore energetico e del fattore entropico ( $\Delta H = T\Delta S$ ).

tura, il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio, infinitamente vicino al precedente, per il quale è  $\bar{G}_1 + d\bar{G}_1 = \bar{G}_v + d\bar{G}_v$ , e quindi anche

$$d\bar{G}_v = d\bar{G}_1 \quad (1)$$

Ricordando che  $G = H - TS$  [3-13] e che per definizione di entalpia [3-4] è  $H = U + PV$ , possiamo scrivere

$$G = U + PV - TS$$

da cui, per una variazione infinitesima di  $G$ , si ha:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2)$$

Se il processo è reversibile, e se l'unico lavoro che esso può compiere è del tipo  $P, V$ , per il 1° principio della termodinamica è  $dU = dQ_{\text{rev}} - dL_{\text{rev}} = TdS - PdV$  <sup>(13)</sup> (a  $T$  e  $P$  costanti), e quindi  $dU - TdS + PdV = 0$ . Di conseguenza la (2) può scriversi

$$dG = VdP - SdT$$

che applicata alla (1) dà, con ovvio simbolismo (ricordando che la lineatura indica che ci si riferisce ad una mole),

$$\bar{V}_v dP - \bar{S}_v dT = \bar{V}_l dP - \bar{S}_l dT$$

Cioè, per il passaggio liquido  $\rightarrow$  vapore, è

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_v - \bar{S}_l}{\bar{V}_v - \bar{V}_l} \quad (3)$$

La differenza di entropia  $S_v - S_l$  è misurabile (nota 36 di [3-9]) facendo evaporare reversibilmente alla temperatura  $T$  una mole di liquido, e misurando

---

(13) Si ricordi [3-9] che è  $dQ_{\text{rev}} = TdS$  e che [3-3]  $dL_{\text{rev}} = PdV$ .

la quantità di calore a ciò necessaria; questa, per definizione di entalpia<sup>(14)</sup>, è una *entalpia di evaporazione*  $\Delta H_{ev}$  e quindi  $\bar{S}_v - \bar{S}_l = \frac{\Delta H_{ev}}{T}$ ; la (3) allora può scriversi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{T(\bar{V}_v - \bar{V}_l)} \quad (4)$$

Ponendo in luogo della entalpia di evaporazione l'entalpia ( $\Delta H$ ) del generico passaggio di stato (ad es. di fusione), e in luogo di  $\bar{V}_v - \bar{V}_l$  la differenza ( $\Delta \bar{V}$ ) fra i volumi molari dei due stati di aggregazione fra cui avviene il passaggio di stato stesso (ad es.  $\bar{V}_{liquido} - \bar{V}_{solido}$ ), la (4) può scriversi

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}} \quad (4')$$

Questa equazione, stabilita da B. Clapeyron (1834), è valida per ogni passaggio di stato o di fase di un sistema ad un componente.

Alcune lecite approssimazioni e limitazioni consentono di scrivere la (4) in modo più conveniente per essere applicata all'equilibrio liquido/vapore:

1) si ammette che il volume  $\bar{V}_l$  sia trascurabile rispetto a  $\bar{V}_v$ <sup>(15)</sup>:  
cioè  $\bar{V}_v - \bar{V}_l \cong \bar{V}_v$ ;

2) si applica al vapore l'equazione di stato del gas ideale, e si ottiene  
 $\bar{V}_v = \frac{RT}{P}$  ;

3) si ammette che  $\Delta H_{ev}$  si mantenga praticamente costante nel campo di temperatura che si considera.

In base alle approssimazioni 1), 2), 3), la (4) può scriversi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{ev}}{RT^2}$$

<sup>(14)</sup> Si ricordi [3-4] che  $\Delta H = Q_p$ , e che nella evaporazione di un liquido a temperatura costante la pressione di vapore si mantiene costante.

<sup>(15)</sup> Ad es. a 100 °C e 760 mm una mole di acqua (18 g) occupa un volume di ~18 ml se liquida, e di ~30700 ml se allo stato di vapore.