

Equilibri di fase

1. Definizione del concetto di **Fase**

2. Definizione del concetto di **Numero di Componenti Indipendenti**

3. Definizione del concetto di **Gradi di Libertà (Varianza)**

4. Condizioni generali dell'equilibrio chimico in un sistema a più fasi

5. Regola delle fasi

Fase

Per fase si intende una qualsiasi porzione di un sistema che risulti chimicamente e fisicamente omogenea in ogni suo punto. Il numero di fasi in un sistema si indica con \mathcal{P} (intero).

Gas: per una miscela di n gas

$$\mathcal{P} = 1$$

Liquidi: per una miscela di n liquidi

$\mathcal{P} = 1$ liquidi completamente miscibili

$1 < \mathcal{P} \leq n$ liquidi parzialmente miscibili

Solidi: per una miscela di n solidi

$$\mathcal{P} = n$$

$1 < \mathcal{P} \leq n$ solidi parzialmente miscibili (soluzioni solide)

Numero dei componenti indipendenti

Per numero dei componenti indipendenti si intende il **numero minimo** di specie chimiche necessario per descrivere la composizione di ogni fase del sistema. Il numero dei componenti indipendenti si indica con **C** (intero).

Sistema saccarosio - acqua

specie chimiche: H_2O , H^+ , OH^- , saccarosio



numero dei componenti indipendenti: **2 (acqua, saccarosio)**

Sistema acido acetico - acqua

specie chimiche: H_2O , H^+ , OH^- , CH_3COOH , CH_3COO^-



numero dei componenti indipendenti: **2 (acqua, acido acetico)**
(acqua, ione acetato)

Sistema acqua(g), idrogeno(g), ossigeno(g)

specie chimiche: H_2O , H_2 , O_2 ,

Basse temperature

numero dei componenti indipendenti: 3

Alte Temperature



numero dei componenti indipendenti: 2

Gradi di libertà

Il numero di gradi di libertà o **varianza** si indica con Φ (intero) e può essere definito in vari modi.

1. Φ è il numero minimo di variabili intensive che bisogna definire per fissare i valori delle restanti variabili intensive.
2. Φ è il numero di variabili intensive che possono essere variate indipendentemente senza modificare il numero di fasi nel sistema.
3. Φ è il numero delle variabili intensive totali meno il numero delle variabili intensive legate da relazioni di equilibrio tra le fasi.

Equilibrio tra fasi

6

In un sistema **omogeneo aperto** la variazione dell'energia libera di Gibbs è data da:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

In un sistema **eterogeneo chiuso** costituito da **due o più fasi**, che si comportino ognuna come un **sistema omogeneo aperto**, la variazione dell'energia libera di Gibbs è data da una relazione identica alla precedente. A temperatura e pressione costanti le condizioni di equilibrio di tale sistema sono quindi:

$$\sum_i \mu_i \cdot dn_i = 0$$

Se si considerano due fasi α e β , affinché il passaggio di dn_1 moli da una fase all'altra non modifichi le condizioni di equilibrio

$$-\mu_1(\alpha) \cdot dn_i + \mu_1(\beta) \cdot dn_i = 0$$

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta)$$

Per i C componenti indipendenti del sistema si avrà:

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta)$$

$$\mu_2(\alpha) = \mu_2(\beta)$$

.....

$$\mu_C(\alpha) = \mu_C(\beta)$$

Se le fasi sono tre α , β , e γ si ha:

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta) = \mu_1(\gamma)$$

$$\mu_2(\alpha) = \mu_2(\beta) = \mu_2(\gamma)$$

.....

$$\mu_C(\alpha) = \mu_C(\beta) = \mu_C(\gamma)$$

In generale per \mathcal{P} fasi si avranno $(\mathcal{P}-1)$ equazioni indipendenti per ogni componente, e quindi, per i C componenti se ne avranno:

$$C \cdot (\mathcal{P} - 1)$$

Regola delle fasi

8

Consideriamo un sistema costituito da \mathcal{P} fasi ed \mathcal{C} componenti. Per definire il sistema sono necessari per ogni singola fase $(\mathcal{C}-1)$ parametri di concentrazione. Il numero di parametri totali di concentrazione è quindi:

$$\mathcal{P} \cdot (\mathcal{C} - 1)$$

In più bisogna considerare la temperatura, T , e la pressione, \mathcal{P} .

Il numero di parametri fissati dalle condizioni di equilibrio tra le fasi sono:

$$\mathcal{C} \cdot (\mathcal{P} - 1)$$

e quindi si ottiene per la **varianza** la seguente espressione:

$$\Phi = \mathcal{P} \cdot (\mathcal{C} - 1) + 2 - \mathcal{C} \cdot (\mathcal{P} - 1)$$

$$\Phi = \mathcal{C} - \mathcal{P} + 2$$

Legge di Raoult

11

Per un sistema liquido a due componenti, **1** e **2**, le condizioni di equilibrio tra la fase liquida (**L**) e la fase vapore (**V**)

$$f_i^V = f_i^L$$

Ipotesi I: $f_i^V = y_i \cdot f_{i,puro}^V$ vapore ideale

Ipotesi II: $f_i^L = x_i \cdot f_{i,puro}^L$ soluzione ideale

$$y_i \cdot f_{i,puro}^V = x_i \cdot f_{i,puro}^L$$

Ipotesi III: $f_{i,puro}^V = P$ gas ideale

Ipotesi IV: $f_{i,puro}^L = P_i^{sat}$ scarso effetto della pressione sulla fugacità delle fasi condensate

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat} = x_i \cdot P_i^0$$

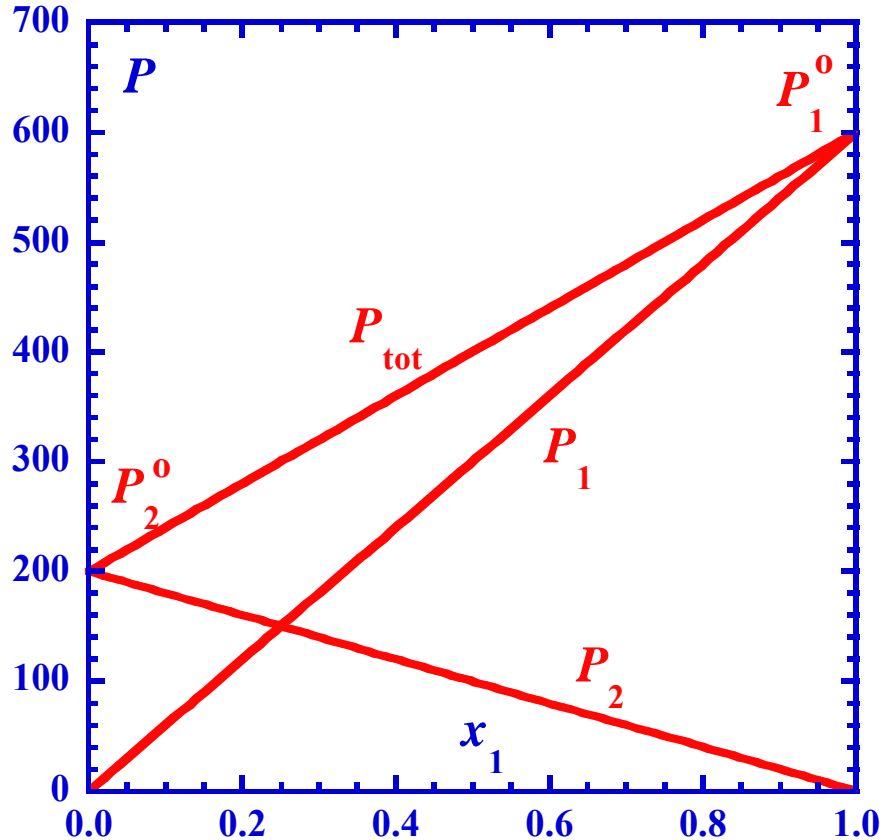
$$P_i = x_i \cdot P_i^0$$

Legge di Raoult

Equilibrio liquido-vapore

12

Grafico pressione - composizione: soluzione ideale



$$P_1 = x_1 \cdot P_1^0$$

$$P_2 = x_2 \cdot P_2^0 = (1 - x_1) \cdot P_2^0$$

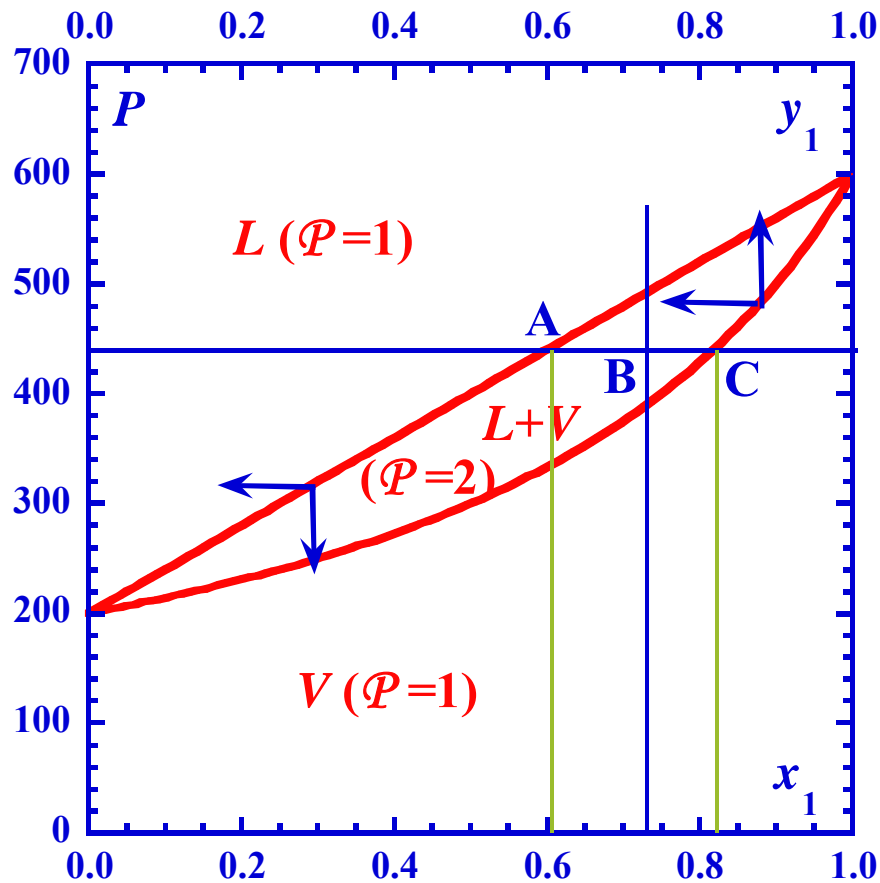
$$P = P_1 + P_2$$

$$P = x_1 \cdot P_1^0 + (1 - x_1) \cdot P_2^0$$

$$P = P_2^0 + x_1 \cdot (P_1^0 - P_2^0)$$

Equilibrio liquido-vapore

Grafico pressione - composizione: soluzione ideale



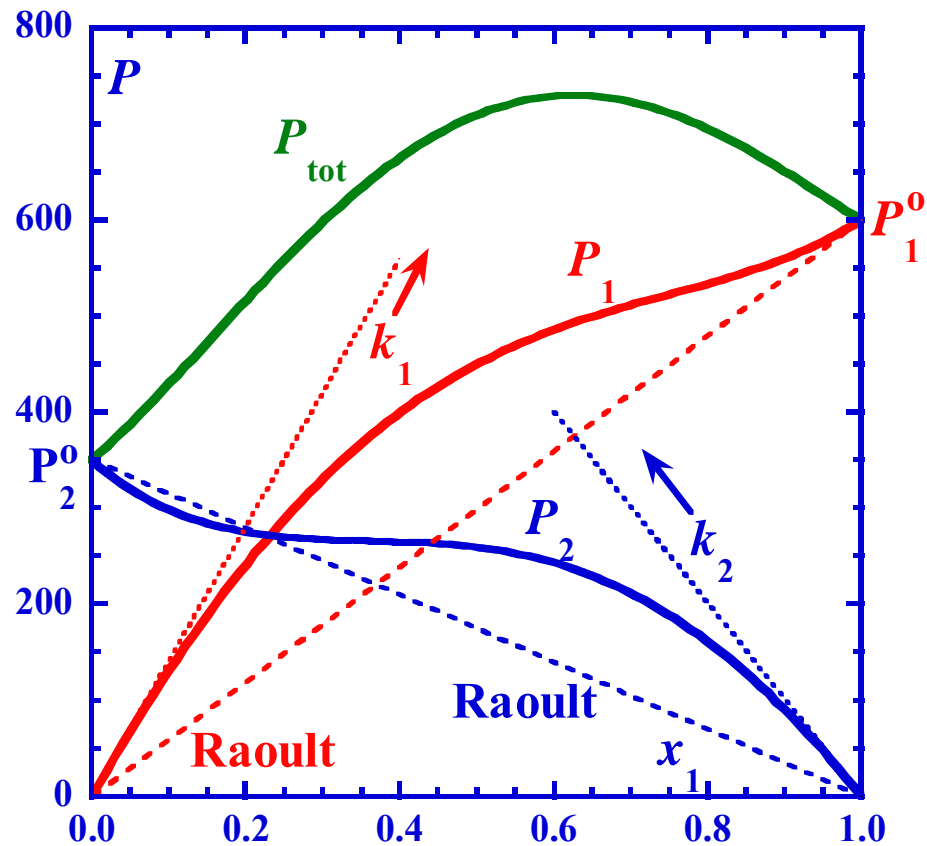
$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_2^0} + \left(\frac{1}{P_1^0} - \frac{1}{P_2^0} \right) y_1$$

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2} \quad \text{se } P_1^0 > P_2^0$$

$$\frac{y_1}{y_2} > \frac{x_1}{x_2} \quad \Rightarrow y_1 > x_1$$

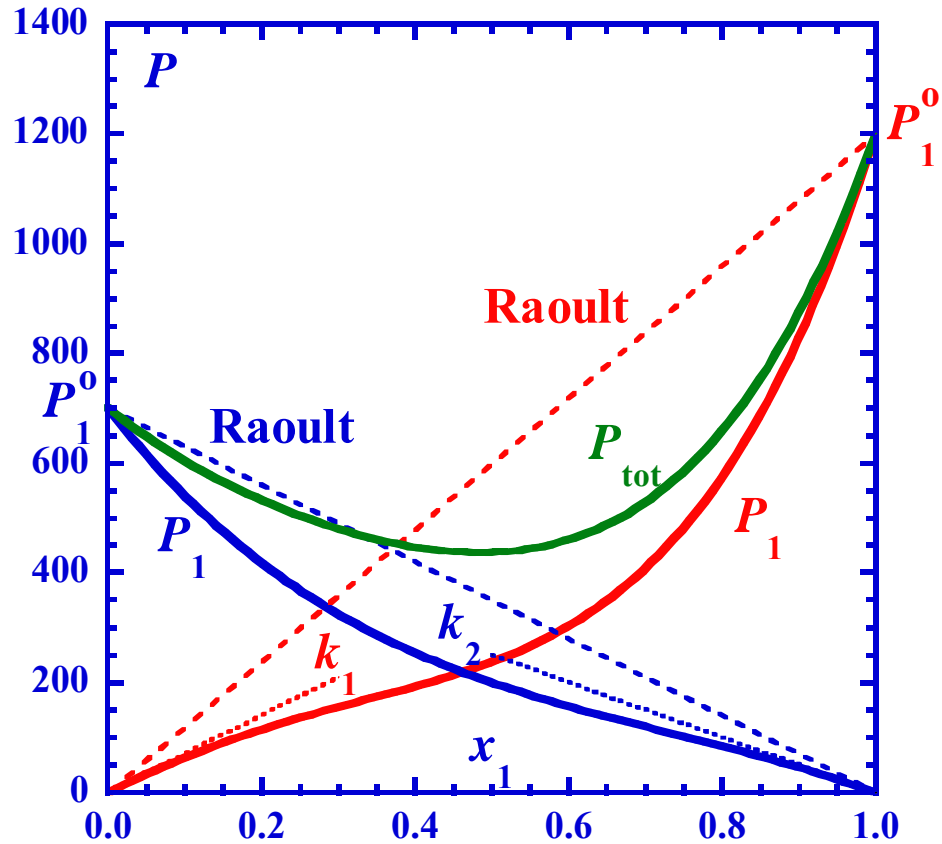
Equilibrio liquido-vapore

Grafico pressione - composizione: soluzione non ideale



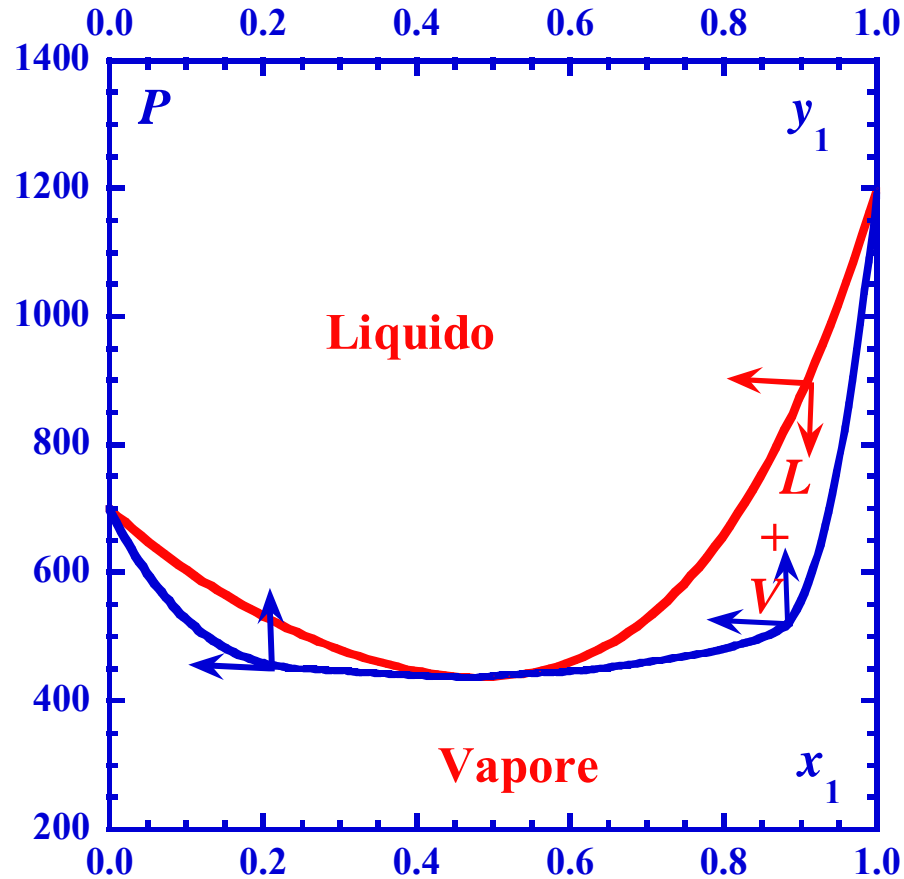
Equilibrio liquido-vapore

Grafico pressione - composizione: soluzione non ideale



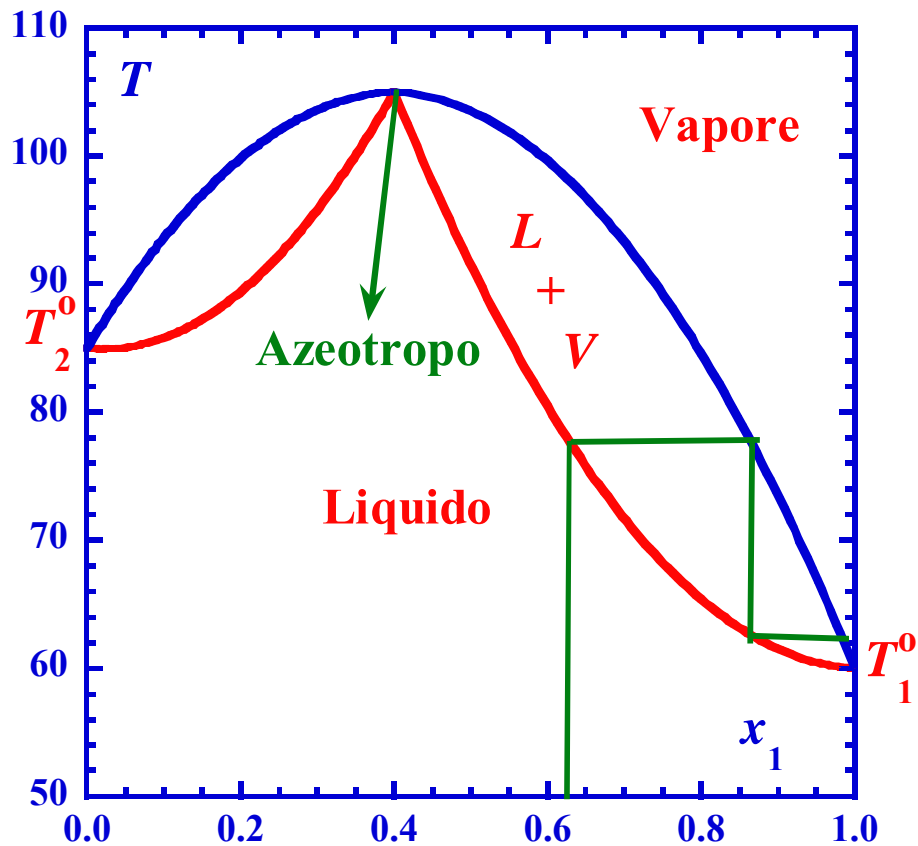
Equilibrio liquido-vapore

Grafico pressione - composizione: soluzione non ideale



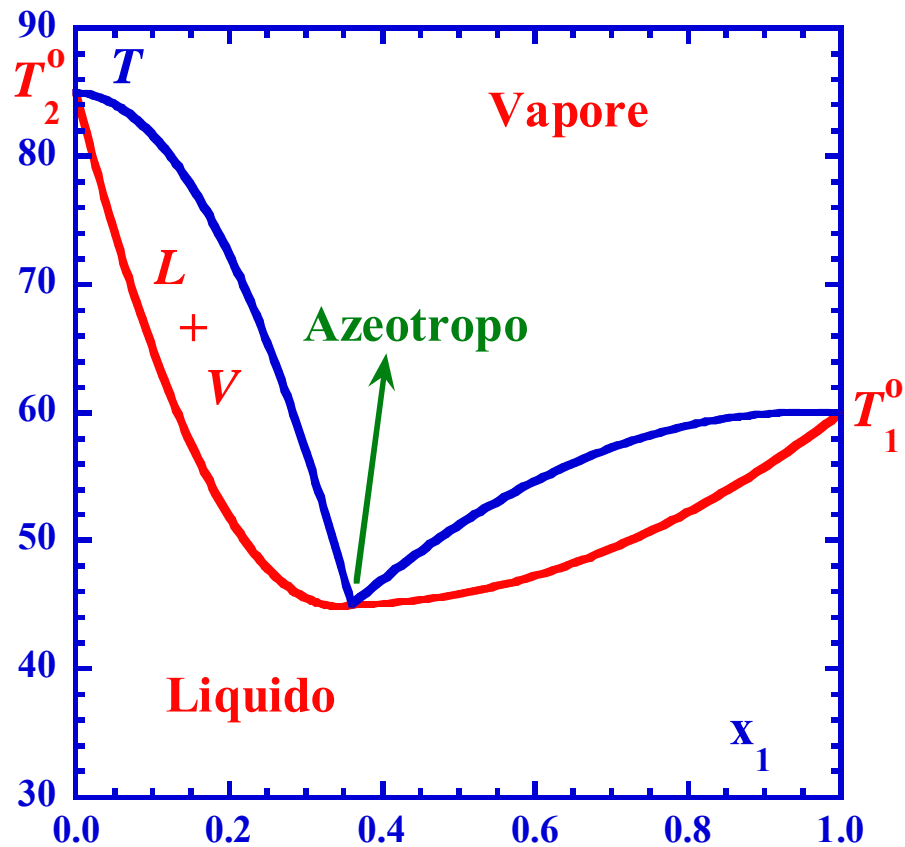
Equilibrio liquido-vapore

Grafico temperatura- composizione: soluzione non ideale



Equilibrio liquido-vapore

Grafico temperatura- composizione: soluzione non ideale



Sistemi ideali. Energia libera di mescolamento:

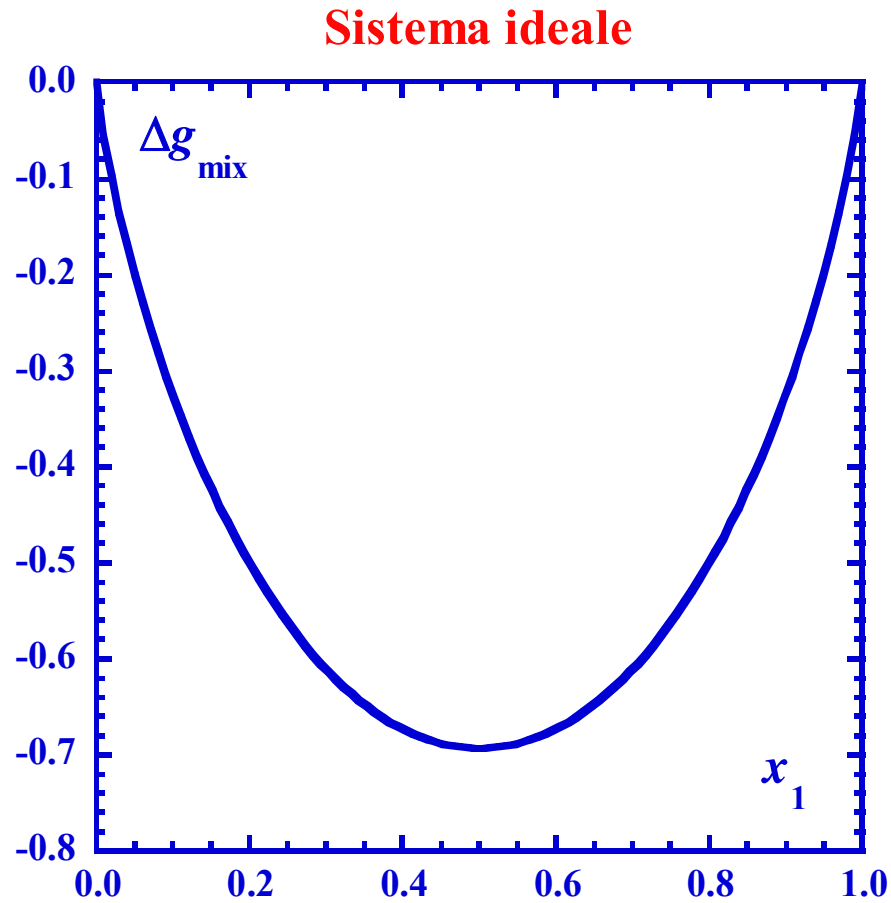
$$\Delta g_{mix} = RT (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2)$$

$$\frac{\partial \Delta g_{mix}}{\partial x_1} = RT [x_1 \cdot \ln x_1 + (1 - x_1) \cdot \ln (1 - x_1)]$$

$$\frac{\partial \Delta g_{mix}}{\partial x_1} = RT [\ln x_1 - \ln (1 - x_1)]$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta g_{mix}}{\partial x_1} \right) = +\infty$$

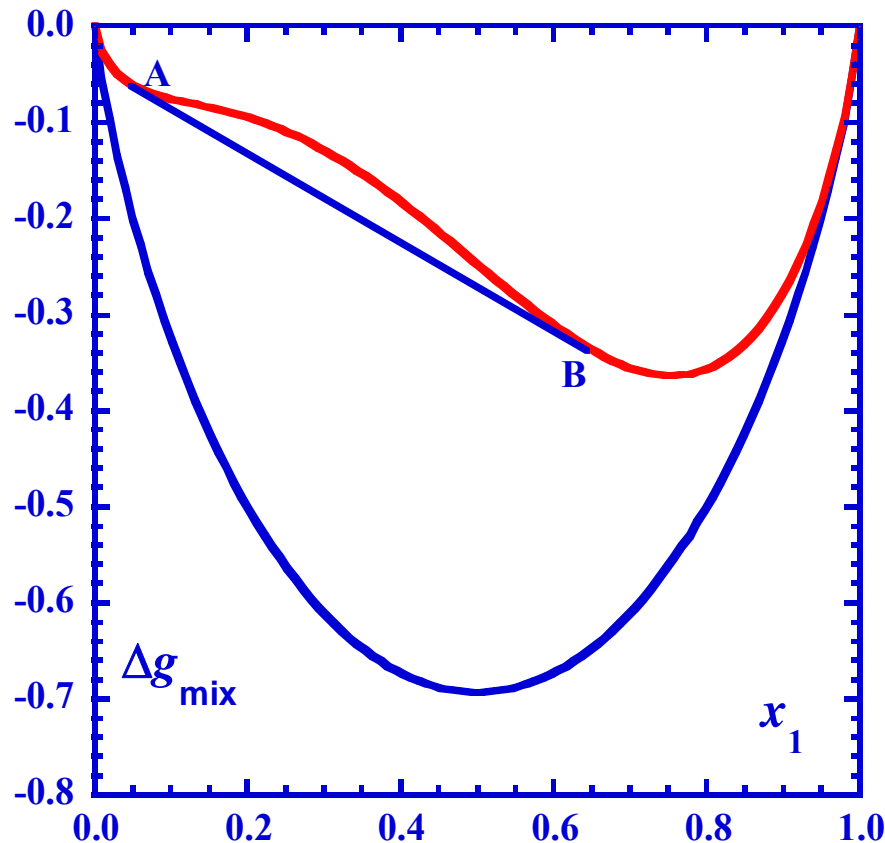
Sistemi ideali.



Energia libera di mescolamento:

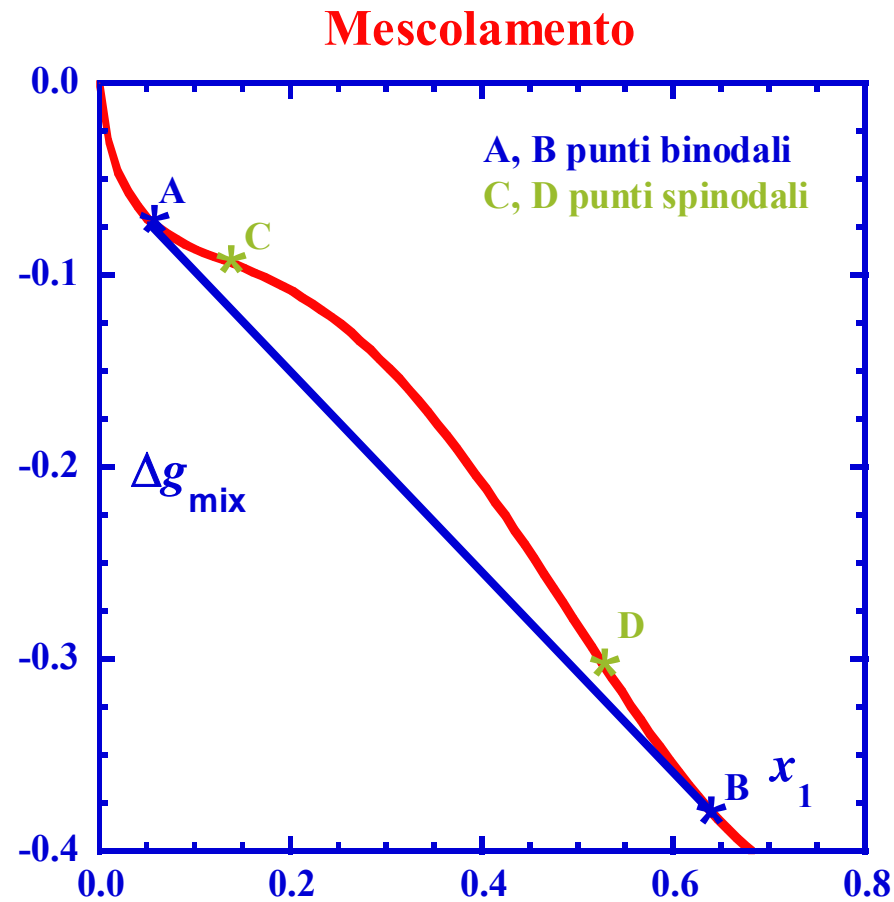
$$\Delta g_{mix} = RT (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2) + w \cdot x_1 \cdot x_2^\alpha$$

Mescolamento

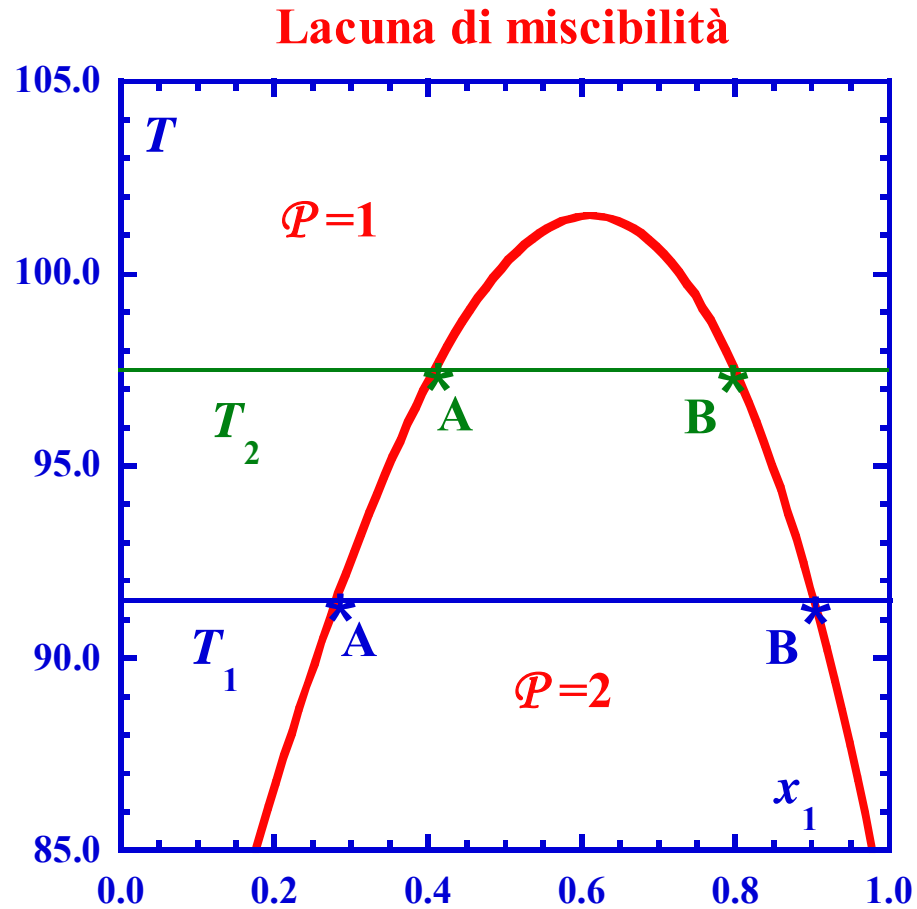


Tra i punti **A** e **B** esiste una lacuna di miscibilità.

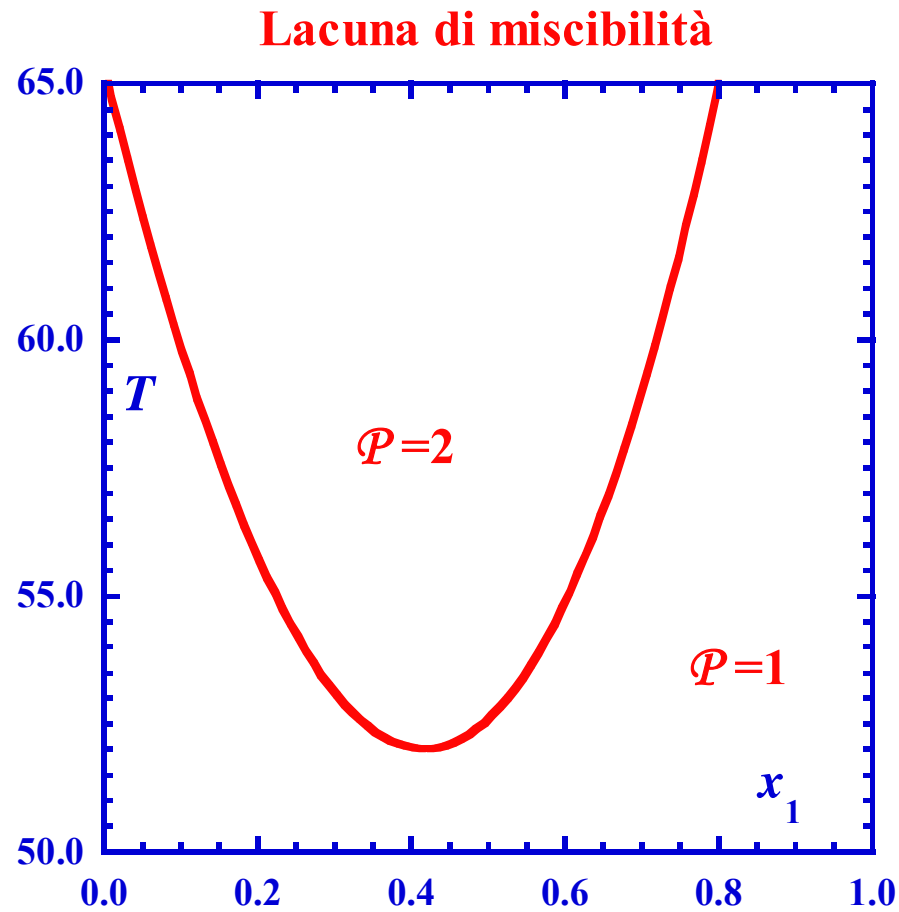
Energia libera di mescolamento:



Lacuna di miscibilità con Temperatura critica superiore

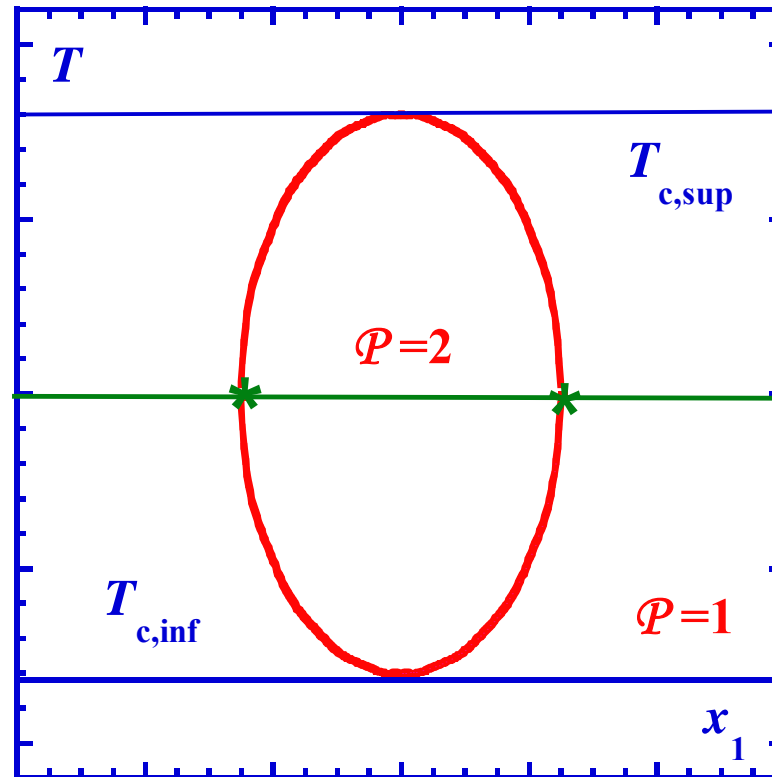


Lacuna di miscibilità con Temperatura critica inferiore

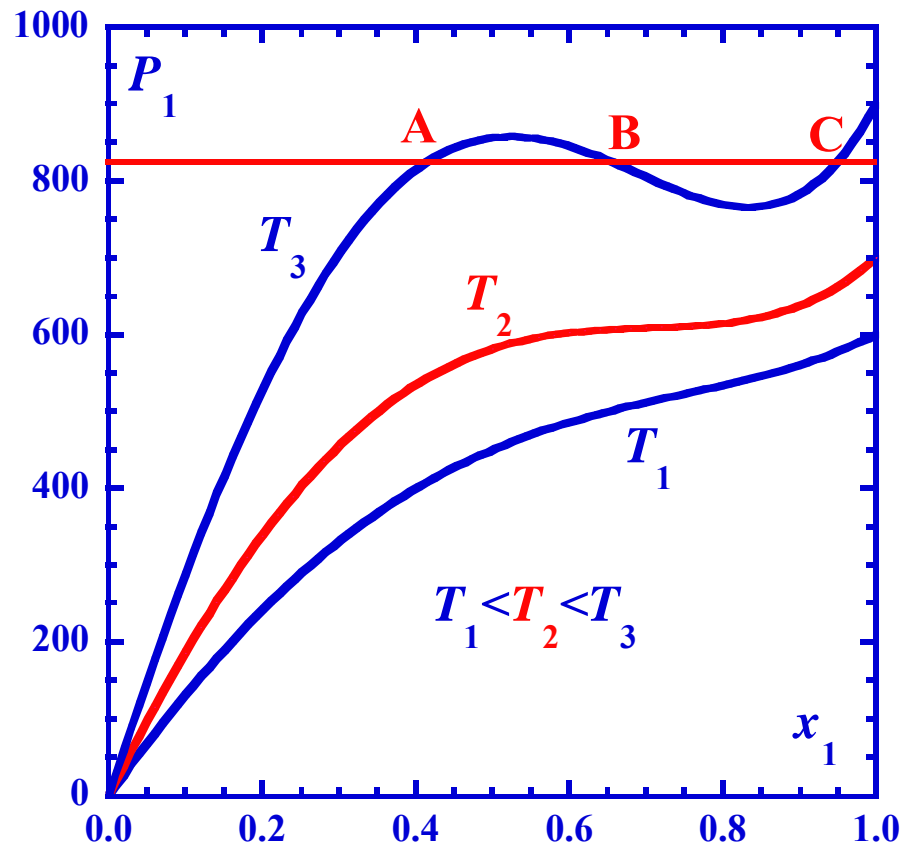


Lacuna di miscibilità con Temperatura critica inferiore e superiore

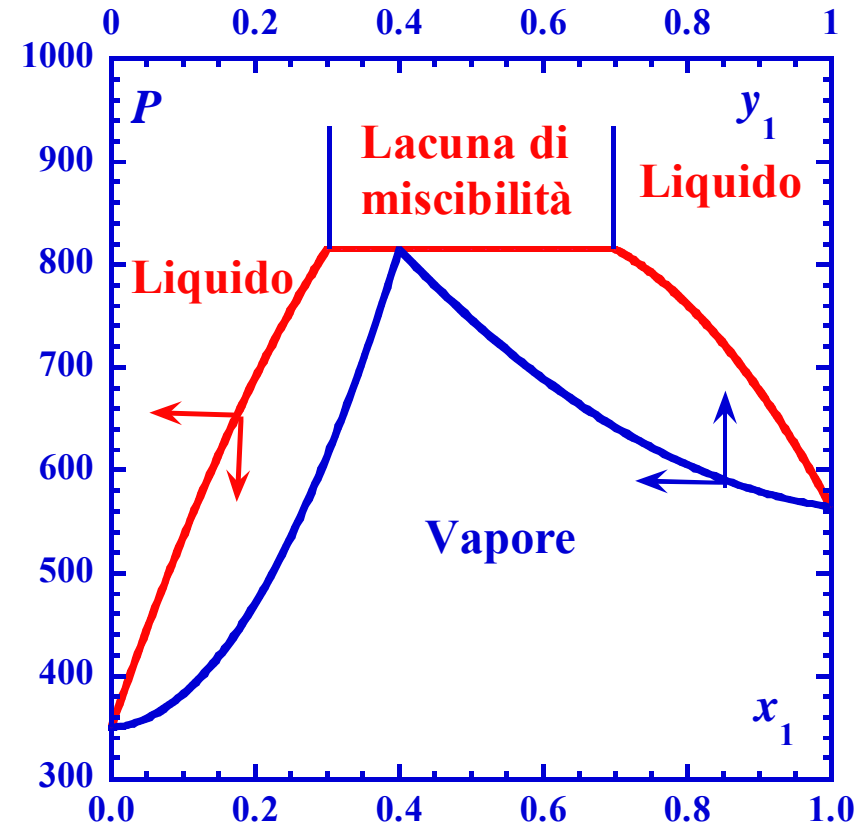
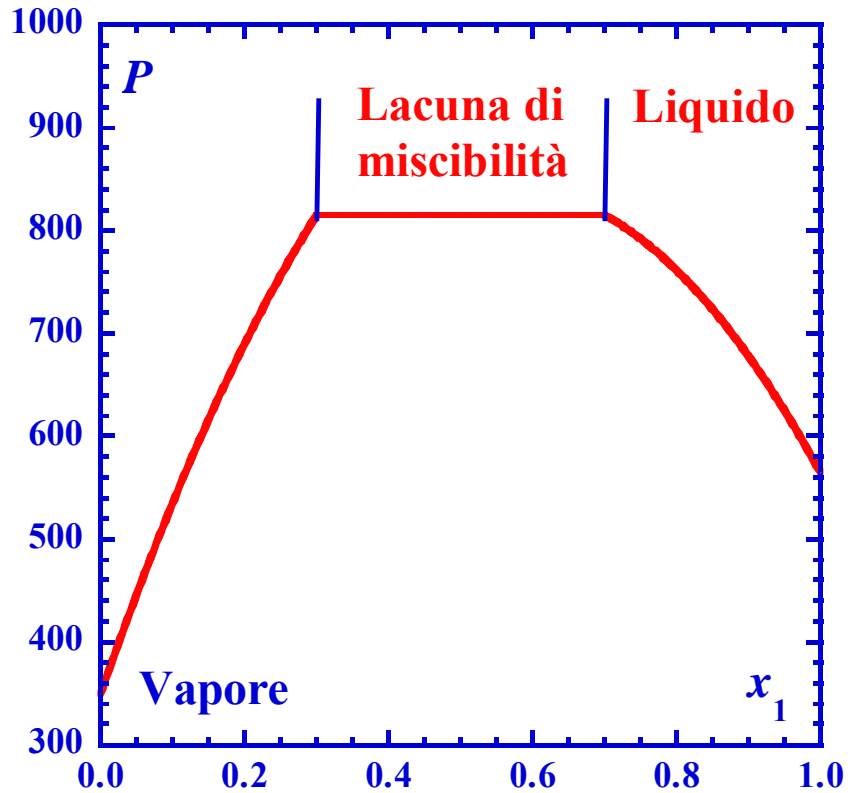
Lacuna di miscibilità



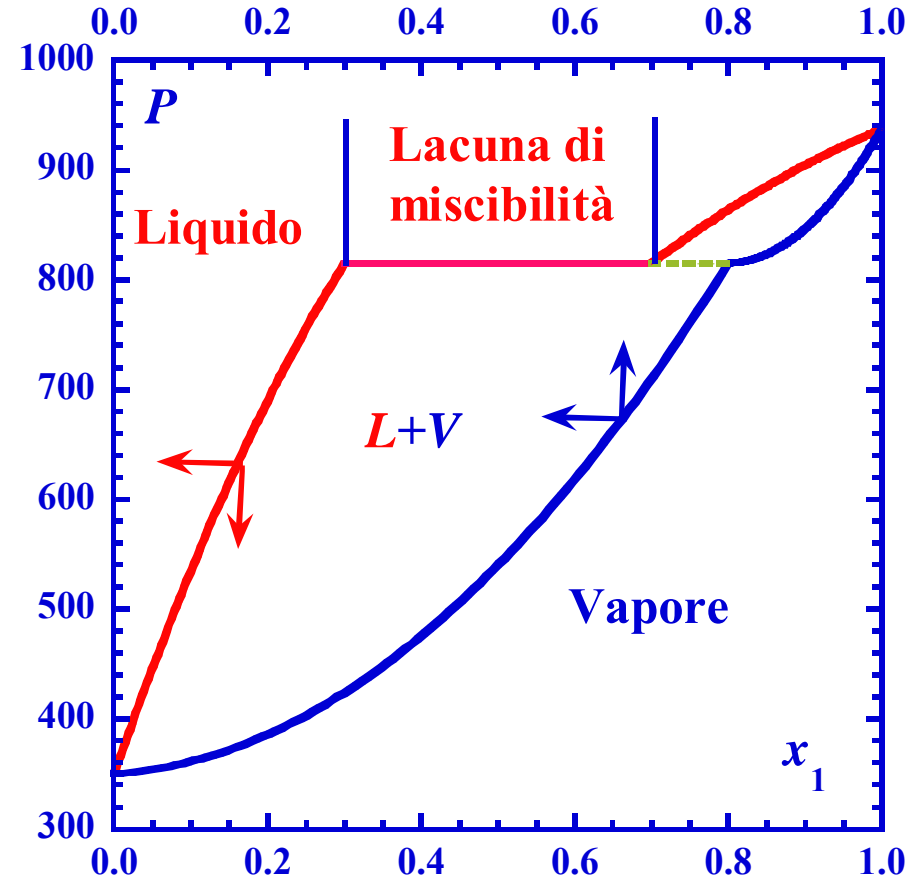
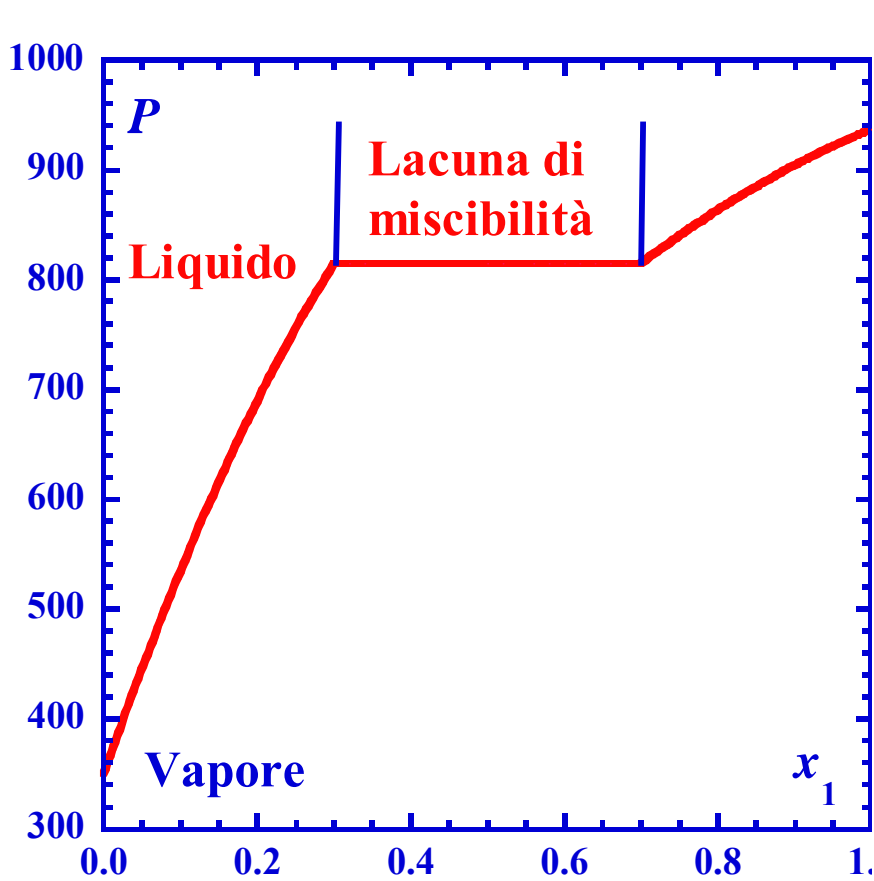
Equilibrio liquido-vapore in un sistema con lacuna di miscibilità.



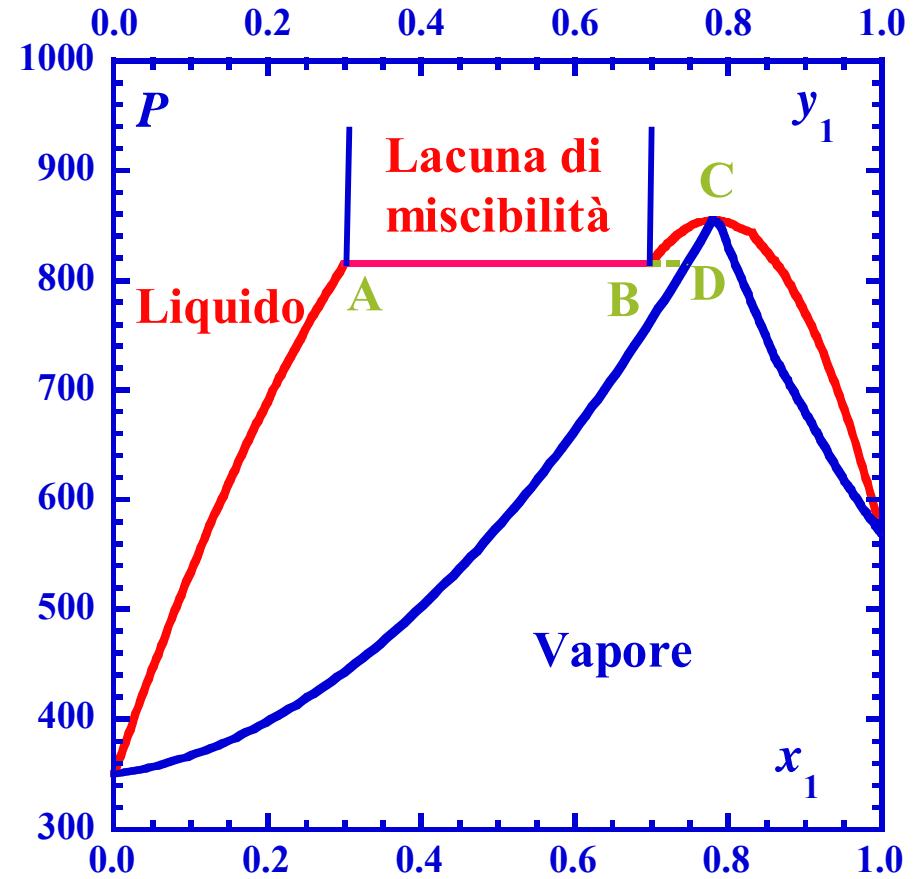
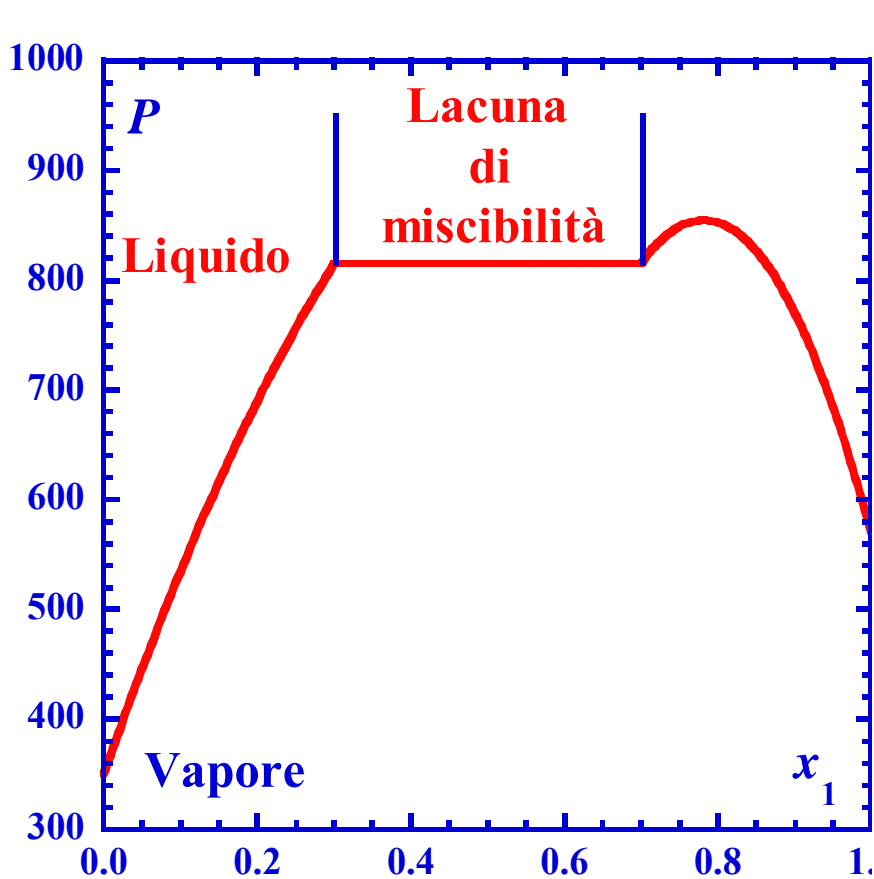
Equilibrio liquido-vapore in un sistema con lacuna di miscibilità.



Equilibrio liquido-vapore in un sistema con lacuna di miscibilità.



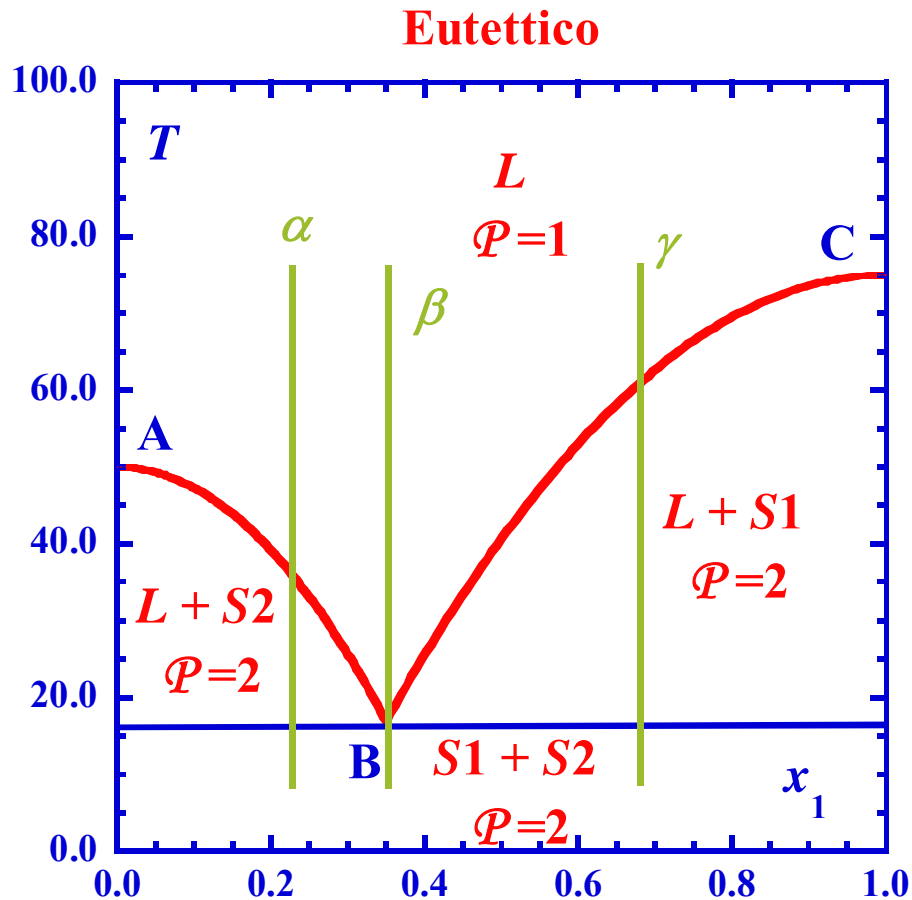
Equilibrio liquido-vapore in un sistema con lacuna di miscibilità.



Equilibrio liquido-solido

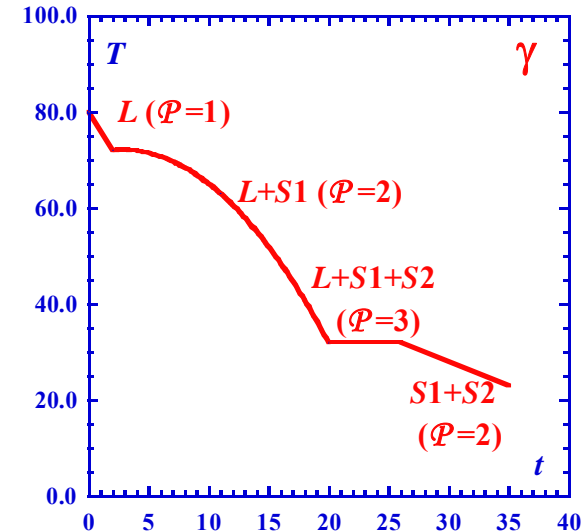
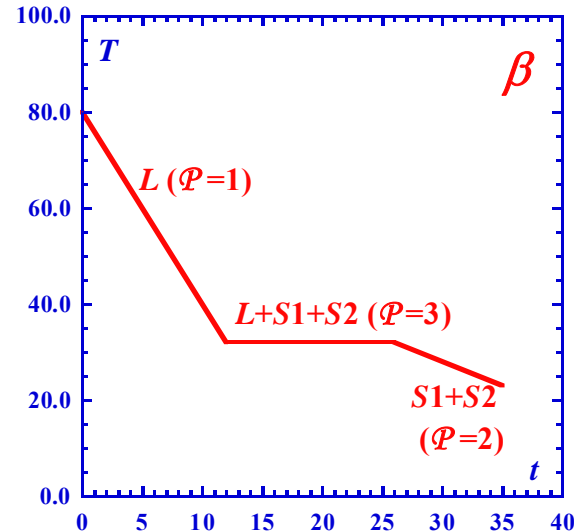
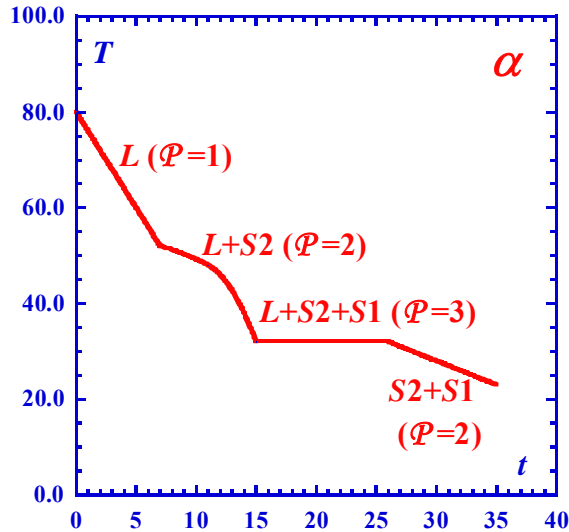
41

Negli equilibri liquido-solido l'effetto della pressione è trascurabile e si considerano unicamente i diagrammi **temperatura-composizione**.



Il punto **eutettico** rappresenta la minima temperatura a cui può esistere la fase liquida.

Curve di raffreddamento



Il punto eutettico è **invariante** in quanto sono presenti tre fasi, una liquida e due solide ed è fissata la pressione.

$$\Phi = C - \mathcal{P} + 1$$

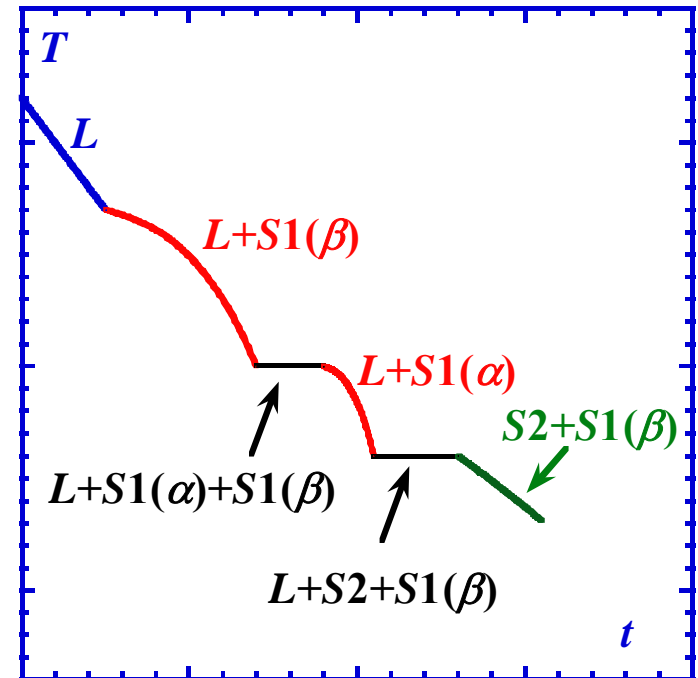
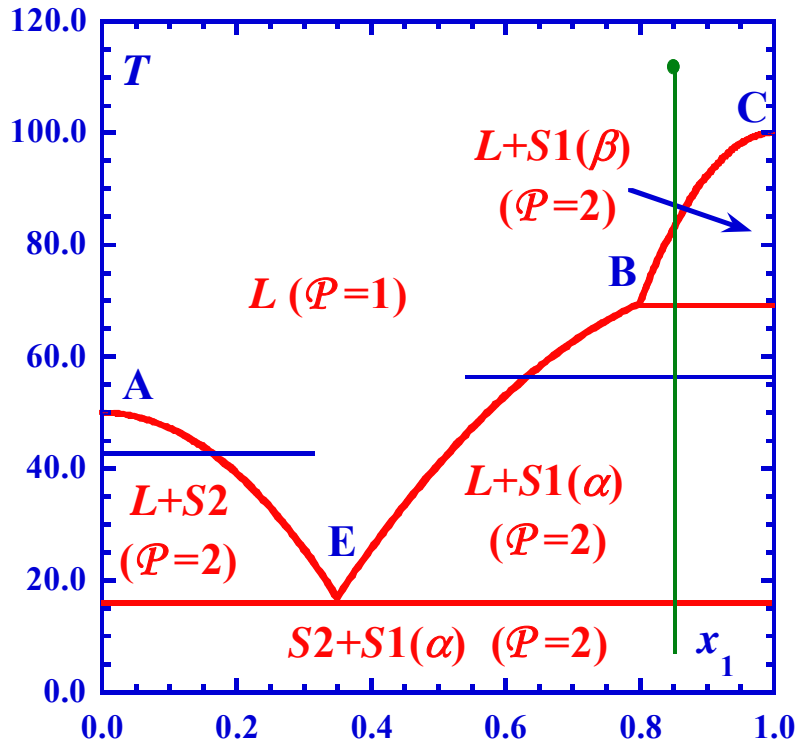
$$C = 2$$

$$\mathcal{P} = 3$$

Equilibrio liquido-solido

43

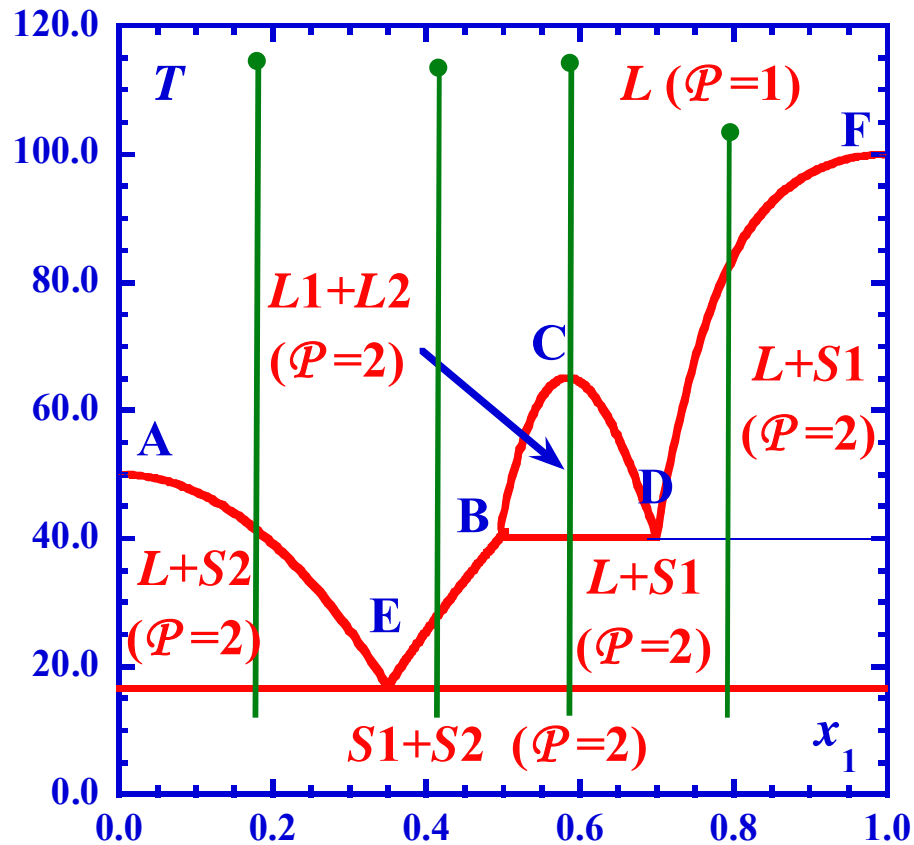
Componenti completamente miscibili allo stato liquido, completamente immiscibili allo stato solido, con due fasi solide in equilibrio



Equilibrio liquido-solido

44

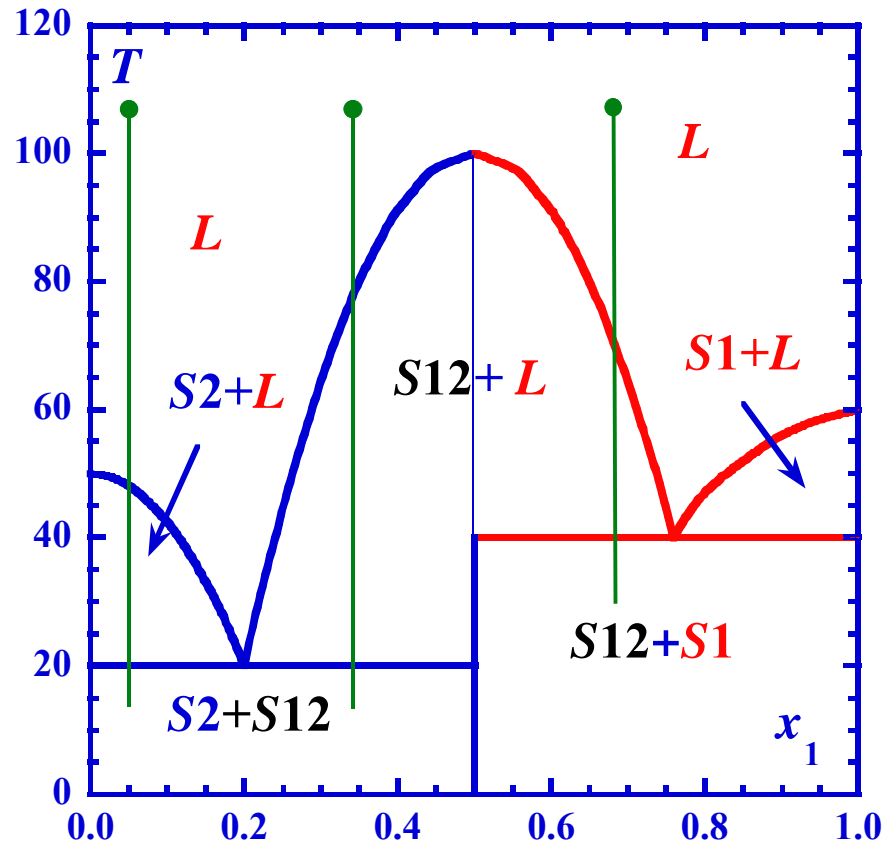
Componenti parzialmente miscibili allo stato liquido, completamente immiscibili allo stato solido.



Equilibrio liquido-solido

45

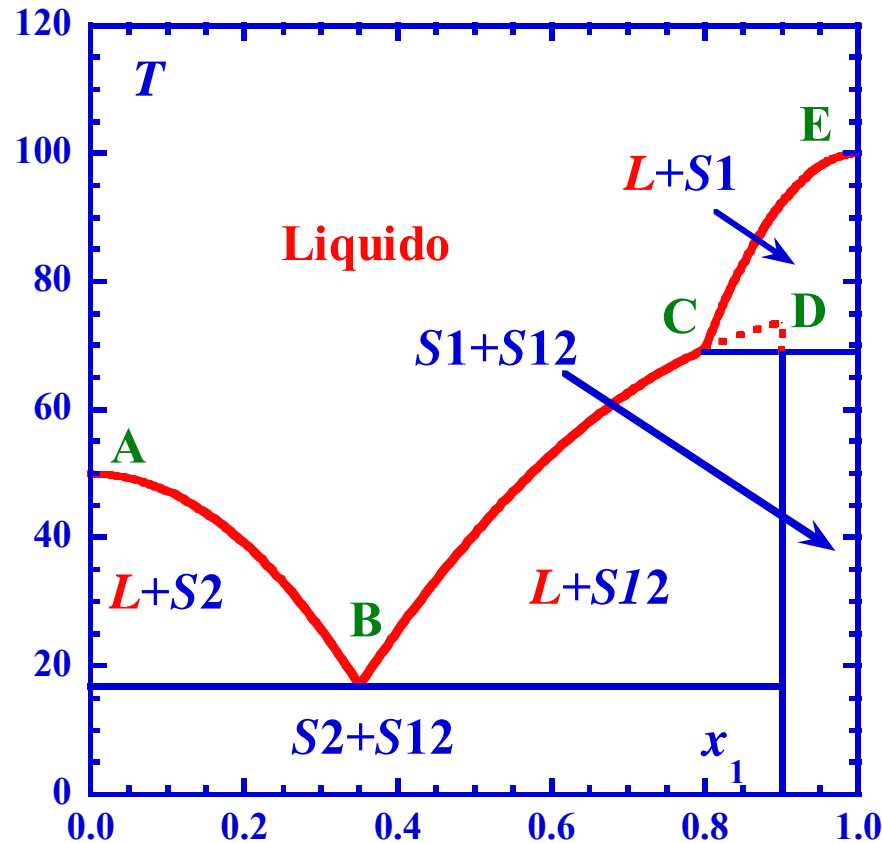
Componenti **completamente miscibili** allo stato liquido, **completamente immiscibili** allo stato solido, che formano un composto con un punto di fusione **congruente**.



Equilibrio liquido-solido

46

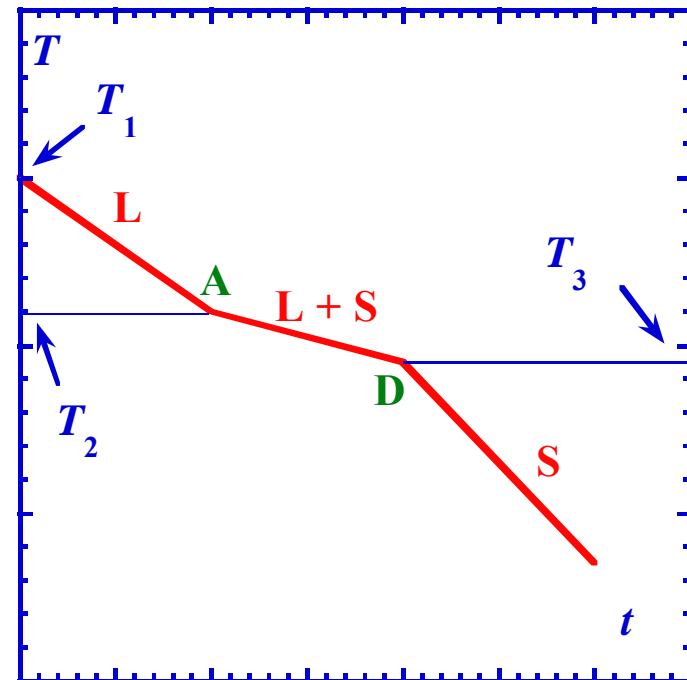
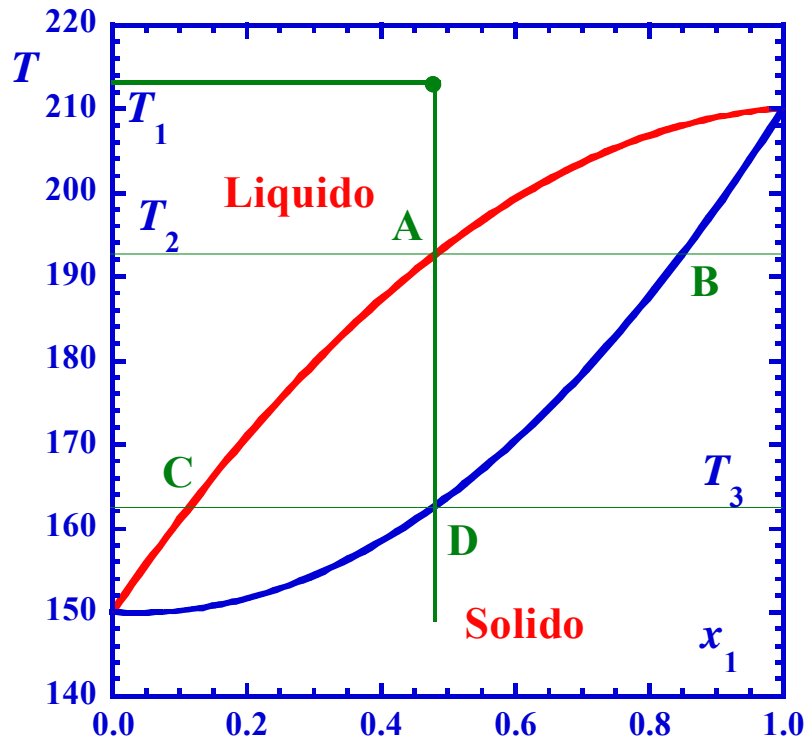
Componenti **completamente miscibili** allo stato liquido, **completamente immiscibili** allo stato solido, che formano un composto con un punto di fusione **incongruente**.



Equilibrio liquido-solido

47

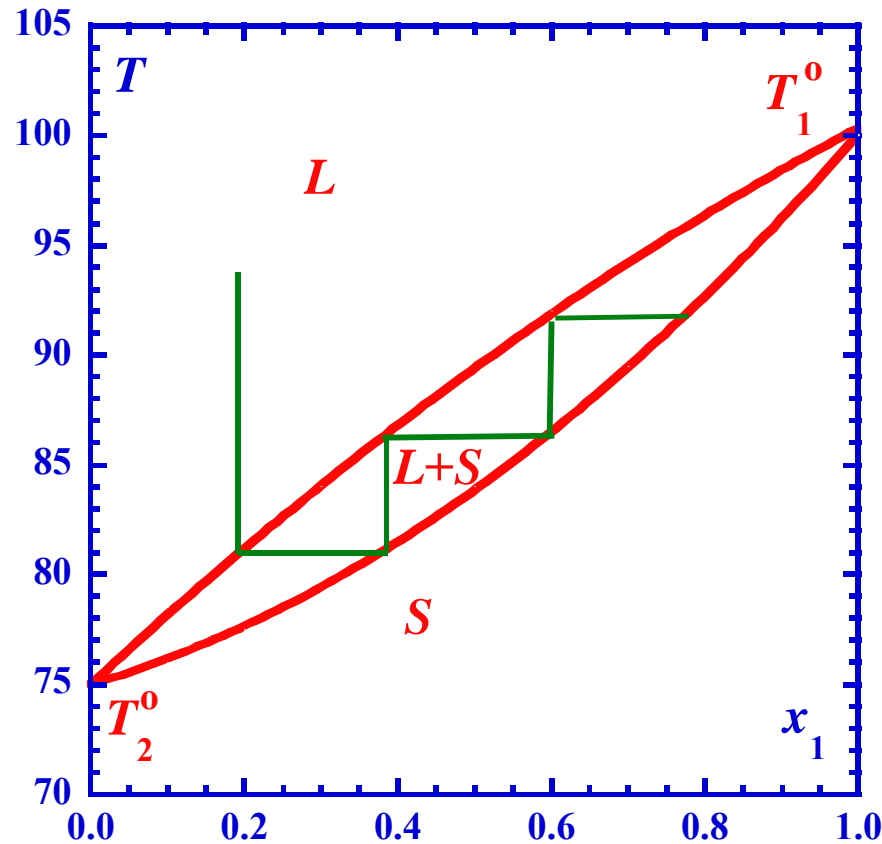
Componenti **completamente miscibili** allo stato liquido e **completamente miscibili** allo stato solido.



Equilibrio liquido-solido

48

Componenti **completamente miscibili** allo stato liquido e **completamente miscibili** allo stato solido. **Cristallizzazione frazionata.**



Equilibrio liquido-solido

49

Componenti **completamente miscibili** allo stato liquido e **parzialmente miscibili** allo stato solido. Punto eutettico.

