

Corso di Studi di Fisica
Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezioni 35-36
2010

Regola delle fasi di Gibbs

- Lo stato di un sistema fisico è definito quando si conoscono i valori di tutte le variabili che caratterizzano il sistema.
- Il problema:
 - Dato un sistema chiuso con un numero qualunque di sostanze si vogliono determinare quali e quante fasi sono presenti all'equilibrio per una data temperatura e una data pressione, e quale sia la composizione di ciascuna fase

Regola delle fasi di Gibbs

Componenti del sistema

- Il primo passo consiste nella determinazione di quante **specie chimiche indipendenti C** siano presenti nel sistema
- **Costituenti:** specie chimiche distinte presenti in un sistema (**C'**)
 - Ad es. NH_4Cl , NH_3 , HCl
- **Reazioni chimiche e relazioni tra costituenti (R)**
 - La reazione $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$, la costante di equilibrio K
- **Componenti:** specie chimiche indipendenti (**C**)

$$C = C' - R$$

- Nel nostro esempio $C'=3$, $R=2$, $C=1$: NH_4Cl

Regola delle fasi di Gibbs

Fasi e varianza

- **Fasi:** una parte del sistema distinta dalle altre per il suo stato fisico (**F**)
 - Possono esistere diverse fasi solide distinte per la struttura cristallina
 - Possono esistere diverse fasi liquide nel caso di liquidi parzialmente miscibili
- **Varianza:** numero di gradi di libertà di un sistema, ovvero numero delle proprietà intensive del sistema che possono essere modificate senza disturbare la coesistenza delle varie fasi del sistema (**V**).

Regola delle fasi

- La regola delle fasi, dovuta a J.W. Gibbs, definisce la varianza in funzione di C ed F
- Il numero totale di **variabili** è $F(C-1)+2$
 - Infatti ci sono C-1 frazioni molari indipendenti per ogni fase, più la pressione e temperatura del sistema;
- Il numero totale di **vincoli** è $C(F-1)$
 - Per ogni i-esimo componente ci sono F-1 uguaglianze dei potenziali chimici del componente nelle diverse fasi:

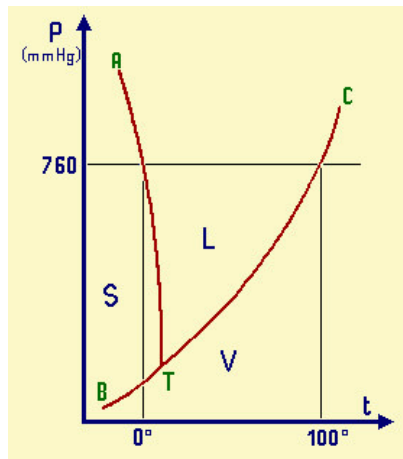
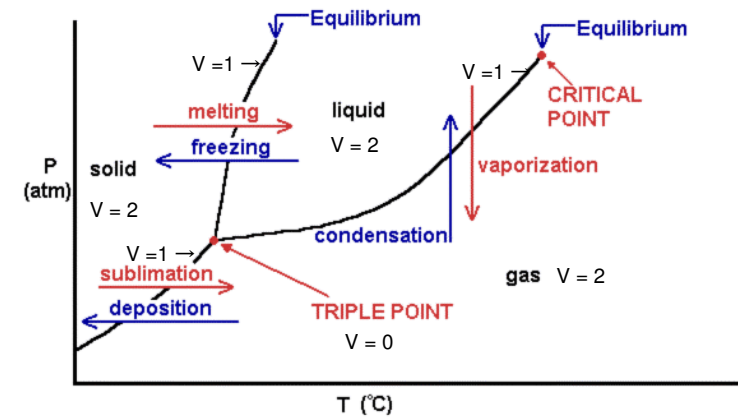
$$\mu_i(\text{fase 1}) = \mu_i(\text{fase 2}) = \dots = \mu_i(\text{fase F})$$

- La varianza sarà data dalla differenza fra le variabili e i vincoli:

$$V = F(C-1)+2 - C(F-1) = C - F + 2$$

$$V = C - F + 2$$

Diagrammi di fase Schema generale per un solo componente

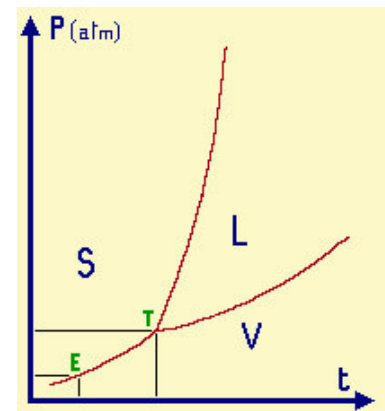


Il diagramma non è in scala. Dovrebbe essere molto più allungato verso l'alto, ma se così fosse, non sarebbe evidente la curvatura di TA verso temperature basse.

Diagramma di fase dell'acqua

- S = zona di esistenza della fase solida
- L = zona di esistenza della fase liquida
- V = zona di esistenza della fase vapore
- BT = curva di coesistenza delle fasi solido-vapore; corrisponde al processo di sublimazione
- TC = curva di coesistenza delle fasi liquido-vapore; corrisponde ai processi di evaporazione-condensazione
- TA = curva di coesistenza delle fasi solido-liquido; corrisponde ai processi di fusione-solidificazione
- T = punto triplo di coesistenza delle fasi solido-liquido-vapore, 4,58 mm Hg e 0,01 °C
- C = punto critico, 374 °C, 218 atm

Diagramma di fase del biossido di carbonio (1)



- S = zona di esistenza della fase solida
- L = zona di esistenza della fase liquida
- V = zona di esistenza della fase vapore
- E = punto di sublimazione del "ghiaccio secco" (p = 1 atm; t = -78 °C)
- T = punto triplo di coesistenza delle tre fasi (p = 5,2 atm; t = -57 °C)

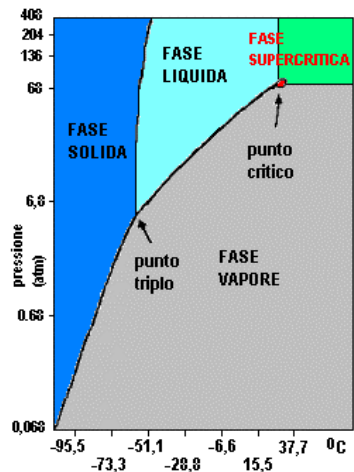
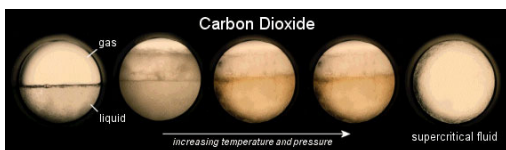


Diagramma di fase del biossido di carbonio (2)

- In questo diagramma di fase è messo in evidenza il punto critico del biossido di carbonio alla temperatura di 37,7 °C e alla pressione di 68 atm
- Al di sopra di questi valori, per temperatura o pressione, non è più possibile distinguere la fase liquida dalla fase vapore



Sequenza che dimostra la formazione dello stato superfluido della CO₂
 Immagini pubblicate dalla NASA

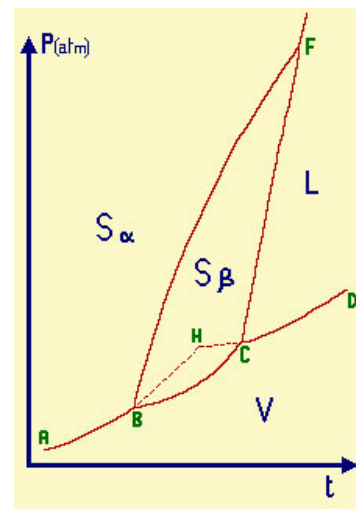
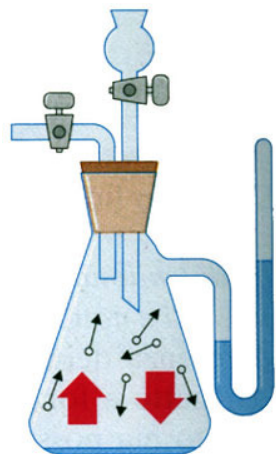


Diagramma di fase dello zolfo

- B = punto triplo di coesistenza delle fasi S_α-S_β-vapore (p 0.01 mm Hg; T 95.5 °C)
- C = punto triplo di coesistenza delle fasi S_β-liquido-vapore (p 0.025 mm Hg; T 119 °C)
- F = punto triplo di coesistenza delle fasi S_α-S_β-liquido (p 1290 atm; T 151 °C)
- H = punto metastabile (1 atm, T 113 °C)
- AB = curva corrispondente alla sublimazione di S_α
- BC = curva corrispondente alla sublimazione di S_β
- CD = curva corrispondente all'evaporazione dello zolfo liquido
- BF = curva corrispondente alla transizione solido-solido S_α-S_β
- CF = curva corrispondente alla fusione-solidificazione di S_β

S_α zolfo ortorombico
 S_β zolfo monoclinico

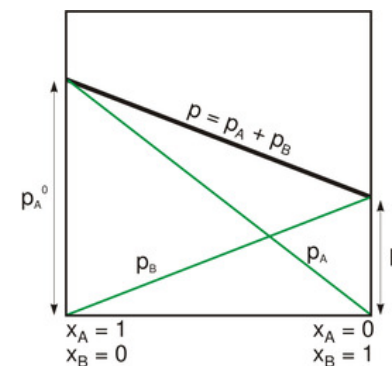
Verso i sistemi a due componenti La tensione di vapore



- La pressione di vapore o tensione di vapore di una sostanza o di una miscela liquida è la pressione parziale del suo vapore quando si raggiunge l'equilibrio fra la fase condensata e la fase gassosa

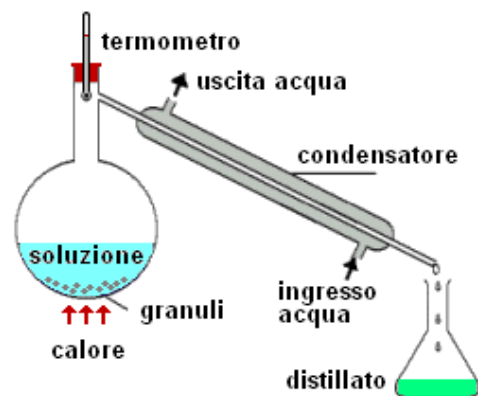
acqua a 25 °C 23,76 mmHg
 alcool a 20 °C 44 mmHg

Legge di Raoult

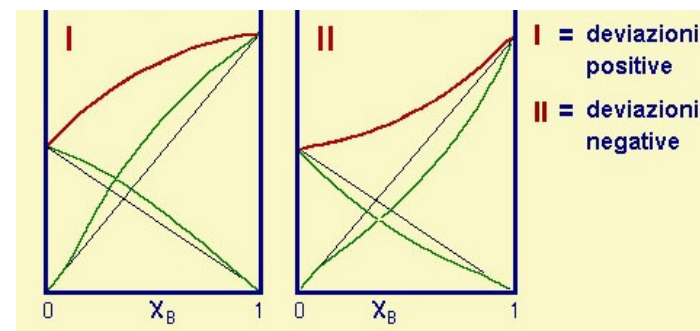


- In una **soluzione ideale** la tensione di vapore di un componente volatile A è proporzionale alla frazione molare X_A del componente della soluzione:
 - $P_A = X_A P_A^0$
 - P_A⁰ è la tensione di vapore del componente A allo stato puro
 - $P_B = X_B P_B^0$
 - P_B⁰ è la tensione di vapore del componente B allo stato puro
- Per una soluzione ideale:
 $P_{\text{soluzione}} = P_A + P_B = X_A P_A^0 + X_B P_B^0$

Apparato per la distillazione

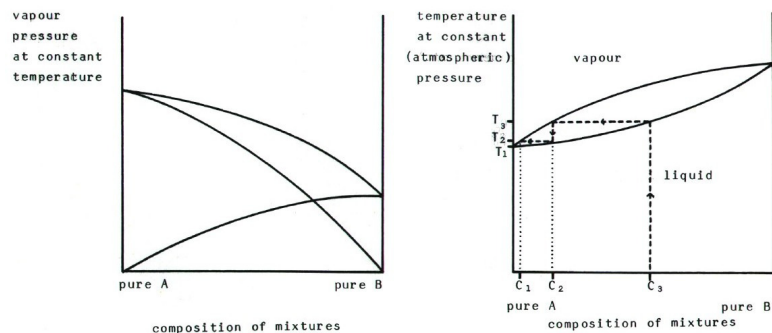


Soluzioni non ideali

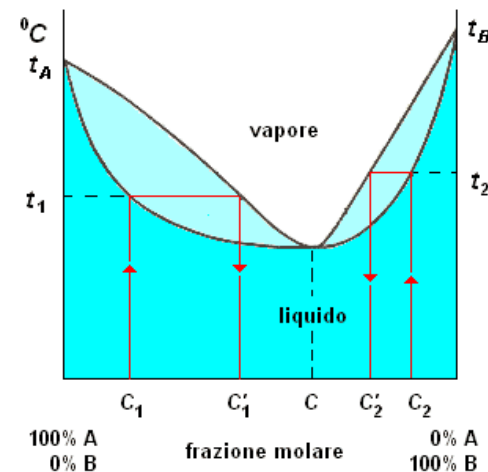


- Deviazioni positive: l'interazione tra i liquidi A e B è tale che le loro singole molecole interagiscono tra loro dando luogo a interazioni più deboli di quelle presenti nei singoli liquidi puri.
- Deviazioni negative: l'interazione tra i liquidi A e B è tale che le loro singole molecole interagiscono tra loro (con legami dipolari, legami idrogeno) dando luogo a interazioni più forti di quelle presenti nei singoli liquidi puri.

Miscele liquide binarie Diagrammi isoterma e isobaro

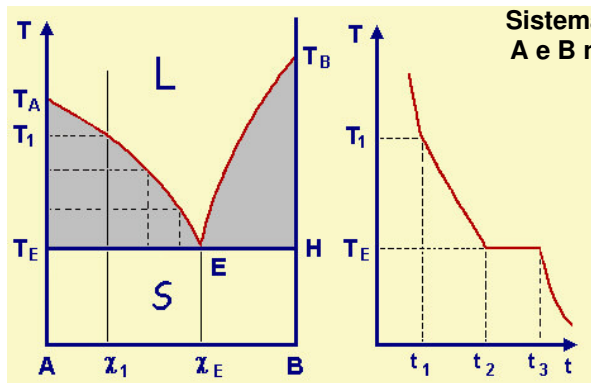


- Miscela quasi ideale
- Per distillazione si ottiene una miscela più ricca del componente più volatile
- Nel diagramma isobaro l'area fra le due curve non corrisponde a stati reali del sistema



Deviazioni positive dalla legge di Raoult

- Formazione di un azeotropo
- Da una miscela acqua/alcool al 12% in volume di alcool si può giungere all'azeotropo con circa il 95% di alcool



**Sistema binario con eutettico
A e B non miscibili allo stato
solido**

Regola delle fasi:
 $v = 2 - f + 1$
 (diagramma isobaro)
 $v = 3 - f$

- In **L** $f = 1$, $v = 2$: si possono variare T e χ
- Sulle curve **T_a-E** e **T_b-E** $f=2$ (liquido e A o B rispettivamente), $v=1$: data la composizione χ la T è determinata
 - Alla temperatura T₁ il sistema deposita A solido e il liquido si arricchisce di B
- In **E** $f=3$ e $v=0$, il sistema è invariante fin quando non è diventato tutto solido
- I punti nelle aree grigie non hanno significato fisico