

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:

$$V = F(C-1)+2 - C(F-1) = \mathbf{C - F + 2}$$

$$V = C - F + 2$$

Diagrammi di fase

Schema generale per un solo componente

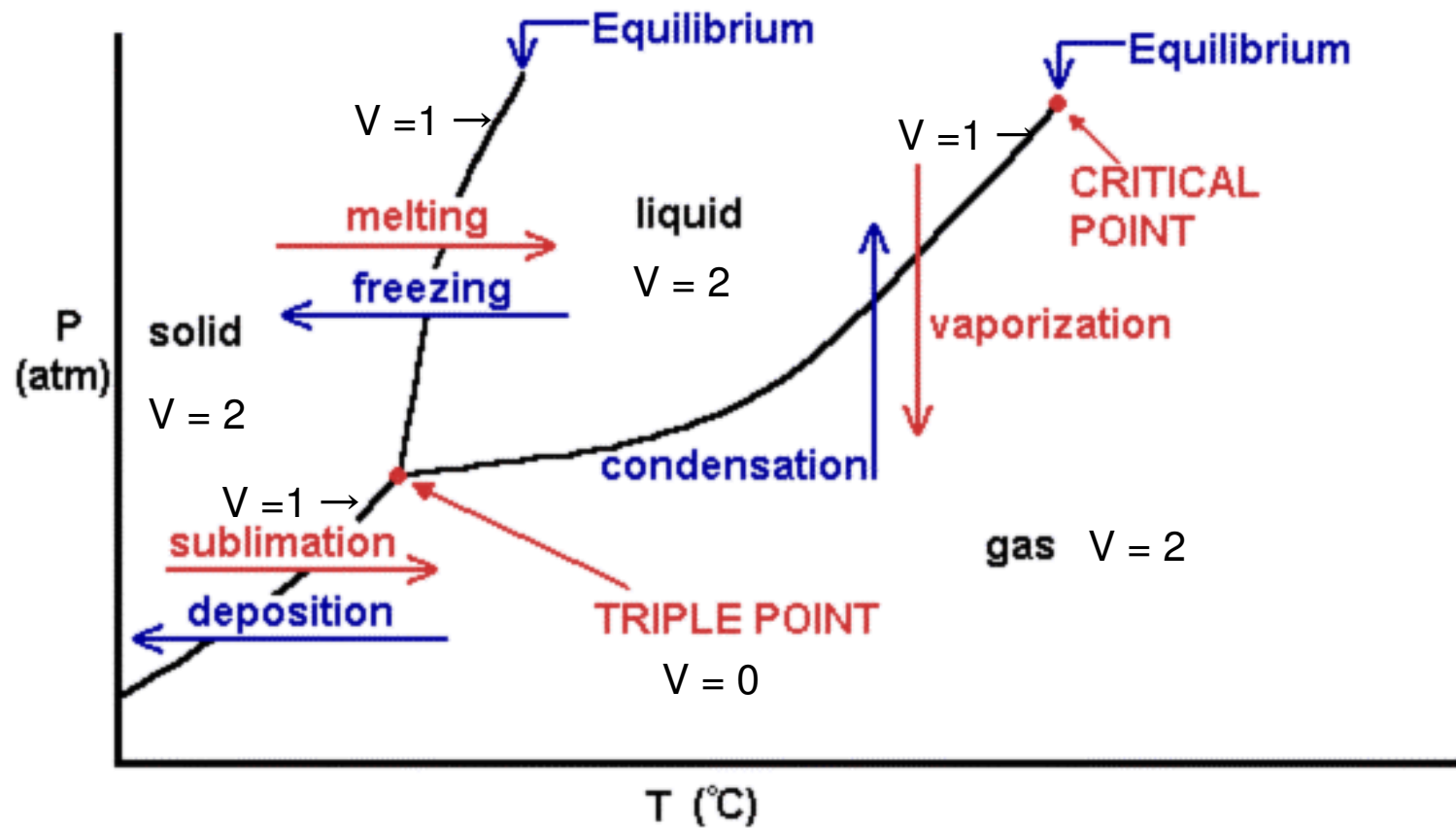
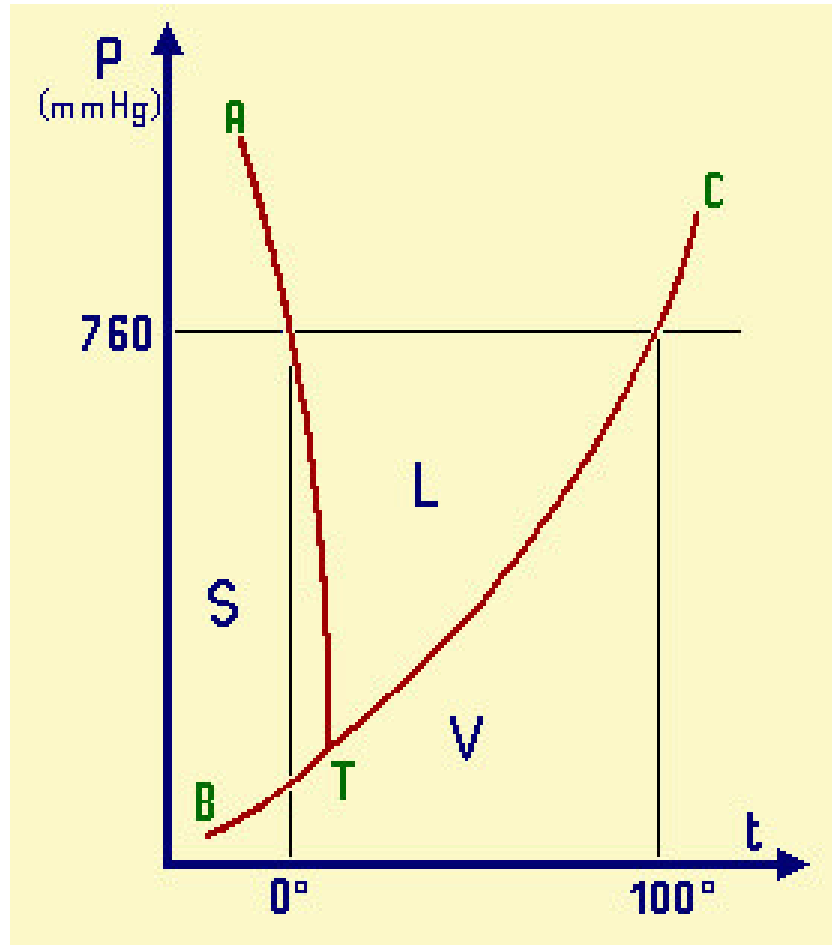


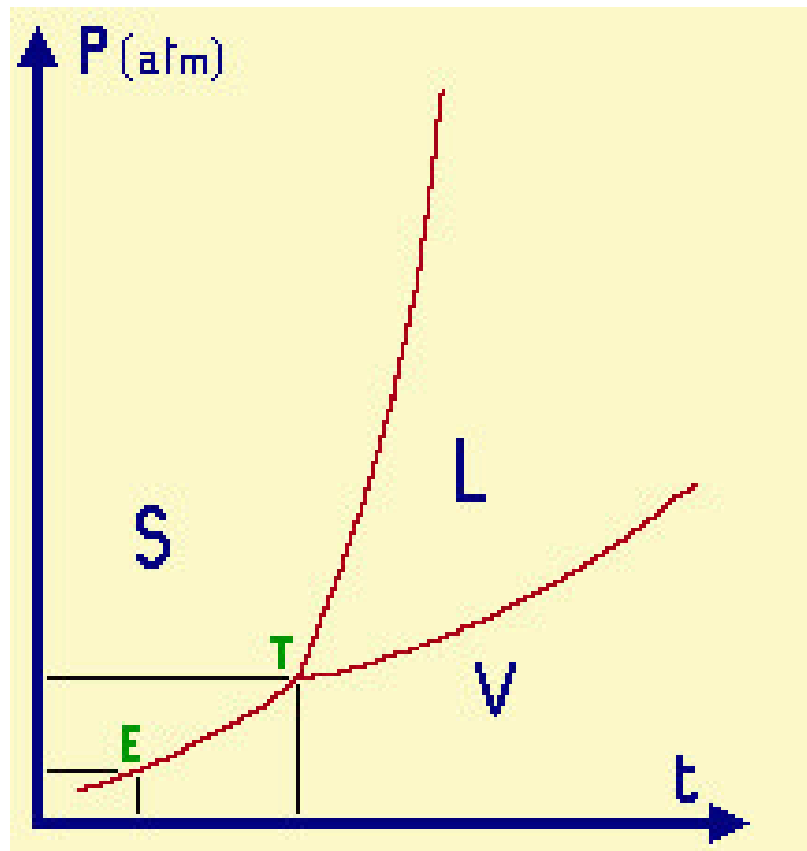
Diagramma di fase dell'acqua



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.

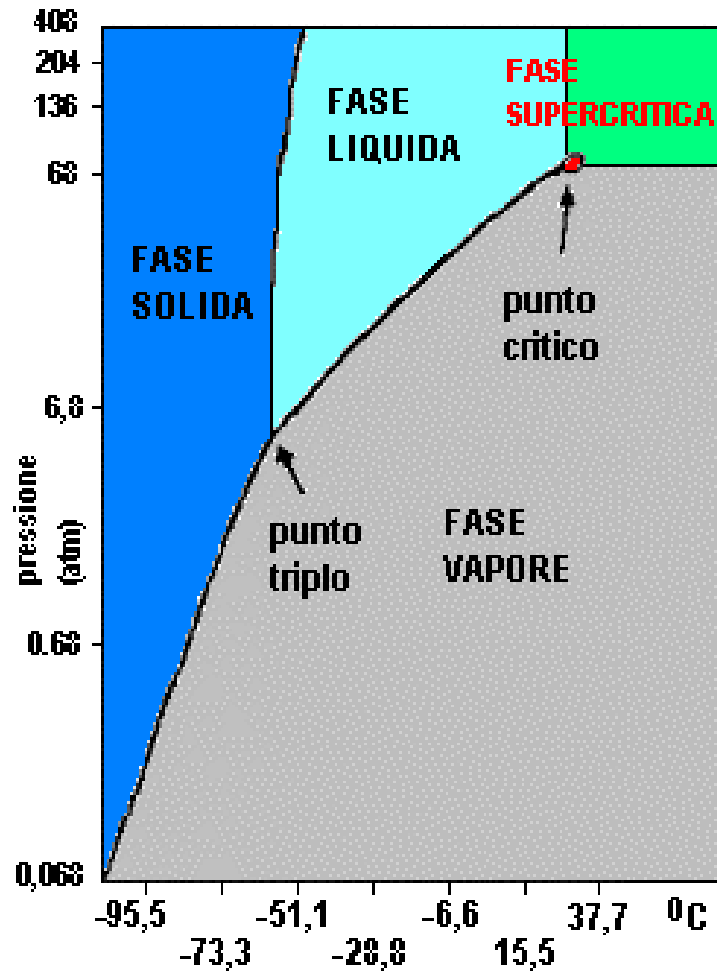
- S = zona di esistenza della fase solida
- L = zona di esistenza della fase liquida
- V = zona di esistenza della fase vapore
- BT = curva di coesistenza delle fasi solido-vapore; corrisponde al processo di sublimazione
- TC = curva di coesistenza delle fasi liquido-vapore; corrisponde ai processi di 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)

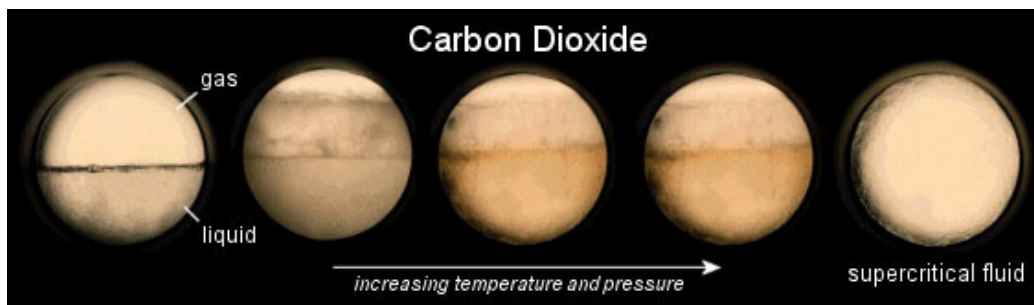


- S = zona di esistenza della fase solida
- L = zona di esistenza della fase liquida
- V = zona di esistenza della fase vapore
- E = punto di sublimazione del "ghiaccio secco" ($p = 1 \text{ atm}$; $t = -78^\circ\text{C}$)
- T = punto triplo di coesistenza delle tre fasi ($p = 5.2 \text{ atm}$; $t = -57^\circ\text{C}$)

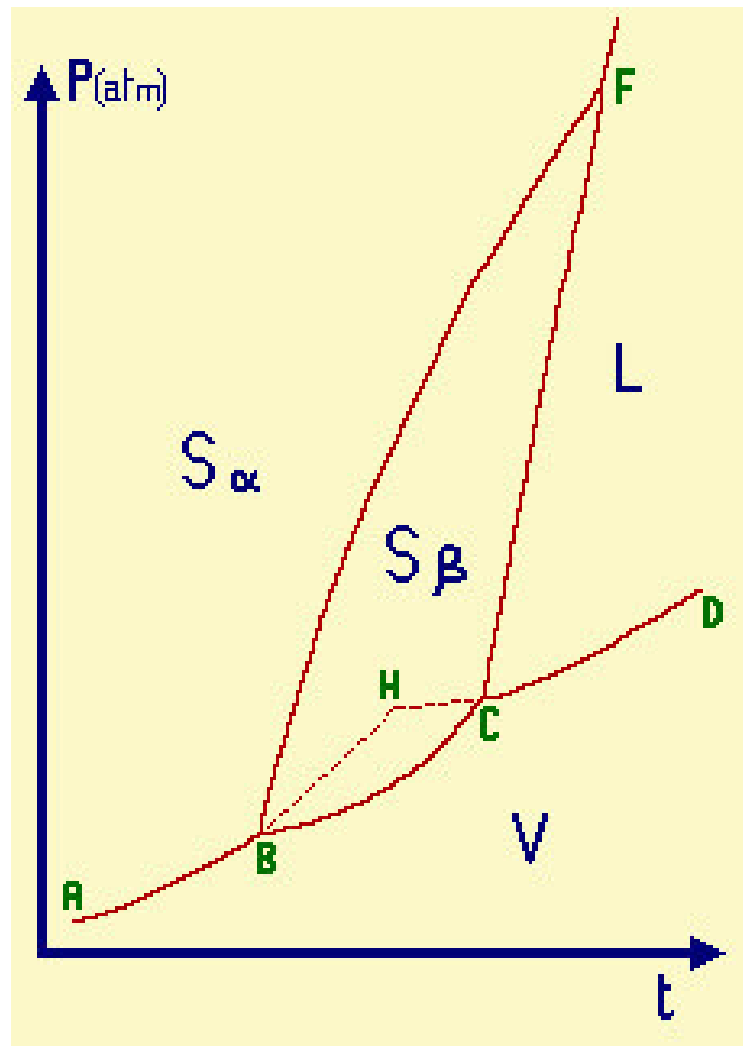
Diagramma di fase del biossido di carbonio (2)



- 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



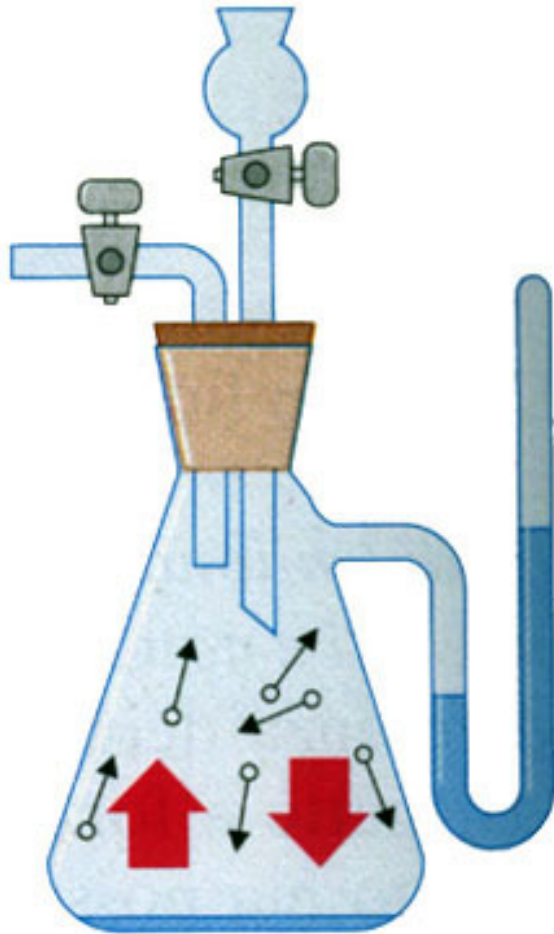
S_{α} zolfo ortorombico
 S_{β} zolfo monoclinico

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-soldificazione di S_{β}

Verso i sistemi a due componenti

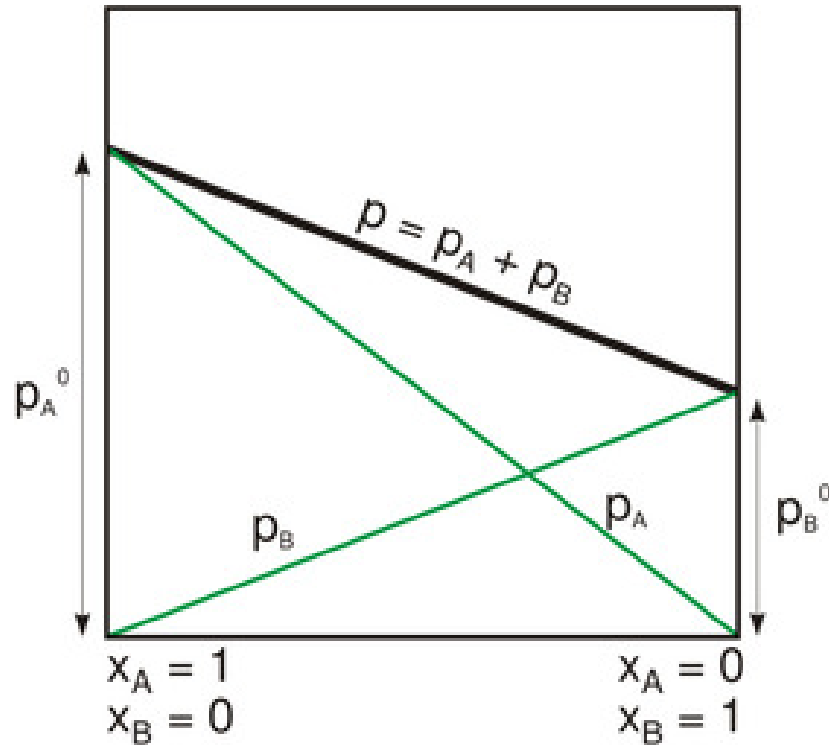
La tensione di vapore



- 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:

- $P_A = X_A P_A^{\circ}$

- P_A° è la tensione di vapore del componente A allo stato puro

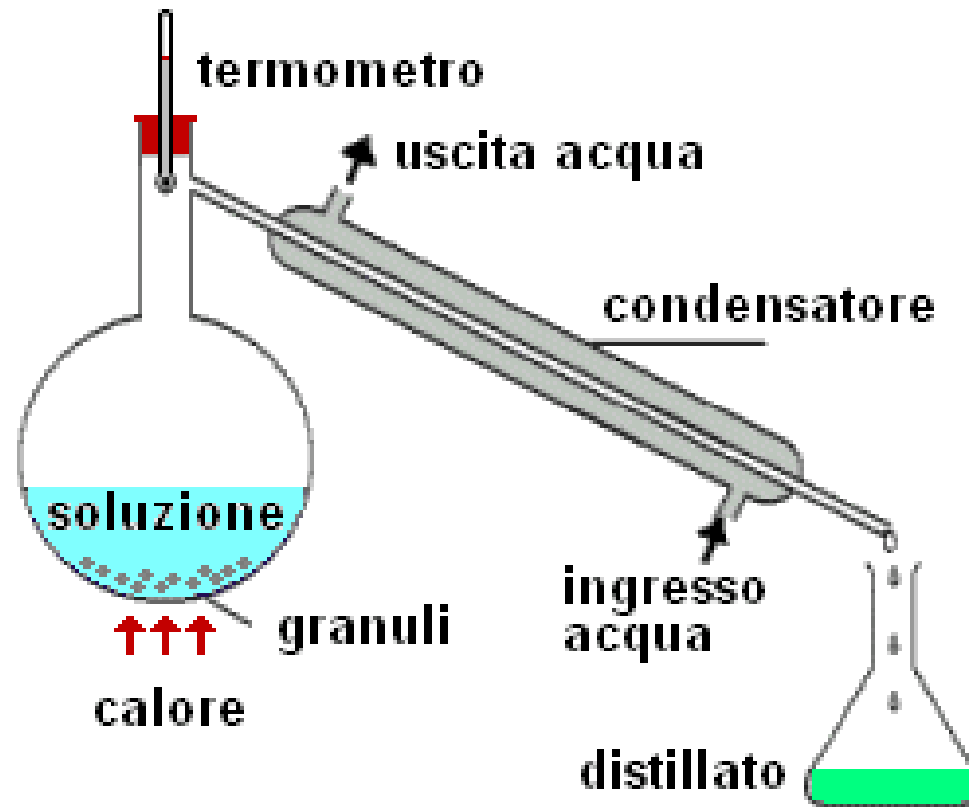
- $P_B = X_B P_B^{\circ}$

- P_B° è la tensione di vapore del componente B allo stato puro

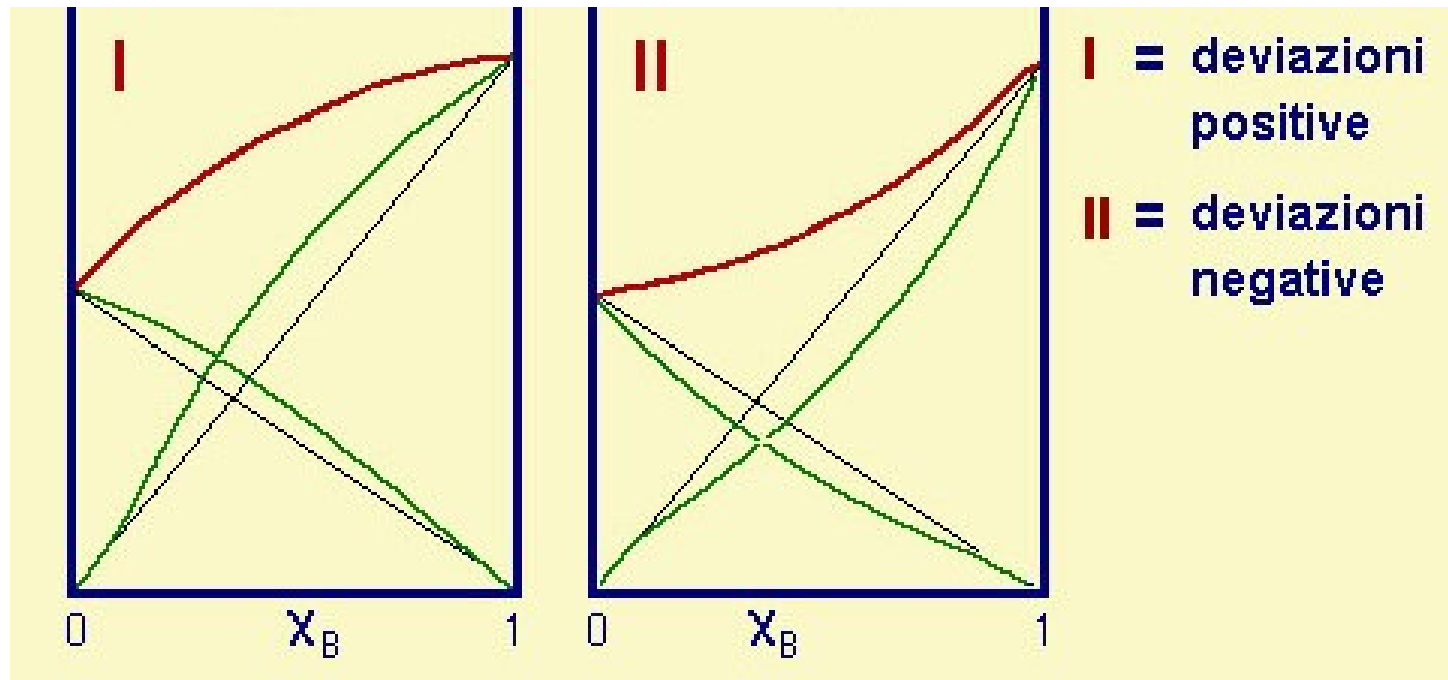
- Per una soluzione ideale:

$$P_{\text{soluzione}} = P_A + P_B = X_A P_A^{\circ} + X_B P_B^{\circ}$$

Apparato per la distillazione



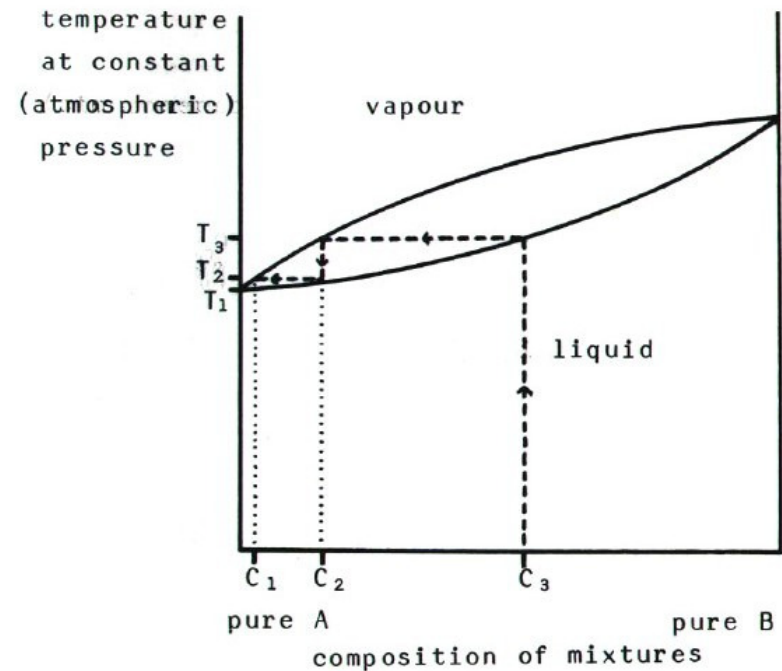
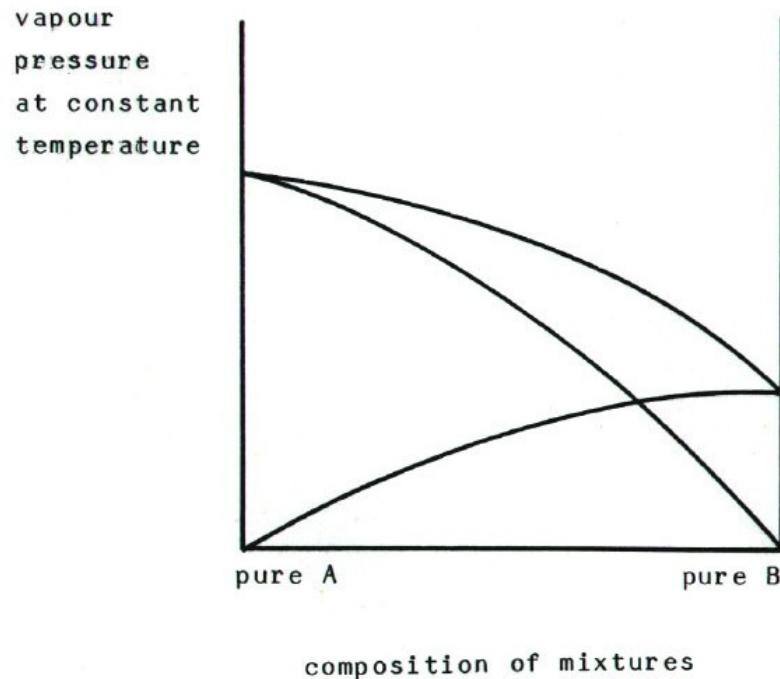
Soluzioni non ideali



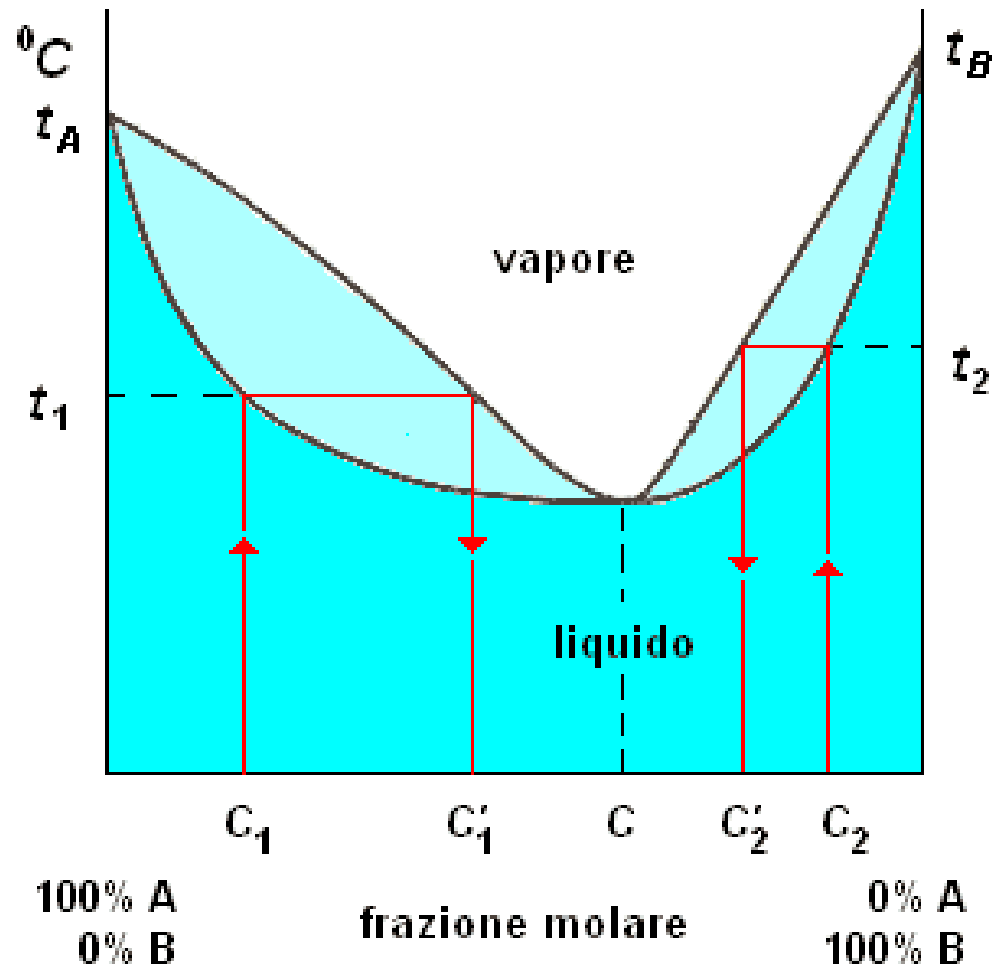
- Deviazioni positive: l'interazione tra i liquidi A e B è tale che le loro singole molecole interagiscono tra loro dando luogo a interazioni più deboli di quelle presenti nei singoli liquidi puri.
- Deviazioni negative: l'interazione tra i liquidi A e B è tale che le loro singole molecole interagiscono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

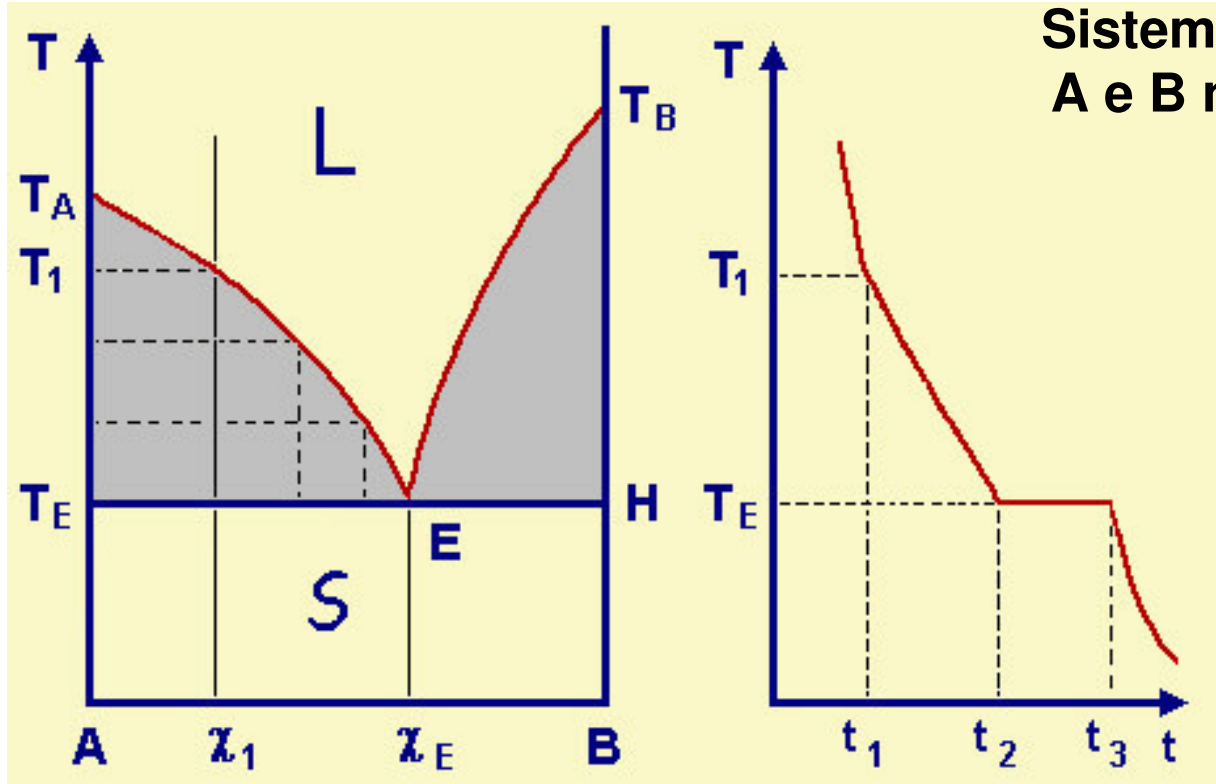


- Miscela quasi ideale
- Per distillazione si ottiene una miscela più ricca del componente più volatile
- Nel diagramma isobaro l'area fra le due curve non corrisponde a stati reali del sistema



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 T_1 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