LEZIONE 21 30/11

La regola della fasi

Cominciamo ad analizzare l'equilibrio fisico. Immaginiamo di avere un sistema non reattivo e un numero di fasi F costituito da un certo numero di componenti C.
Se io ho F fasi e C componenti quante possono essere al più in equilibrio fisico tra loro?
Immagino di avere un sistema in cui ho solo H_2O e mi chiedo in quanti diversi stati di aggregazione l'acqua può coesistere. Mi chiedo quindi se esistono delle condizioni termodinamiche di equilibrio tali per cui l'acqua può coesistere negli stati di aggregazione solido, liquido e gassoso. Questo concetto ci serve anche per analizzare sistemi a più componenti come le leghe. Oltre alle fasi solido, liquido, gassoso esistono altre fasi dette politipi (es. il ghiaccio ha 24 politipi diversi). Quindi il numero di fasi F non è al massimo 3, ma può essere molto più alto. Le fasi non vanno confuse con gli stati di aggregazione.
Per descrivere lo stato termodinamico di una singola fase posso usare come descrittori la pressione e la temperatura e quando ho fissato temperatura e pressione ho fissato anche il volume molare grazie all'equazione di stato. Siccome il sistema non è elementare ne devo descrivere anche la composizione. Il numero di moli non va bene perché è estensivo. Quindi posso scegliere le frazioni molari (yi=ni/nTOT) che sono intensive. Quando ho due componenti se so la frazione molare della componente A posso ricavare quella della componenti B, quindi le frazioni molari non sono indipendenti e di conseguenza su un sistema di C componenti le frazioni molari sono C-1.
In totale i descrittori sono P(1), T(1) e C-1=yi → descrittori totali = (C-1) +1+1= C+1
Oltre alle frazioni molari potrei usare anche il potenziale chimico e i potenziali chimici sono indipendenti quindi avrei P, T e C (μi) ovvero C+2 variabili. Esiste però un'equazione che riduce di 1 i descrittori termodinamici è la Gibbs Duhem → $-SdT + VdP - \sum_{i=1}^{n} ni\mu i = 0$
Quindi i descrittori non sono C+2 come varrebbe dalla regola di somma, ma sono C+1.
Ogni fase è descritta da C+1 descrittori. Di conseguenza il numero totale di descrittori è F(C+1) → descrittori = F(C+1).
La domanda è quanti descrittori posso cambiare liberamente mantenendo il sistema all'equilibrio termodinamico. Equilibrio termodinamico vuol dire avere equilibrio meccanico, termico e chimico contemporaneamente.
Troviamo le tre espressioni che esprimono questi equilibri e in questo modo troviamo i vincoli che devono essere rispettati.

NB α, β, γ… ω = fasi e 1,2,3…C = componenti

EQ TERM $\longrightarrow T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = \ldots = T_\omega$

$\downarrow$

vincoli = F - 1

se $T_\alpha = T_\beta$ e $T_\beta = T_\gamma \Longrightarrow T_\alpha = T_\gamma$

$$\text{EQ MECC} \longrightarrow P_\alpha = P_\beta = P_\gamma = \dots = P_\omega$$
$$\downarrow$$
$$\text{vincoli} = F - 1$$
$$\text{se } P_\alpha = P_\beta \text{ e } P_\beta = P_\gamma \Longrightarrow P_\alpha = P_\gamma$$

Quando si parla invece di equilibrio chimico non può essere scritta una sola equazione, ma deve essere scritta un'equazione differente per ogni componente, quindi se ho C componenti avrò C equazioni.

$$\text{EQ CHIM} \longrightarrow \left.\begin{array}{l} \mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta} = \mu_{1\gamma} = \dots = \mu_{1\omega} \longrightarrow F-1 \\ \mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} = \mu_{2\gamma} = \dots = \mu_{2\omega} \longrightarrow F-1 \\ \mu_{C\alpha} = \dots \dots = \mu_{C\omega} \longrightarrow F-1 \end{array}\right] C$$
$$\downarrow$$
$$C(F-1)$$

I vincoli totali sono quindi:

$$\text{VINCOLI TOT} = (F-1) + (F-1) + C(F-1) = (C+2)(F-1)$$

Ora posso calcolare il numero di gradi di libertà che è la differenza tra il numero della variabili e il numero dei vincoli e si chiama varianza:

$$V = F(C+1) - (C+2)(F-1) =$$
$$\cancel{FC} + F - \cancel{CF} + C - 2F + 2 =$$
$$C + 2 - F$$

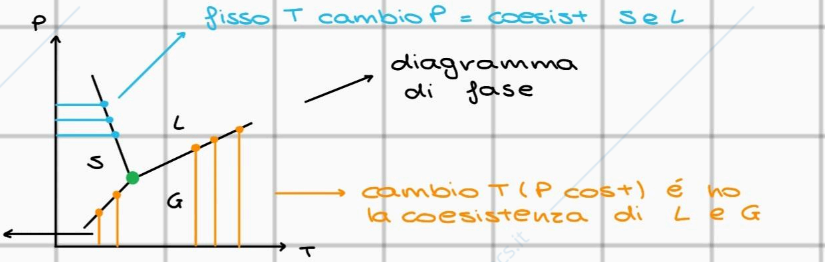
Da qui vedo che sei io impongo più vincoli di quante sono le variabili, sto creando un sistema che non può esistere. La varianza può essere quindi positiva o nulla, ma non negativa.
Il numero massimo di fasi che possono coesistere è 3 perchè altrimenti la varianza sarebbe negativa.
Ora facciamo qualche esempio

ESEMPIO 1

$C = 1$ $\quad V = C + 2 - F \geq 0$

$V = 3 - F$

H_2O



1) Se $F = 1 \longrightarrow V = 3 - 1 = 2$ (ho due gradi di libertá : P e T)

Fintanto che sono nella stessa fase posso variare P e T rimanendo in eq.

2) Se $F = 2 \longrightarrow V = 3 - 2 = 1$ (ho 1 grado di liberta : P o T)

3) Se $F = 3 \longrightarrow V = 0$ (non ho gradi di libertá = punto triplo)

ESEMPIO 2

$C = 2$ $\qquad V = C + 2 - F = 4 - F$ (P, T, y_i)

H_2O e CH_3CH_2OH

1) Se $F = 4 \longrightarrow V = 0$

es 2 fasi liquide immiscibili, 1 fase solida, 1 fase gassosa coesistono in un unico valore di P, T, y_A

Tutto questo vale per sistemi non reattivi. Se le specie chimiche sono reattive si aggiungono ulteriori vincoli. Le variabili rimangono (C+1)F. Ora vediamo quali sono i vincoli dovuti al fatto che in questo caso c'è un equilibrio chimico.

Per ogni fase ho un vincolo della forma

$dG = \sum \mu_i \, dn_i = 0$

VINCOLI $\longrightarrow$ $(F-1)(C+2) + F(R)$

$\downarrow$ se ho R reazioni

VARIANZA $\longrightarrow$ $(C+1)F - ((F-1)(C+2) + FR) =$

$CF + F - (FC + 2F - C - 2 + FR)$

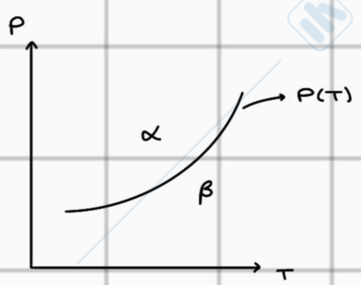
$= -F + C + 2 - FR$

La varianza é ridotta di un fattore FR

LEZIONE 22 2/12

Equilibri di fase dei sistemi monocomponente: equazione di Clausius-Clapeyron

I sistemi che studiamo ora sono i sistemi monocomponenti e non reattivi. Le componenti sono quindi C=1 e la varianza è V=1.
L'obiettivo è studiare la curva P(T) di coesistenza delle fasi e quindi di equilibrio.



eq chim $\longrightarrow$ $\mu_{\alpha 1} = \mu_{\beta 1} \Longrightarrow \overset{1}{\mu_\alpha = \mu_\beta}$ (vale per tutta la curva)

$$\overset{2}{\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta}$$

$$\overset{3}{\Longrightarrow} d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$d\mu_\alpha(P_\alpha, T_\alpha) = d\mu_\beta(P_\beta, T_\beta)$$

eq mecc e term $\longrightarrow$ $P_\alpha = P_\beta \;;\; T_\alpha = T_\beta$

$$\Downarrow P \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow T$$

$$d\mu_\alpha(P,T) = d\mu_\beta(P,T)$$

$$d\mu_\alpha = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right) dT = d\mu_\beta = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\left[\begin{array}{l} \rightarrow \mu_\alpha = g_\alpha \;;\quad s = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \;;\quad v = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ 1.\ \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T = v_\alpha \qquad \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P = v_\beta \\ 2.\ \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = -s_\alpha \qquad \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P = -s_\beta \end{array}\right]$$

$$\rightarrow v_\alpha dP - s_\alpha dT = v_\beta dP - s_\beta dT$$

$$(v_\alpha - v_\beta)\,dP = (s_\alpha - s_\beta)\,dT$$

calore latente

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta} = \frac{h_\alpha - h_\beta}{T(v_\alpha - v_\beta)} = \frac{L}{T\Delta v}$$

$$s_\alpha - s_\beta = \frac{h_\alpha - h_\beta}{T}$$

L'equazione in verde è l'equazione di Clapeyron.
Se una delle due fasi è gassosa allora posso riscrivere l'equazione di Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta v} \qquad \alpha \rightleftharpoons \beta \;;\; \alpha = \text{gas}$$

Faccio 2 approssimazioni

1. $v_\alpha \simeq \frac{RT}{P}$ (tratto α come GP)

2. $v_\alpha \gg v_\beta \xrightarrow{\checkmark} v_\alpha = 22 \cdot 10^{-3}\ m^3/mol$

$$v_{H_2O(l)} = \frac{18\ g/mol}{10^6\ g/m^3} = 18 \cdot 10^{-6}\ m^3/mol$$

$$v_\alpha = v_{gas}$$

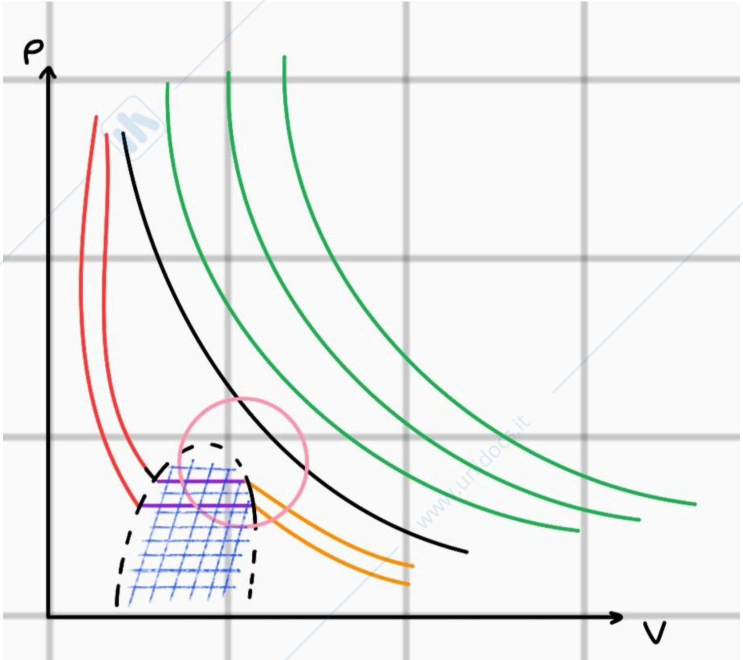
$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T v_g} = \frac{L}{T\,\frac{RT}{P}} = \frac{LP}{RT^2}$$

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

$$\boxed{\frac{d\ln P}{dT} = \frac{L}{RT^2}}$$

L'equazione cerchiata in rosa è l'equazione di Clausius-Clapeyron e corrisponde al caso particolare dell'equazione di Clapeyron in cui una delle due fasi è un gas.

Ora analizziamo un grafico pressione, volume per capire cosa avviene nella zona di transizione di fase e per capire perché la prima delle due approssimazioni che abbiamo fatto è valida.



Nel grafico ci sono diverse isoterme (verdi) e si vede che per alte temperature il modello del gas perfetto funziona perchè ho delle isoterme con una forma coerente con quella che mi aspetto per un gas perfetto (iperbole). Ad un certo punto si arriva in prossimità della transizione di fase (cerchio rosa) e si nota che a basse pressioni l'andamento della curva (curva arancione) è quello tipico di un gas, come per le isoterme prima. Ad un certo punto si nota un cambiamento nella curva: la pressione rimane costante (linea retta viola) nonostante si stia comprimendo il sistema e quindi nonostante il volume stia diminuendo. In questo punto sta avvenendo la condensazione: c'è una linea piatta fino a che tutto il gas non è diventato liquido. A questo punto se si continua a comprimere il volume la pressione aumenta considerevolmente (rosso). La regione con la griglia blu è quella in cui avviene la condensazione. Quindi ad alte temperature e basse pressioni (curva arancione) continua a valere il modello del gas perfetto e per questo l'approssimazione che abbiamo fatto era accettabile.