Equilibri di fase per sistemi a più componenti

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

1. Regola delle fasi
2. Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida
3. Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore
4. Sistemi a due componenti: equilibrio solido-liquido

1 Regola delle fasi

2 Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

3 Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

4 Sistemi a due componenti: equilibrio solido-liquido

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

- Varianza, f: numero di variabili intensive che possono essere variate indipendentemente senza variare il numero di fasi presenti all'equilibrio
  - gradi di libertà di un sistema
- $f = 0$ sistema invariante
  - e.g. punto triplo dell'H_2O pura
- $f = 1$ sistema univariante
  - e.g. equilibrio liquido-vapore
- $f = 2$ sistema bivariante
  - e.g. singola fase per una sostanza pura
- $f = 3$ sistema trivariante

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

derivazione: $f = c - p + 2$ (J.W. Gibbs, 1875-1876)

- Sistema all'equilibrio costituito da c componenti distribuiti tra p fasi
  - si trascurano campi esterni (gravità, forze e.m., ...)
- Variabili necessarie per specificare completamente il sistema: $(c-1)p+2$
  - Variabili di composizione: x_i^α $(i = 1, \ldots, c;\ \alpha = 1, \ldots, p)$
    - $\sum_{i=1}^{c} x_i^\alpha = 1$
  - p e T (stabilità termica e meccanica)
- Numero di vincoli: $(p-1)c$
  - principio del potenziale chimico uniforme
  - $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^p$ $(i = 1, \ldots, c)$
- Varianza: $f = (c-1)p + 2 - (p-1)c = c - p + 2$

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

numero di componenti, c

- Numero di specie chimiche indipendenti necessarie a descrivere la composizione di ogni fase del sistema
- Numero di specie totali meno il numero di vincoli presenti
  - equazioni che descrivono equilibri chimici

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

- 3 specie presenti
- in condizioni di raggiungimento dell'equilibrio, una equazione lega le loro concentrazioni
  - costante di equilibrio
- $c = 2$ componenti indipendenti

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

H_2O liquida pura

- H_2O associa a dare dimeri, trimeri, ...
- ogni associazione è governata da una costante di equilibrio
- $c = 1$, un solo componente

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

- 3 specie presenti (2 fasi solide, 1 gassosa)
- se si stabilisce l'equilibrio, una equazione lega le loro concentrazioni
- $c = 2$ componenti indipendenti

H_2O e etanolo

- Le specie non reagiscono
- $c = 2$ componenti indipendenti

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

$C_2H_4(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH(l)$

- Per usare un vincolo, l'equilibrio deve stabilirsi durante la misura
- Nella reazione sopra, l'equilibrio non viene raggiunto: $c = 3$ componenti indipendenti

$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

- 4 specie presenti: $NaCl(s)$, H_2O, $Na^+(aq)$,$Cl^-(aq)$
- 2 vincoli
  - elettroneutralità
  - $Na^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$ si formano in quantità equimolari
- $c = 2$ componenti indipendenti

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$

- L'equilibrio non si instaura senza un catalizzatore
- $c = 3$ componenti indipendenti

$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

- Se il sistema viene preparato mescolando tutte e tre le sostanze: $c = 2$ componenti indipendenti
- Se deriva dalla decomposizione di $NH_4Cl(s)$ puro: $c = 1$ componenti indipendenti
  - si instaura l'equilibrio
  - $NH_3(g)$ e $HCl(g)$ si formano in quantità equimolari

Gradi di libertà di un sistema

Regola delle fasi

diagramma di fase di sostanze pure

- Regioni di stabilità di una fase: $f = 2$
- Curve di equilibrio tra due fasi: $f = 1$
- Punto triplo: $f = 0$

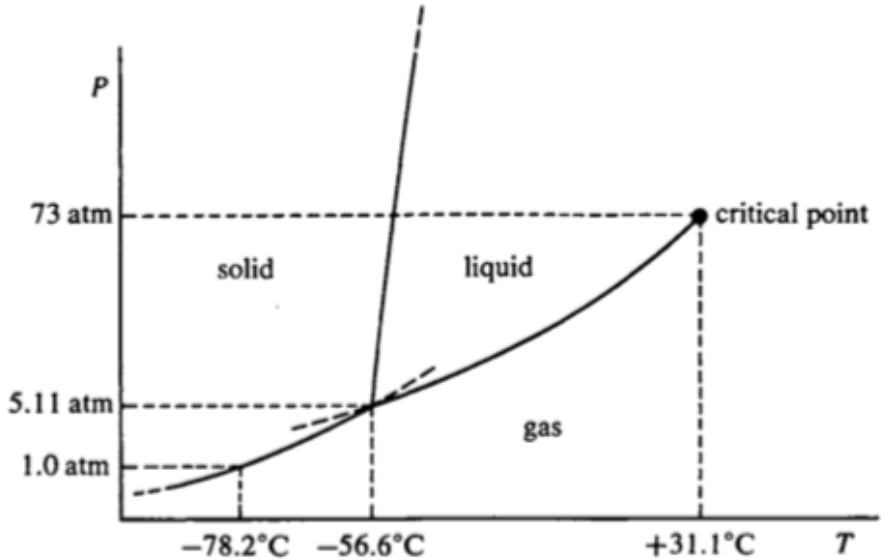


FIGURE 5-9. *The PT phase diagram for carbon dioxide. Dry ice sublimes at normal pressures because this pressure is less than that of the triple point for* CO_2. *At pressures above 5.11 atm dry ice will melt in what we usually think of as a "normal" manner.*

1 Regola delle fasi

2 Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

3 Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

4 Sistemi a due componenti: equilibrio solido-liquido

Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

sistema Anilina(A)-Esano(H)

- Soluzioni ideali: miscibilità completa
- Deviazioni positive: possono portare a miscibilità parziale
  - sistema bifasico (soluzioni coniugate): fase ricca in A (satura in H) e fase ricca in H (satura in A)

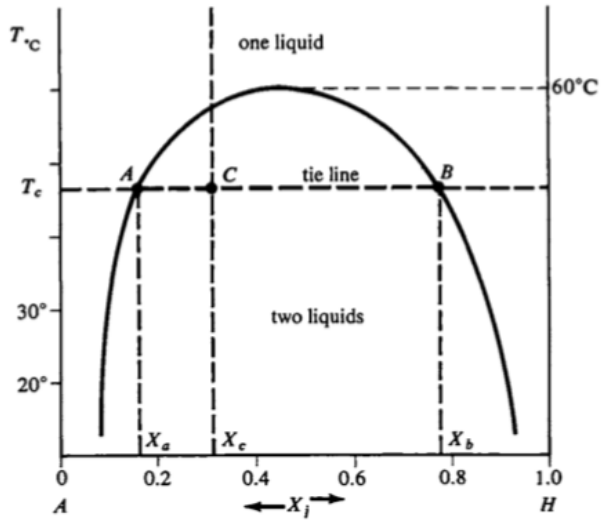


FIGURE 6-22. *Solubility curve for aniline (A) and hexane (H) at moderate pressures. Below 60°C, two immiscible solution phases exist, of compositions given by the end points of a horizontal tie line at the temperature concerned. At 60°C the compositions of the two phases coincide and only one phase exists. This is called the* upper consolute temperature.

Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

sistema Anilina(A)-Esano(H)

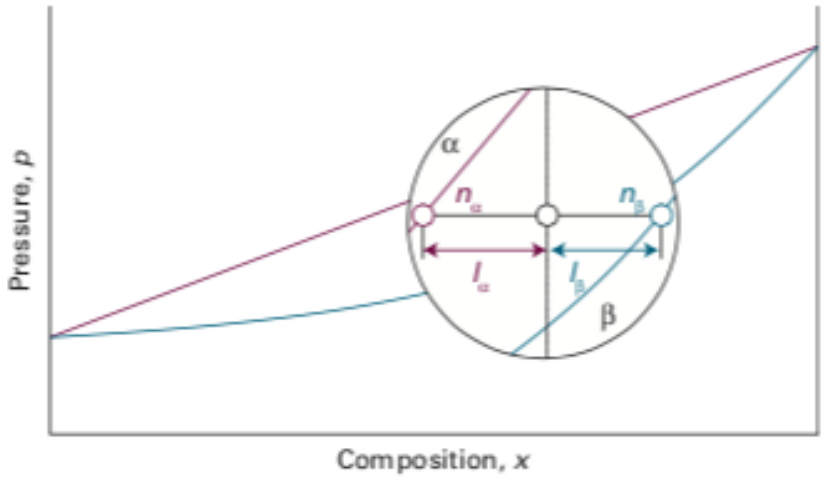
- Solubilità reciproca di Aniline (A) e Esano (H) aumenta all'aumentare di T
  - completa per $T > 60°C$ (T consoluta superiore)
  - KE sufficiente a superare la barriera energetica di associazione
- Ammontari relativi: $\frac{n_A}{n_B} = \frac{CB}{AC} = \frac{x_B - x_C}{x_C - x_A}$
  - linee orizzontali: tie-lines
  - linee verticali: isoplette (composizione costante)
  - isopletta critica: passa per il max. della curva di solubilità

Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

lever rule (regola della leva)

- $n_t = n_\alpha + n_\beta$
- $z_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{x_A n_\alpha + y_A n_\beta}{n_\alpha + n_\beta}$
- $n_\alpha(z_A - x_A) = n_\beta(y_A - z_A) \Longrightarrow n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$



Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

sistema H_2O-trietilammina

- Deviazione negativa dalla idealità per basse T ($\Delta_{mix}H < 0$)
  - miscibilità completa per $T < 18.5°C$ (T consoluta inferiore)
  - alte T favoriscono la rottura delle associazioni

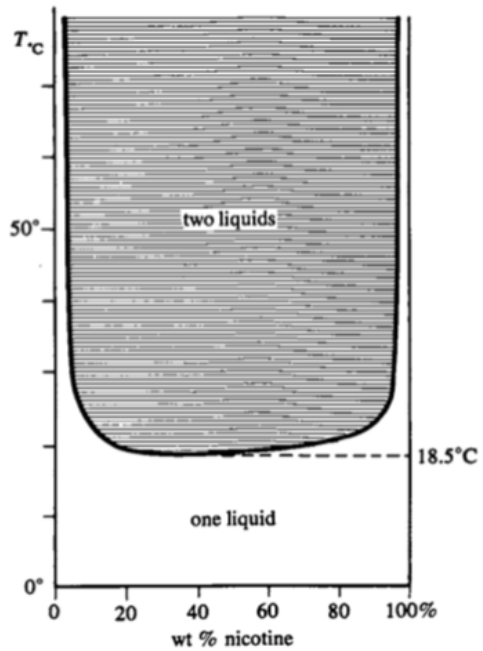


FIGURE 6-23. *Triethylamine and water are completely miscible* below *18.5°C, but separate into two immiscible solutions above this* lower consolute temperature. *The two-phase region is shaded with horizontal tie lines. What happens to the lever principle on a plot such as this of weight percent instead of mole fraction?*

Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

sistema H_2O-nicotina

- Miscibilità completa per $T < 61°C$ (T consoluta inferiore)
- Miscibilità completa per $T > 208°C$ (T consoluta superiore)
  - deviazioni negative a basse T, positive ad alte T

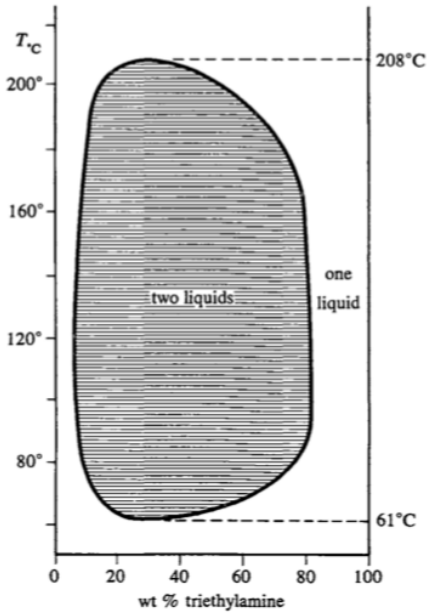


FIGURE 6-24. *Nicotine and water show both an upper and a lower consolute temperature, with limited miscibility at intermediate temperatures. These data were collected from mixtures sealed in capillaries, so that pressure in fact rises with temperature. For the true pressure when the upper consolute point was measured, see Exercise 6-14.*

Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

effetto della pressione sulla miscibilità: sistema H_2O-MEK

- Alte p favoriscono l'associazione
  - $\Delta_{mix} V < 0$
- Miscibilità completa per p sufficientemente elevate

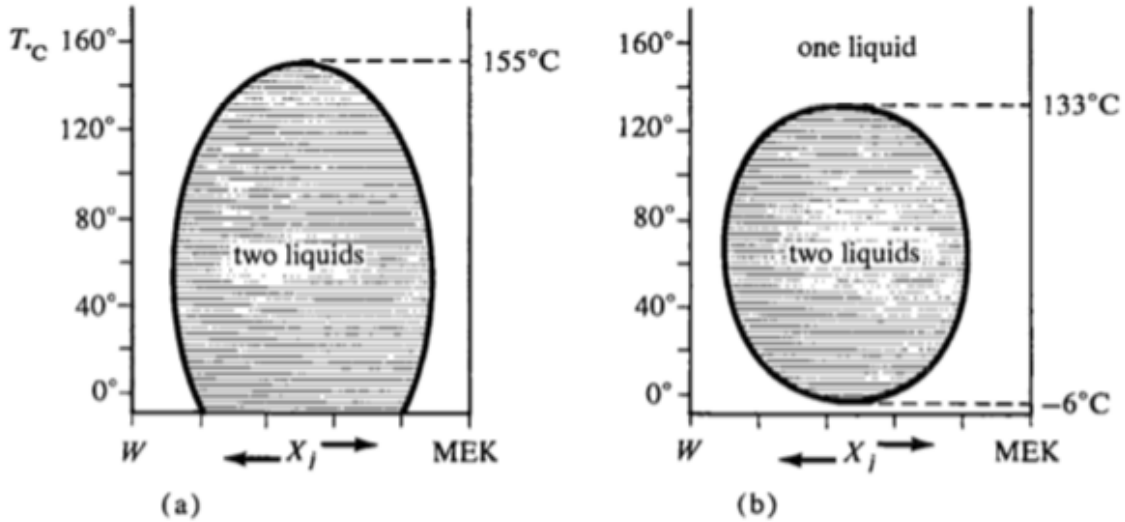


FIGURE 6-25. *Miscibility of methyl ethyl ketone* (MEK) *and water* (*W*) *at moderate pressures* (a) *and at* 150 atm *pressure* (b). *The vapor pressure of water at the upper consolute temperature of* 155°C *is approximately* 5 atm, *and the vapor pressure becomes* 150 atm *at* 343°C.

Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

Soluzioni liquide

diagramma completo p-T-x

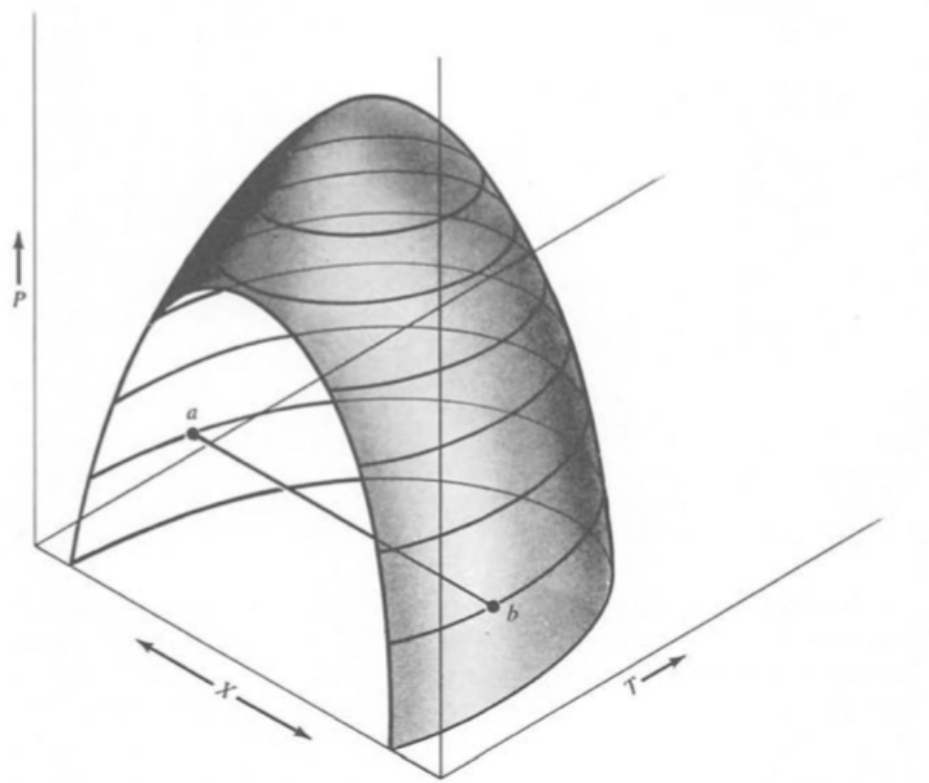


FIGURE 6-26. *The complete pressure–temperature–composition diagram for two partially miscible liquids. Figures 6-22 to 6-25 are sections normal to the P axis. The ends of the tie line ab give the compositions of the two immiscible phases which will be present for any P, T, and X_1 point falling on the tie line. The relative molar amounts of the two phases will be given by the position of the PTX point on the tie line, in accordance with the lever principle. (X_1 is the* over-all *composition of both phases.)*

1 Regola delle fasi

2 Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

3 Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

4 Sistemi a due componenti: equilibrio solido-liquido

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

dipendenza di p dalla composizione della fase liquida

- $p_i = x_i p_i^*$ (Legge di Raoult)
  - x_i: frazione molare del componente i (fase liquida)
  - p_i^*: pressione di vapore del componente puro
- Seguita da tutti i componenti per ogni composizione
  - stesso tipo di interazioni A–A, B–B, e A–B
- $p_t = p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$ (linea del liquido)

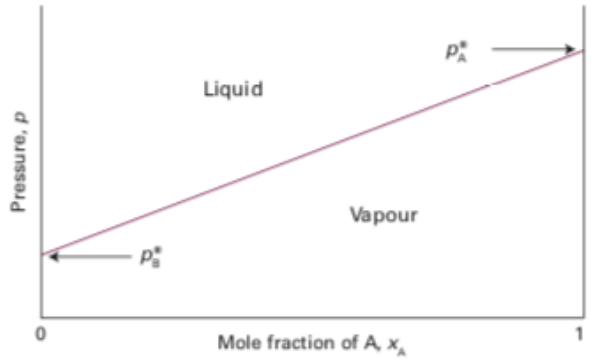


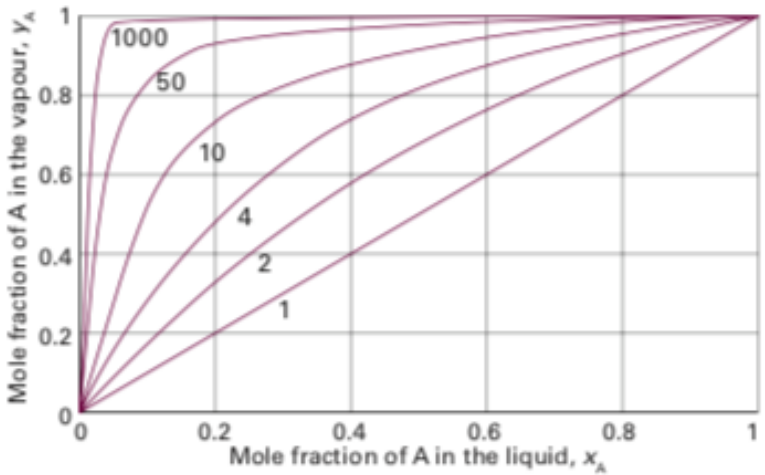
diagramma p vs composizione per una soluzione ideale

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

separazione di miscele per distillazione

- La fase vapore è più ricca nel componente più volatile
- $y_A = \frac{p_A}{p_t} = \frac{x_A p_A^*}{x_A p_A^* + x_B p_B^*}$ (Legge di Dalton)
- $\frac{y_A}{x_A} = \frac{1}{x_A + x_B \left(\frac{p_B^*}{p_A^*} \right)}$
  - $p_A^* = p_B^* \Longrightarrow y_A = x_A$
  - $p_A^* > p_B^* \Longrightarrow y_A > x_A$



Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

separazione di miscele per distillazione

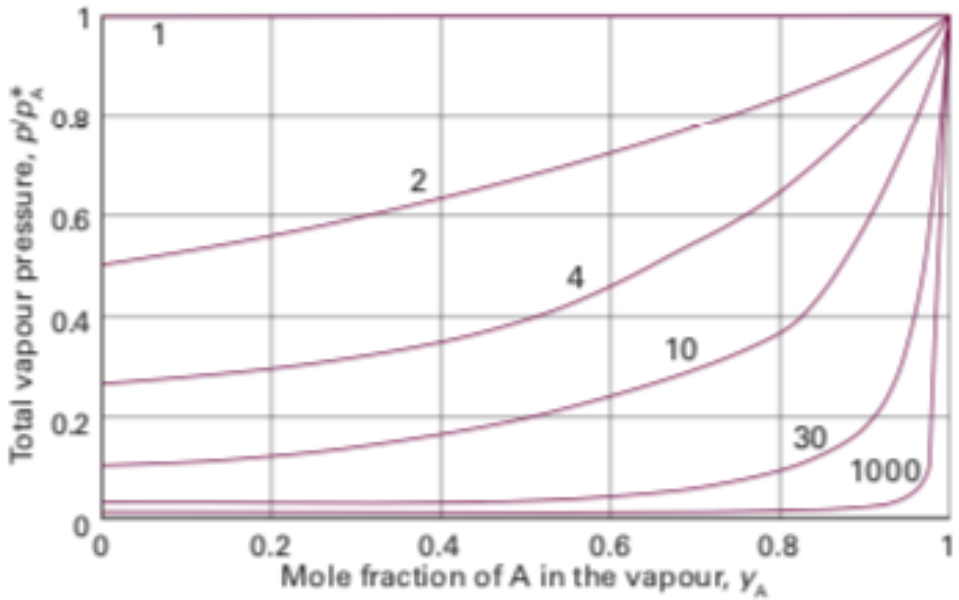
- Determinare la % in massa di CCl_4 (p_A^*=114.5 torr) nella fase vapore all'equilibrio in una soluzione ideale equimolare con $CHCl_3$ (p_B^*=199.1 torr) a T=25°C.
- $x_A = x_B = 0.5$
- $\frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A p_A^*}{x_B p_B^*} = \frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{114.5}{199.1} = 0.5751$
- $\frac{y_A}{y_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{w_A}{w_B}\left(\frac{M_B}{M_A}\right) = 0.5751$
  - M_A=153.82 g/mol; M_B=119.38 g/mol
- $\frac{w_A}{w_B} = 0.741 \Longrightarrow \%w_A$=42.6%

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

dipendenza di p dalla composizione della fase vapore

- $y_A = \frac{p_A}{p_t}$ (Legge di Dalton)
  - y_A: frazione molare del componente A (fase vapore)
  - p_t: pressione di vapore della miscela
- $p_t = \frac{p_B^* p_A^*}{p_A^* + y_A(p_B^* - p_A^*)}$ (curva del vapore)



Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

diagrammi di fase isotermi

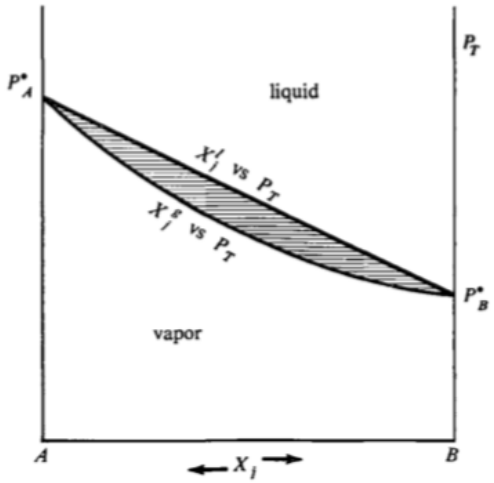


FIGURE 6-28. *The composition of liquid (X_j^l) and gas (X_j^g) phases in an ideal solution as a function of total pressure P_T. The two-phase region is shaded with horizontal tie lines.*

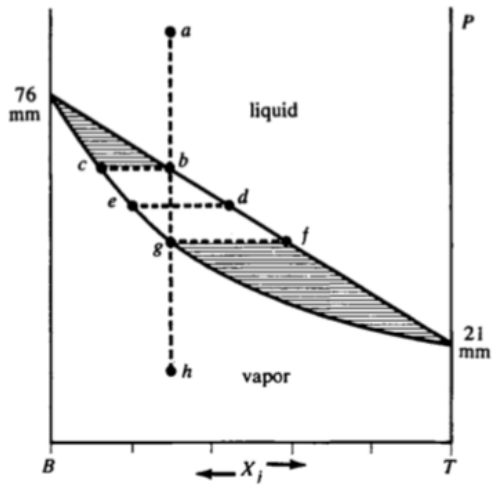


FIGURE 6-29. *Composition of liquid and vapor as a function of pressure at 20°C for benzene (B) and toluene (T), which form a nearly ideal solution. The straight liquid-composition line has been seen before in Figure 6-1, but at 25°C.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

diagrammi di fase isotermi

- Retta *a*-*h*: isopletta
- Zona monofasica liquida, $p = 1$, sopra la linea del liquido
- Zona monofasica vapore, $p = 1$, sotto la curva del vapore
- Zona bifasica, $p = 2$, compresa tra le due curve
  - composizione delle fasi in equilibrio: estremi della tie-line

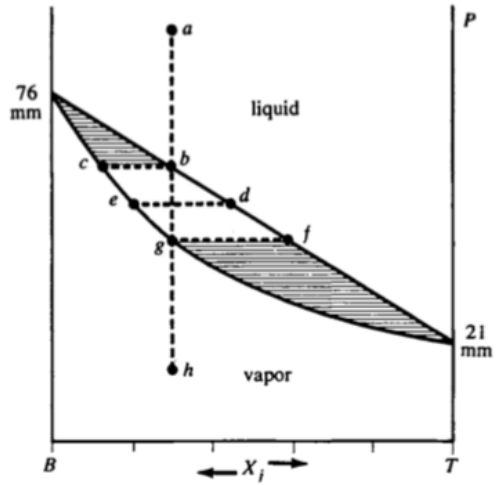


FIGURE 6-29. *Composition of liquid and vapor as a function of pressure at 20°C for benzene (B) and toluene (T), which form a nearly ideal solution. The straight liquid-composition line has been seen before in Figure 6-1, but at 25°C.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

diagrammi di fase isobari

- A p_t fissata, $p_t = p_B^* - x_A(p_B^* - p_A^*)$ (di solito p_t=1atm)
  - $x_A = \frac{p_B^* - p_t}{p_B^* - p_A^*}$
  - $y_A = \frac{(p_t - p_B^*)p_A^*}{p_t(p_A^* - p_B^*)}$

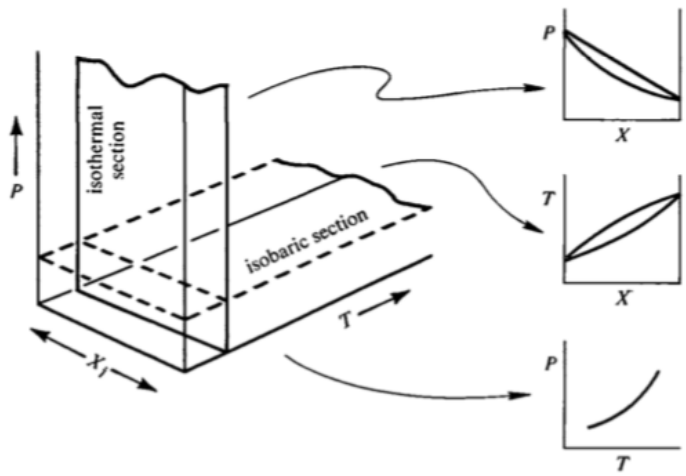


FIGURE 6-27. *The pressure, temperature, and over-all composition axes of a full three-dimensional two-component phase diagram. Isothermal, isobaric, and pure-component sections are shown to the right.*

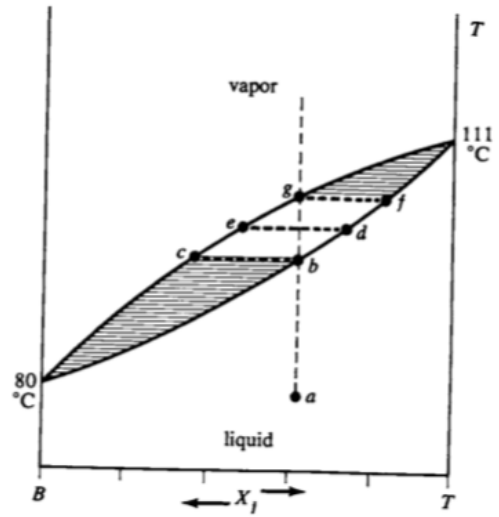


FIGURE 6-30. *Boiling point diagram for benzene (B) and toluene (T) at* 1 atm *pressure. At any temperature, the upper curve gives the composition of the vapor and the lower curve the composition of the liquid with which it is in equilibrium.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

diagramma completo p-T-x

- Il diagramma completo p-T-x può essere costruito:
  - costruendo diagrammi isotermi a varie T
  - costruendo diagrammi isobari a varie p

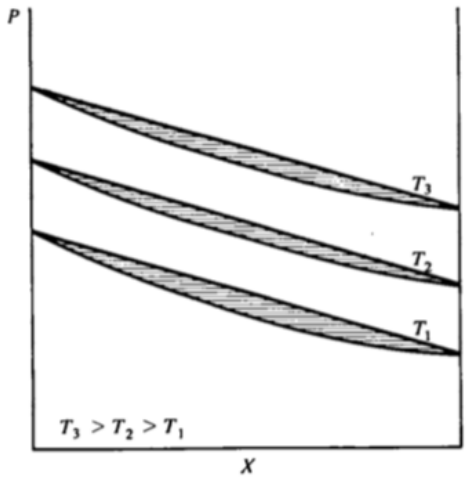


FIGURE 6-31. *The rise of the vapor pressure curves to higher pressures as temperature is increased.*

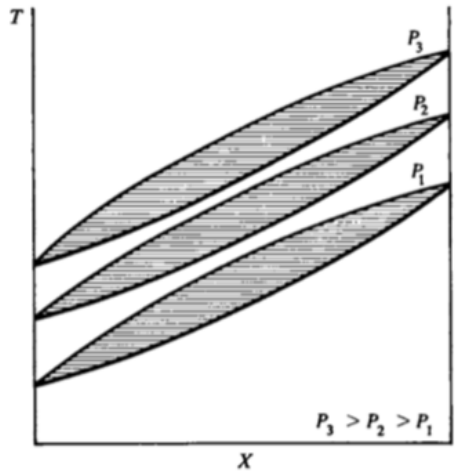
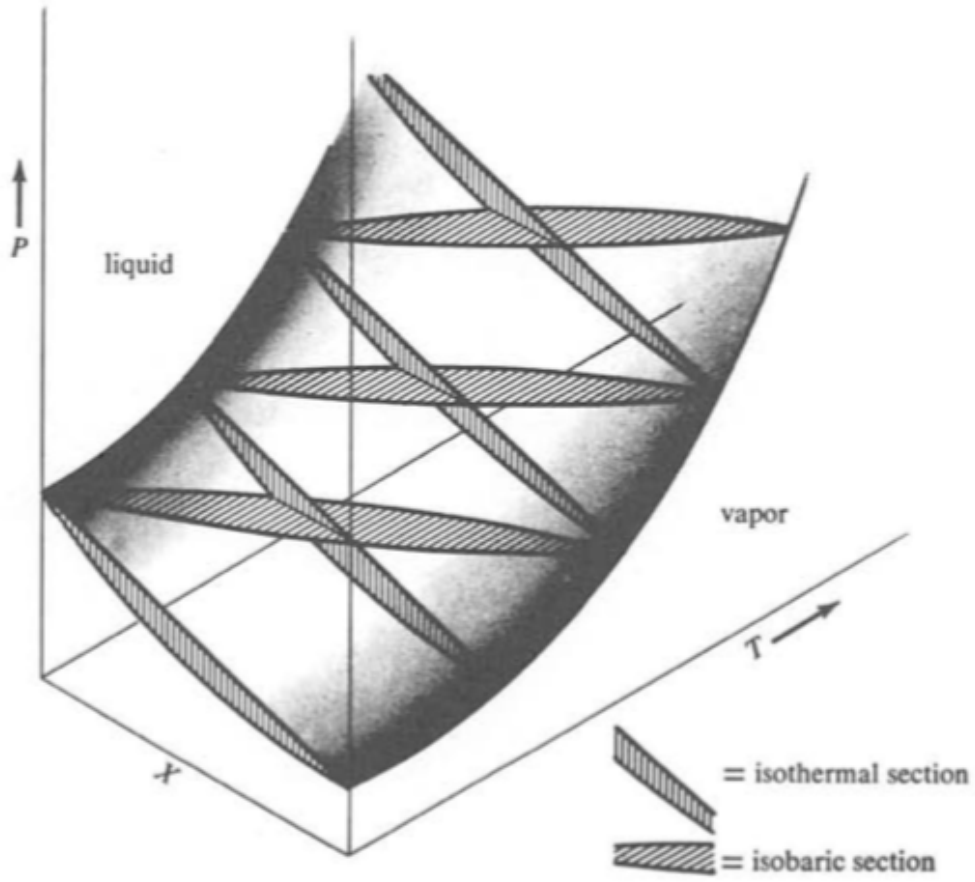


FIGURE 6-32. *The rise of boiling point curves to higher temperatures as the pressure is increased.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

diagramma completo p-T-x



Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

separazione per distillazione

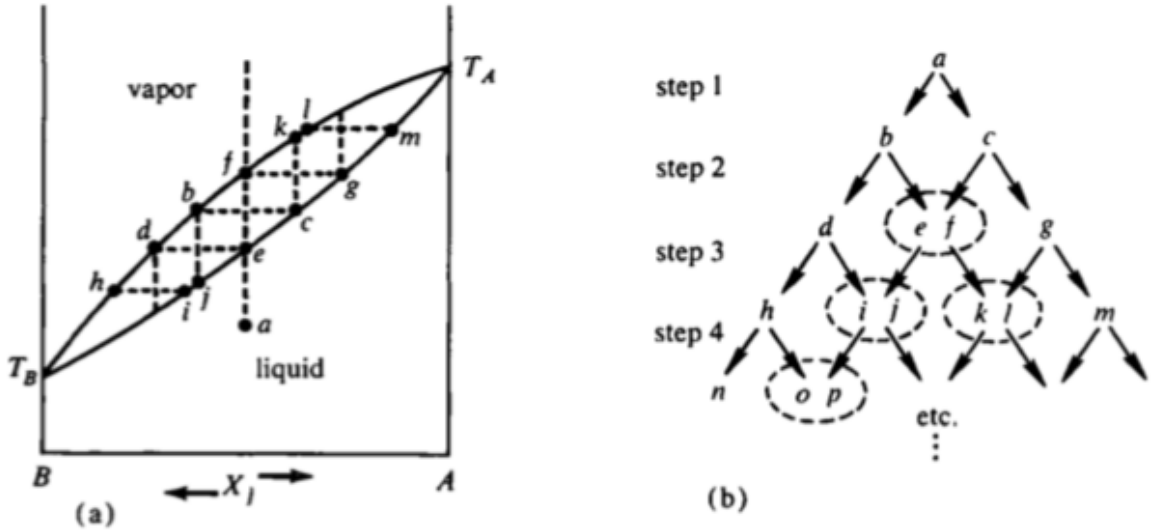


FIGURE 6-34. *Fractional distillation.* (a) *Boiling point diagram*; (b) *fractionation and recombination scheme. The liquid fraction from one sample and the vapor from the adjacent one (e and f, i and j, k and l, and so on) are of approximately the same composition and are recombined before the next heating step. This fractionation scheme is logically equivalent to the countercurrent distribution one in Figure 6-18.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

separazione per distillazione

- Stadio 1: liquido di composizione a scaldato alla T corrispondente alla tie-line b-c
  - simili proporzioni di liquido e vapore
  - vapore condensato a j
- Stadio 2: residuo scaldato alla T corrispondente alla tie-line f-g; distillato scaldato alla T corrispondente alla tie-line d-e
  - combiniamo le frazioni centrali
  - $\frac{1}{4}$ di composizione d
  - $\frac{1}{4}$ di composizione g
- Processo automatizzato in una colonna di distillazione (bubble-cup)

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Miscele binarie ideali

colonna di distillazione (tipo bubble-cap)

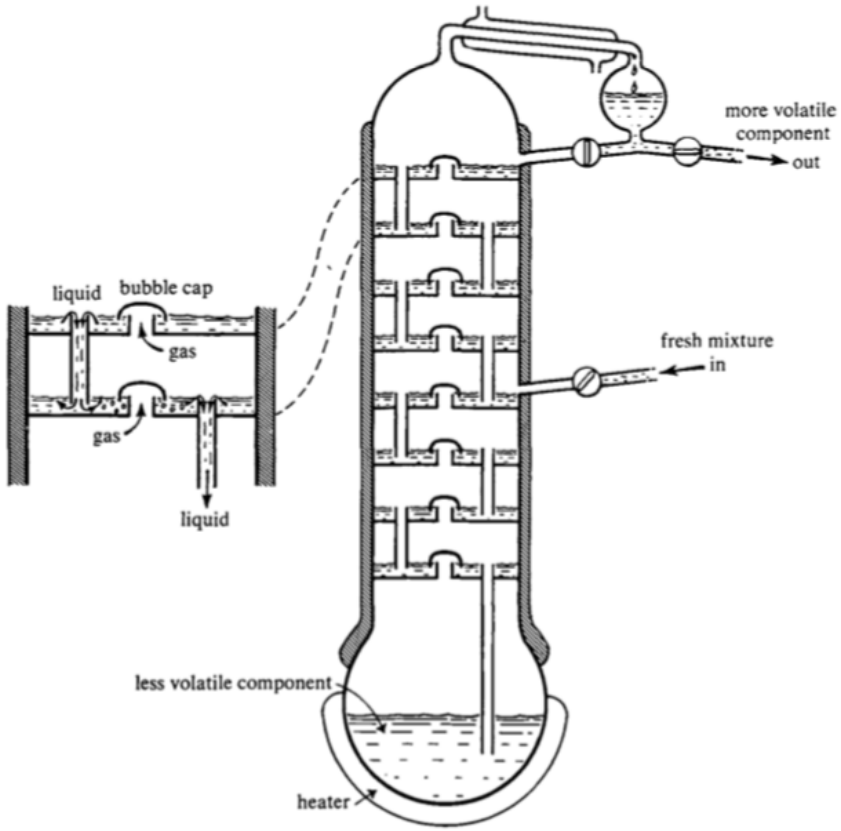


FIGURE 6-35. *Bubble-cap fractionating column for accomplishing the processes of Figure 6-34 automatically. Vapor from one stage equilibrates with liquid in the stage above, and excess liquid returns to the stage below.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Diagramma di McCabe-Thiele

determinazione del numero di piatti teorici

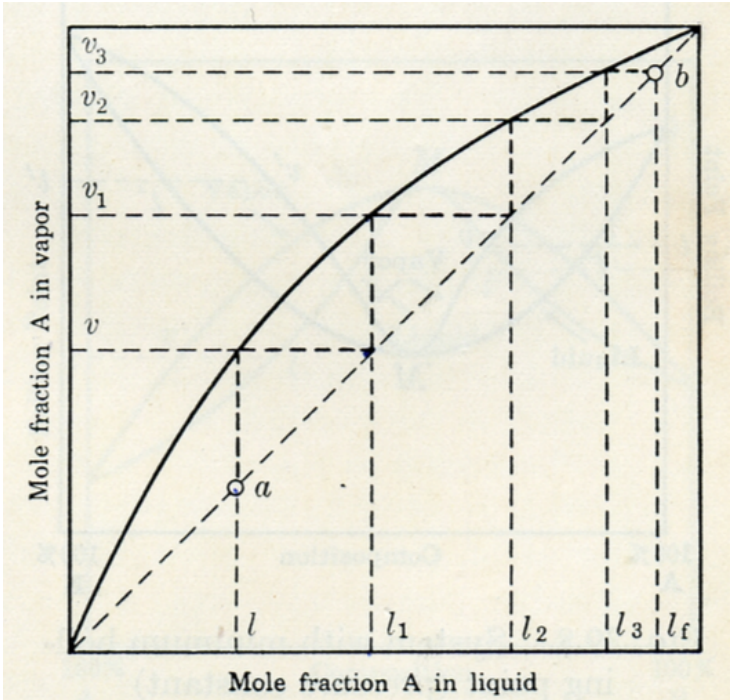


FIG. 39.7. Vapor-liquid equilibrium (pressure constant)

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni negative dalla idealità

azeotropi altobollenti

- Interazioni A–B stabilizzanti rispetto ad A–A e B–B
  - min. in p_t in diagrammi isotermi, max. in T_b in diagrammi isobari
  - corrispondenti alla composizione azeotropica (che dipende da p_t)
- Acetone-cloroformio; H_2O-acidi inorganici; alcol benzilico-*m*-cresolo

...

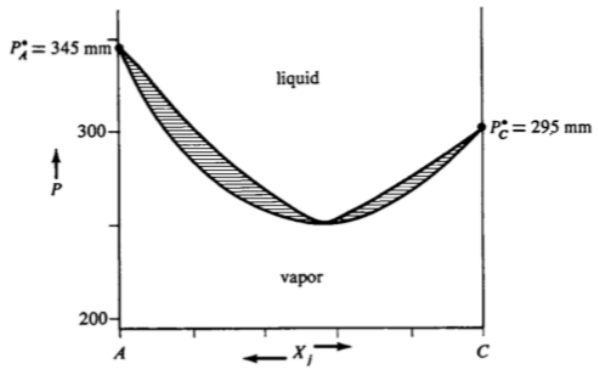


FIGURE 6-36. *Vapor pressure diagram for a solution of acetone (A) and chloroform (C), showing strong negative deviation from ideality. The upper, liquid composition curve has been seen already in Figure 6-12. Acetone and chloroform associate more strongly with one another than with themselves, and the escaping tendency of a molecule to the vapor phase is less for a solution than for a pure component. Two-phase regions are shaded with horizontal tie lines.*

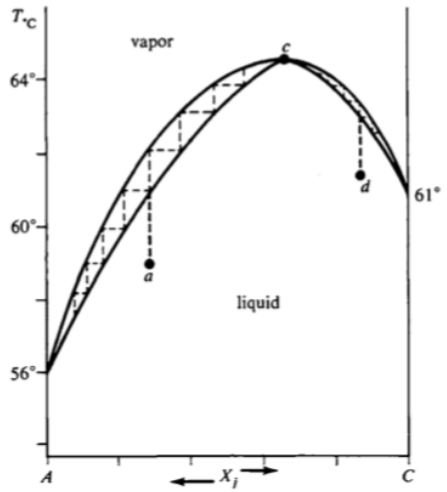
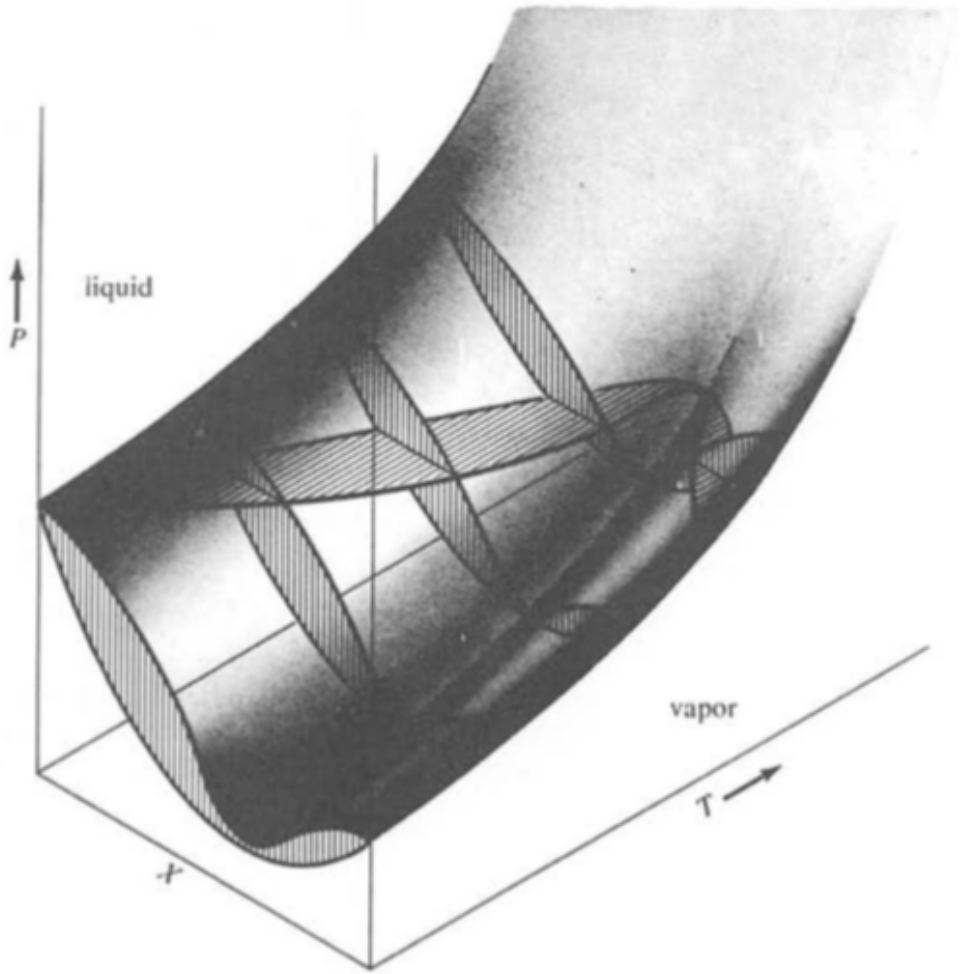


FIGURE 6-37. *Boiling point diagram for the acetone–chloroform system, showing negative deviation from ideality. Fractional distillation of a liquid of initial composition a will yield pure acetone in the distillate and an* azeotropic, *or constant boiling, mixture of composition c. If the initial concentration is that of point d, then the end result will be pure chloroform and the same azeotrope c.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni negative dalla idealità

diagramma completo *p*-*T*-*x*



Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

azeotropi bassobollenti

- Interazioni A–B destabilizzanti rispetto ad A–A e B–B
  - max. in p_t in diagrammi isotermi, min. in T_b in diagrammi isobari
  - corrispondenti alla composizione azeotropica (che dipende da p_t)
- H_2O-alcoli/idrocarburi/chetoni/aldeidi/acidi organici/ammine/eteri/esteri/...

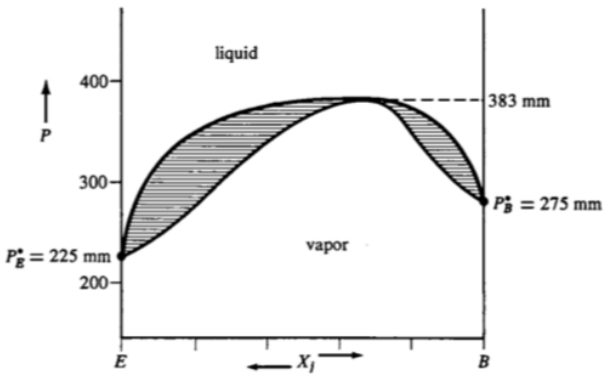


FIGURE 6-39. *Vapor pressure diagram of a solution of ethanol (E) and benzene (B), showing positive deviation. The upper, liquid composition curve is analogous to the acetone–carbon disulfide curve of Figure 6-13.*

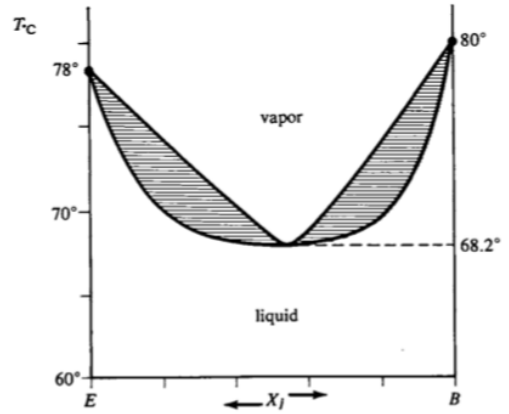


FIGURE 6-40. *Boiling point diagram at* 1 atm *for the ethanol–benzene system, showing a minimum-boiling azeotrope. Fractionation of a solution to the left of the azeotropic composition would yield pure ethanol and a distillate of the constant azeotropic composition. From this figure and Figure 6-39, try to imagine the full PTX diagram for positive deviation, analogous to Figures 6-33 and 6-38.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

immiscibilità in fase liquida

- Forti deviazioni positive
- Basse p abbassano T_b e favoriscono la immiscibilità
- Vaporizzazione può avvenire prima della completa miscibilità

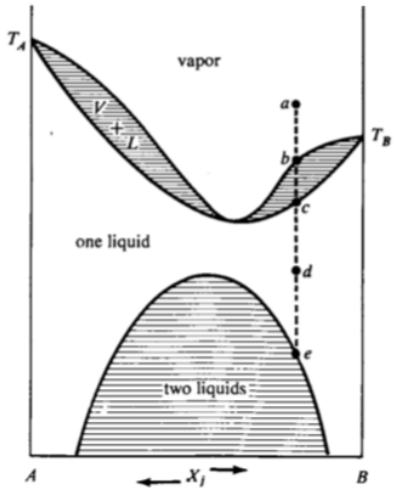


FIGURE 6-41. *Liquid–vapor phase diagram at constant pressure for a solution which shows both positive deviation from ideality and partial liquid miscibility at lower temperatures. Liquid–vapor and liquid–liquid two-phase regions are shaded with horizontal tie lines.*

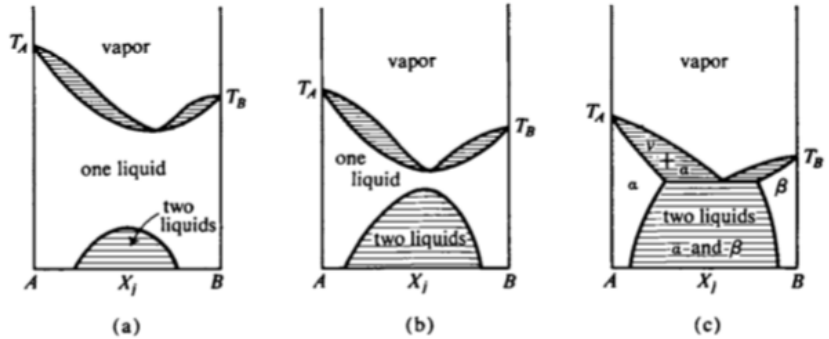


FIGURE 6-42. *The effect of pressure on the phase diagram of Figure 6-41:* (a) *high pressure,* (b) *intermediate pressure, and* (c) *low pressure.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

sistema H_2O-butanolo

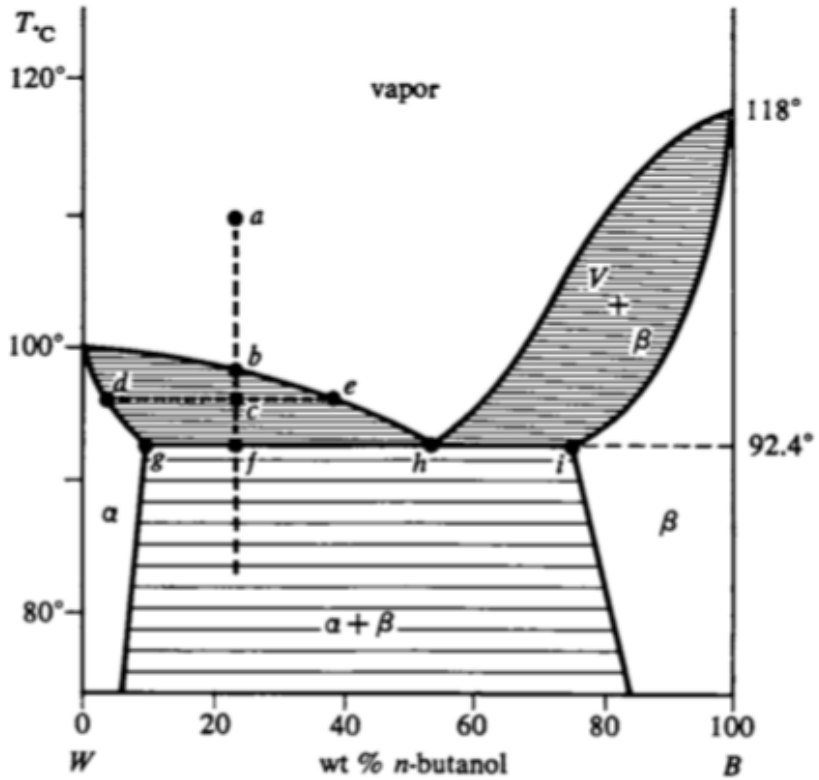


FIGURE 6-43. *Isobaric phase diagram at* 1 atm *of the system of water (W) and n-butanol (B). The immiscible solutions α and β vaporize before a high enough temperature can be reached to cause complete miscibility.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

sistema H_2O-butanolo

- Vapore ad a viene raffreddato
- c: vapore (e) e fase α (d) in equilibrio
  - α: fase ricca in W, satura in B
- $g - h - i$: retta a varianza zero, T=92.4°C
  - tre fasi (2 liquide, α e β, e vapore) all'equilibrio
  - $\frac{w_\alpha}{w_v} = \frac{fh}{gf}$
  - T resta costante finche esiste la fase vapore ($V \longrightarrow \alpha + \beta$)
- $T < 92.4$°C: 2 fasi liquide α e β (sistema monovariante)
  - $\frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{fi}{gf}$

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

sistema H_2O-butanolo

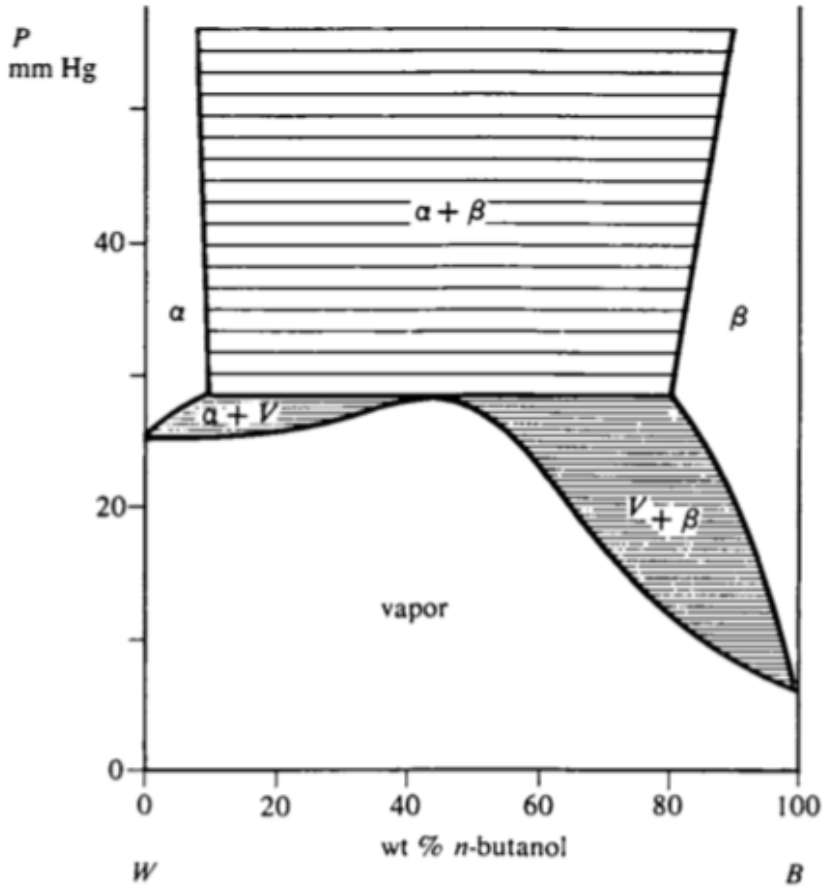
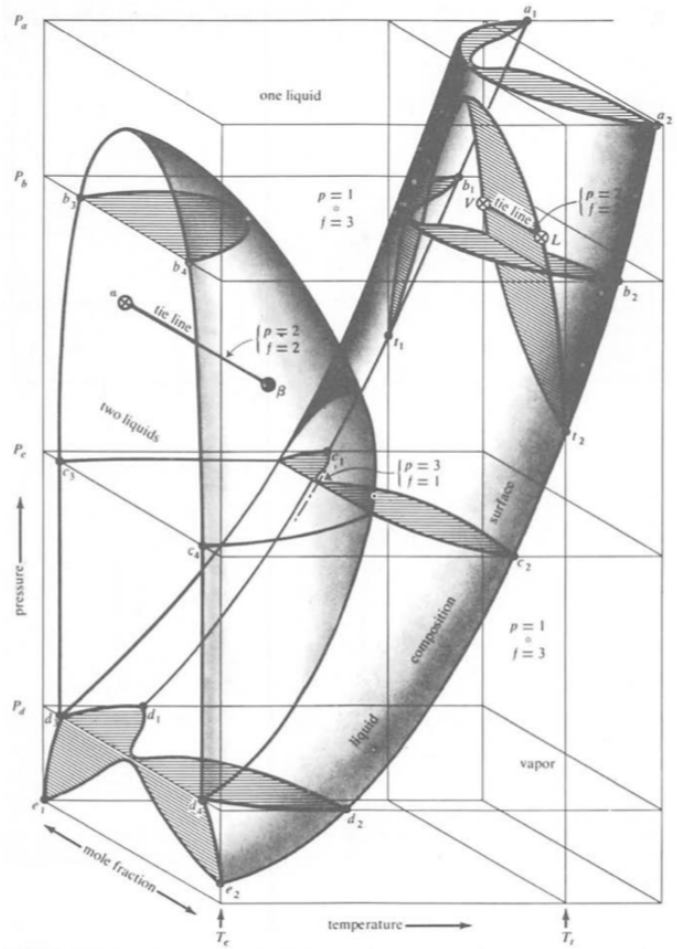


FIGURE 6-44. *Isothermal phase diagram at 25°C of the n-butanol–water system.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

diagramma completo p-T-x



Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

diagramma completo p-T-x

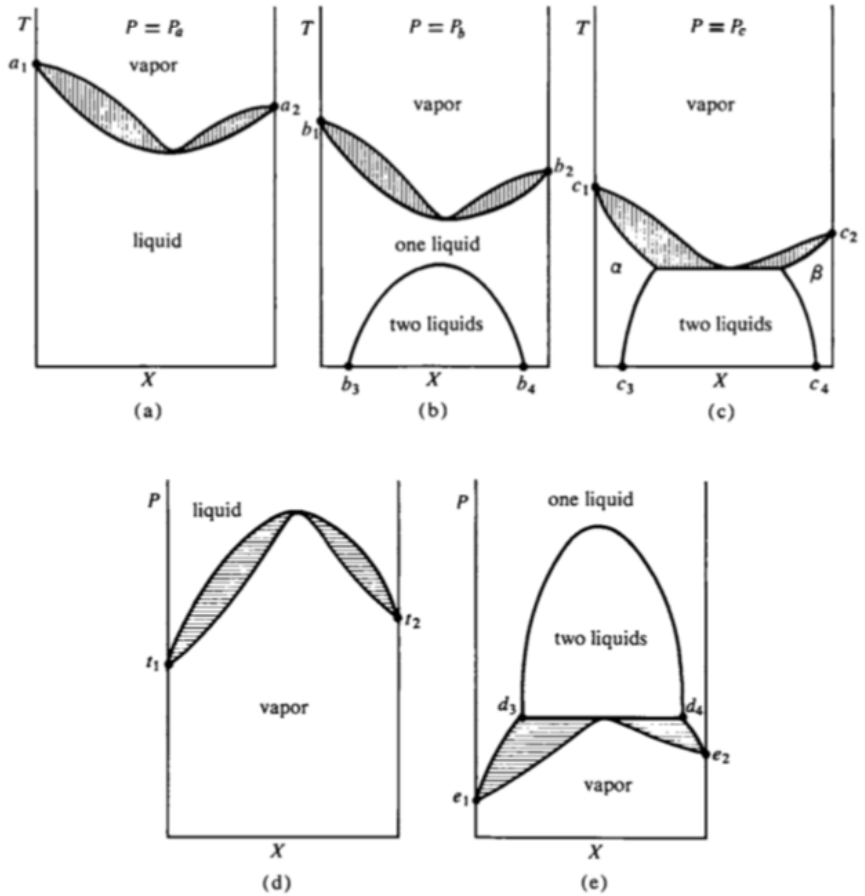


FIGURE 6-46. *Sections through the full PTX diagram of Figure 6-45.* (a)–(c) *are at constant pressure, and* (d) *and* (e) *are at constant temperature. Shading is for emphasis only, in conformity with Figure 6-45.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

immiscibilità liquida senza forti deviazioni positive

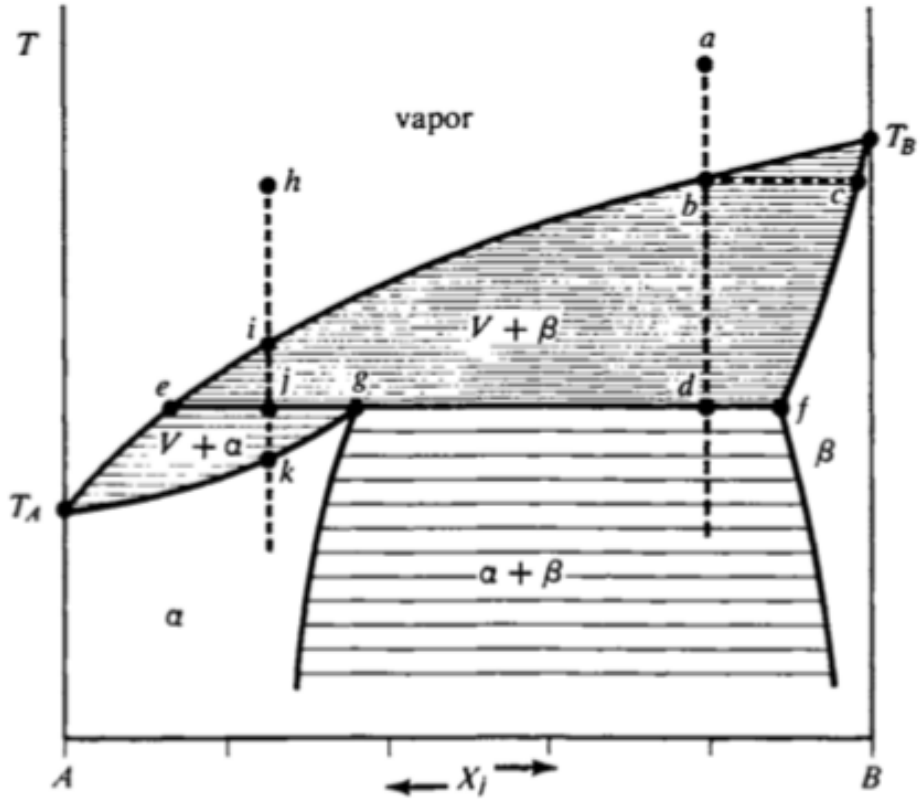


FIGURE 6-47. *The liquid–vapor analog of peritectic behavior in solid–liquid systems (Figure 6-57).*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

immiscibilità liquida senza forti deviazioni positive

- Vapore ad a viene raffreddato
- Vapore (b) e fase β (c) in equilibrio
  - β: fase ricca in B, satura in A
- $e - g - f$: retta a varianza zero
  - tre fasi (2 liquide, α e β, e vapore) all'equilibrio
  - composizione di α intermedia tra β e vapore
  - $V + \beta \longrightarrow \alpha$
  - T resta costante finche esiste il vapore
- A T più basse: fasi liquide α e β

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Deviazioni positive dalla idealità

immiscibilità liquida senza forti deviazioni positive

- Vapore ad h viene raffreddato
- $e - g - f$: retta a varianza zero
  - tre fasi (2 liquide, α e β, e vapore) all'equilibrio
  - $\beta + V \longrightarrow \alpha$
  - T resta costante finche esiste la fase β
- k: vapore (tracce) e fase α
- A T più basse: fase liquida α

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Distillazione in corrente di vapore (steam distillation)

purificazione di composti organici (alternativa alla distillazione a pressione ridotta)

- Usualmente il carrier è il vapore acqueo
  - bassa massa molare e immiscibile con il composto organico

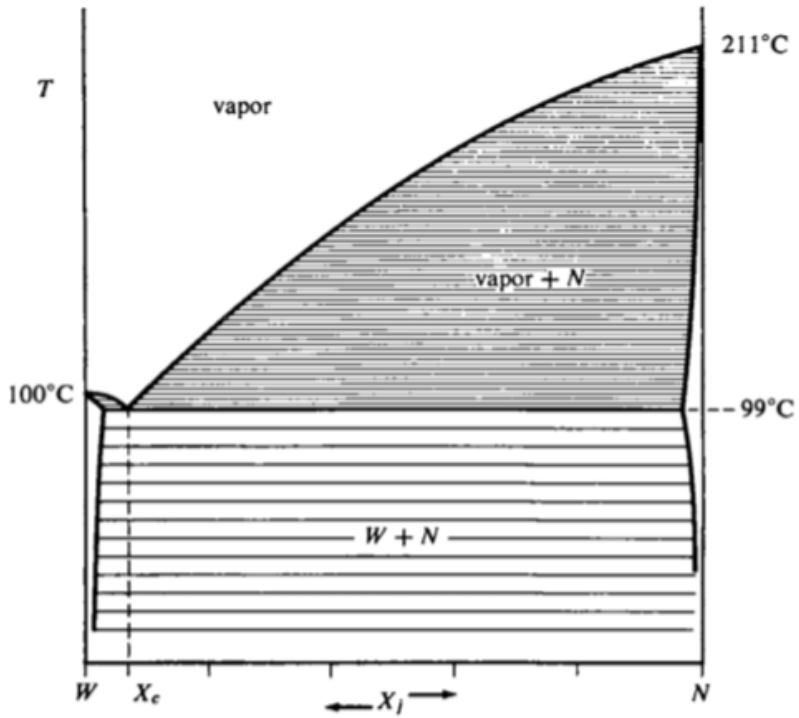


FIGURE 6-48. *Phase diagram at* 1 atm *pressure for water* (*W*) *and nitrobenzene* (*N*), *to illustrate the process of steam distillation.*

Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

Distillazione in corrente di vapore (steam distillation)

purificazione di composti organici (alternativa alla distillazione a pressione ridotta)

- $p_t \sim p_W^* + p_N^*$
  - $p_W^* = 733\text{mmHg}$
  - $p_N^* = 27\text{mmHg}$
- $\frac{p_W^*}{p_N^*} = \frac{733}{27} = 27.1$
  - $\frac{n_W}{n_N} = \frac{w_W}{w_N}\left(\frac{M_N}{18.015}\right)$
- $\frac{w_W}{w_N} = \frac{\left(\frac{733}{123}\right)}{\left(\frac{27}{18}\right)} = 4$
  - $\frac{w_W}{w_N} < \frac{n_W}{n_N}$
- Nitrobenzene (T_b=211°C) può essere distillato a 99°C in corrente di vapore

1 Regola delle fasi

2 Sistemi a due componenti: immiscibilità liquida

3 Sistemi a due componenti: equilibrio liquido-vapore

4 Sistemi a due componenti: equilibrio solido-liquido

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

diagrammi di fase solido-liquido

- Importanti per studiare proprietà chimico-fisiche dei solidi (metalli e leghe)
- Simili ai diagrammi di fase liquido-vapore
- Scarsa dipendenza dalla pressione
  - sezioni isobare virtualmente le stesse
- Sistemi a due componenti: $f = 3 - p$ (sezioni isobare)

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

struttura delle soluzioni solide

- Alloys interstiziali: B occupa siti interstiziali del reticolo di A
  - piccole dimensioni degli atomi di B
  - acciai: leghe interstiziali di C in Fe (max. 6%)
  - Fe_4N: fcc Fe con N al centro della cella cubica
- Alloys sostituzionali: B occupa siti reticolari di A
  - simili dimensioni di A e B
  - A e B cristallizzano in reticoli simili (con simili parametri di cella)

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

impaccamenti compatti in metalli e alloys: strutture hcp, fcc, e bcc

- Impaccamento compatto nel piano: sfere con 6 primi vicini
- Secondo layer di sfere in corrispondenza a siti A(2) o B(3)
- Terzo layer: due possibilità:
  - sequenza ABABAB$\cdots$ $\Longrightarrow$ hcp
  - sequenza ABCABC$\cdots$ $\Longrightarrow$ fcc

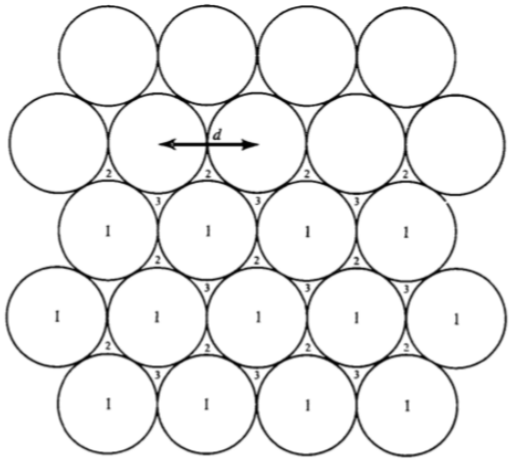


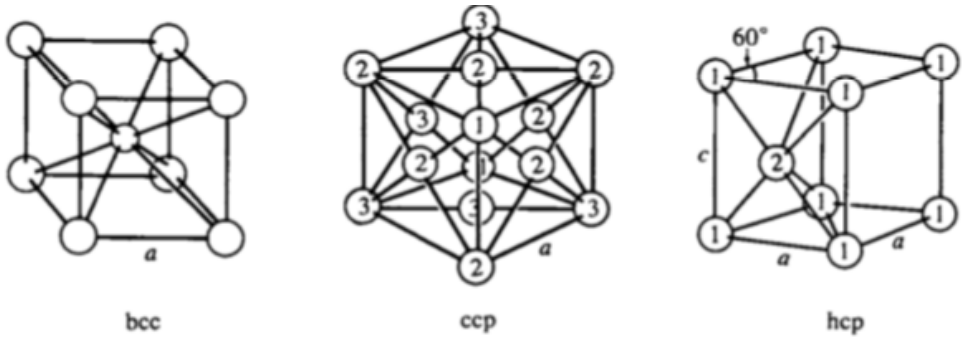
FIGURE 6-49. *Close packing of spheres in a plane. A second plane could be packed most closely to this one by having its sphere centers at the positions marked 2 or 3. If at 2, then the third plane could be centered at positions 1 like the first plane, or at 3. The first choice leads to hexagonal close packing (hcp), and the second to cubic close packing (ccp).*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

impaccamenti compatti in metalli e alloys: strutture hcp, fcc, e bcc

- fcc, hcp: stessa efficienza di impaccamento ($\sim 74\%$)
- bcc: minore efficienza di impaccamento ($\sim 68\%$)



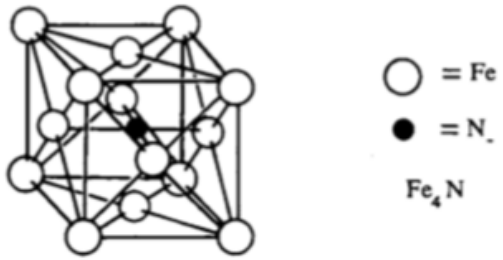


FIGURE 6-50. *The three most common crystal packing schemes in metals and alloys, and the atomic arrangement in* Fe_4N.

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

impaccamenti compatti in metalli e alloys: strutture hcp, fcc, e bcc

TABLE 6-2 CRYSTAL STRUCTURES OF SOME METALLIC ELEMENTS

ccp (four atoms/cell) (measurements are in angstroms)					
Element	Ni	Cu	Pd	Ag	La
Atomic radius	1.24	1.27	1.37	1.44	1.86
Cell dimension *a*	3.53	3.61	3.89	4.08	5.30
hcp (two atoms/cell)					
Element	Na	Ni	Zn	Cd	
Atomic radius	1.86	1.24	1.33	1.49	
a	3.77	2.65	2.66	2.98	
c	6.15	4.33	4.95	5.62	
bcc (two atoms/cell)					
Element	Na	K	Mo		
Atomic radius	1.86	2.31	1.36		
a	4.29	5.25	3.15		
Arsenic hexagonal cell (six atoms/cell)					
Element	As	Sb	Bi		
Atomic radius	1.26	1.44	1.55		
a	3.70	4.31	4.55		
c	10.55	11.27	11.86		

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

soluzioni solide ideali (alloys sostituzionali)

- A e B cristallizzano in reticoli con dimensioni di cella simili
  - Cu (fcc; a=3.61Å) e Ni (fcc; a=3.53Å)
  - Au (fcc) e Pt (fcc)
  - Sb (hcp) e Bi (hcp)
- liquidus: curva superiore (di congelamento)
- solidus: curva inferiore (di fusione)

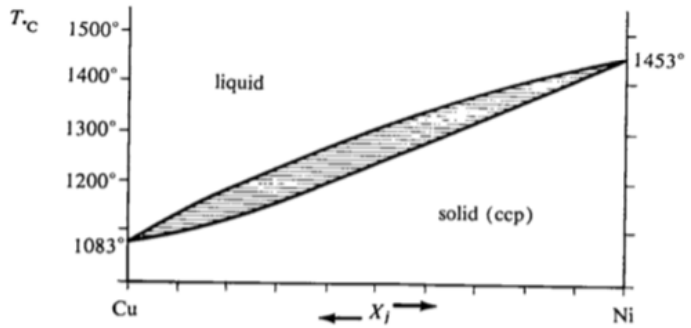


FIGURE 6-51. *Melting point diagram for the* Cu—Ni *system, which shows nearly ideal solid solution behavior. The lower curve is the solid composition and the upper curve is the liquid composition in equilibrium with it at a given temperature. The interpretation, including the use of the lever principle, is identical to that of Figure 6-30.* [*From M. Hansen,* The Constitution of Binary Alloys (*McGraw-Hill, New York, 1958*).]

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

soluzioni solide con deviazioni positive

- A e B cristallizzano in reticoli molto diversi o con parametri di cella diversi
  - Pd (fcc; a=3.89Å) e Ni (fcc; a=3.53Å)
  - KNO_3-$NaNO_3$; Cr-Co; $HgCl_2$-$HgBr_2$
  - forte strain del reticolo per composizioni intermedie

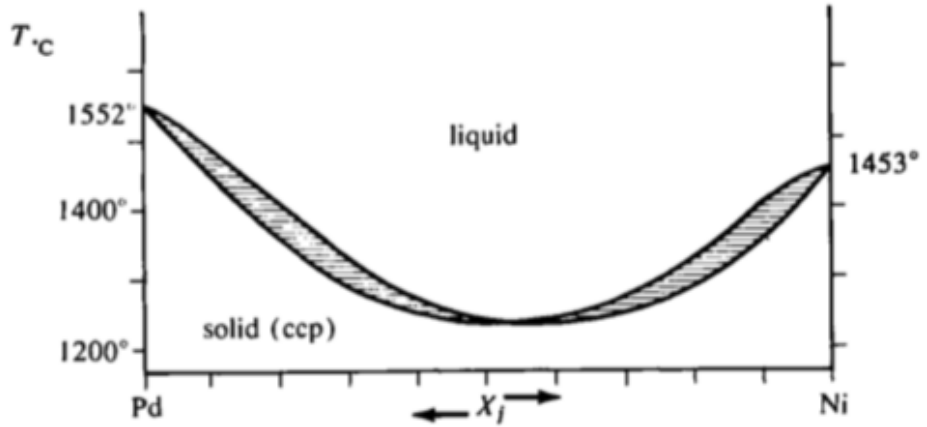


FIGURE 6-52. *Positive deviation from ideality in the* Pd–Ni *solid solution system.* (*From Hansen.*) *Compare Figure 6-40.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

soluzioni solide con deviazioni positive

- As (a=3.70Å, c=10.55Å) e Sb (a=4.31Å, c=11.27Å)
  - regione di immiscibilità in fase solida

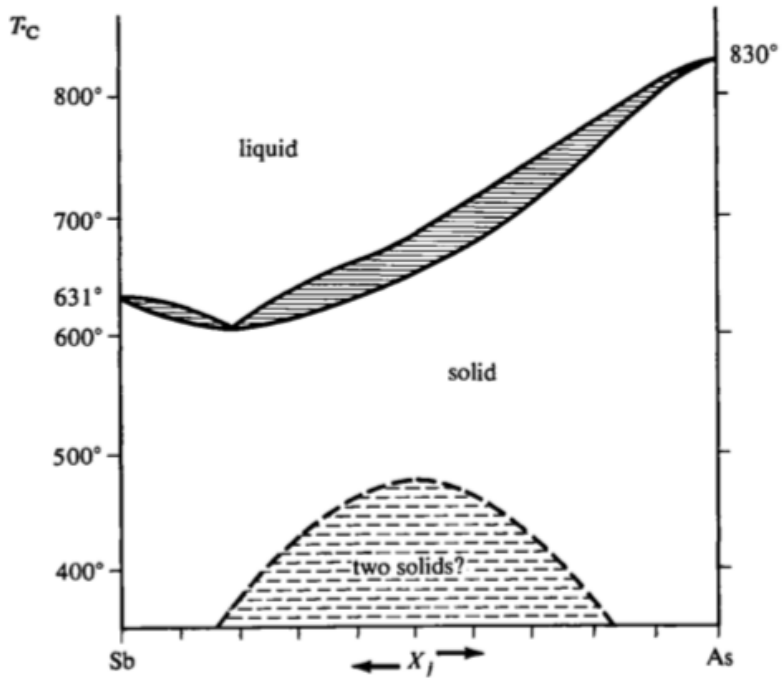


FIGURE 6-53. *Positive deviation in the* Sb–As *system, with a suggested region of two-phase solid immiscibility. The right half of the diagram, near the pure* As *ordinate, was measured at elevated pressures to keep the arsenic from subliming. (From Hansen.) Compare Figure 6-41.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

soluzioni solide con deviazioni negative

- Associazione preferenziale in fase solida
  - cristalli organici (i.e. D- e L-Carvossima)
  - i composti puri fondono a 72°C, la mix. racemica a 91.4°C

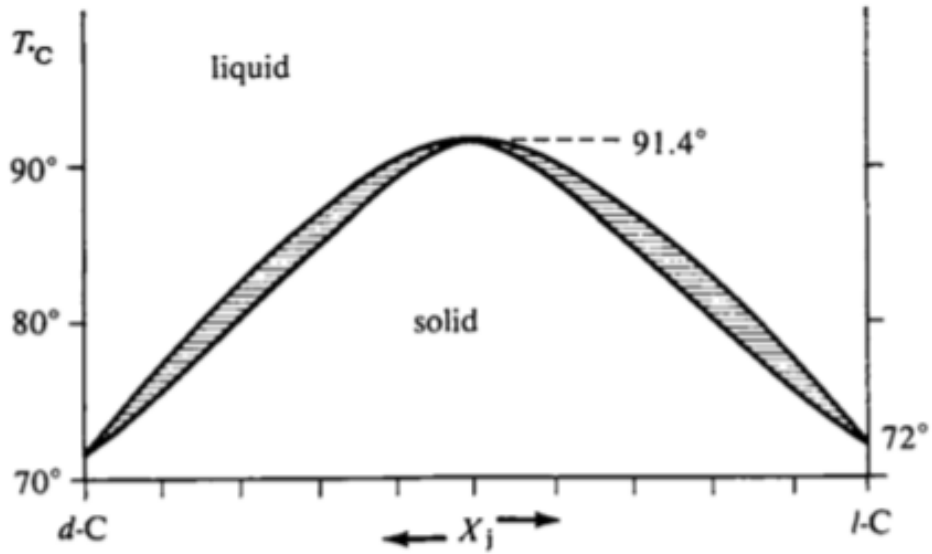


FIGURE 6-54. *Negative deviation from ideal solid solution behavior in the system of the d- and l-isomers of carvoxime. Compare Figure 6-37.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

immiscibilità in fase solida

- Dimensioni molto differenti tra A e B o differenti reticoli
- Miscibilità parziale in fase solida (fasi α e β)
- sistema Ag-Cu
  - fase α: reticolo fcc di Ag (a=4.08Å) distorto
  - fase β: reticolo fcc di Cu (a=3.61Å) distorto

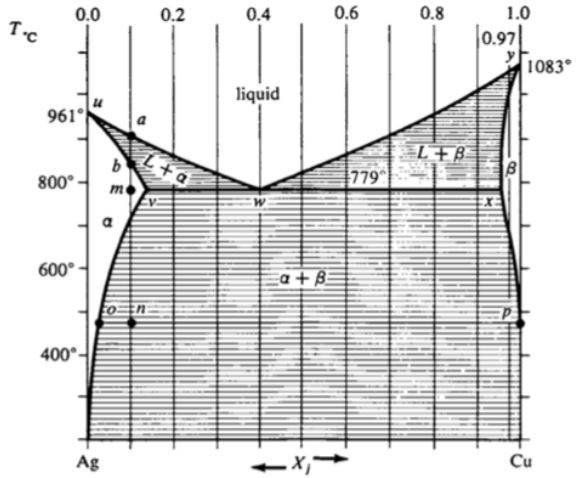


FIGURE 6-55. *Limited solid solution miscibility in the* Ag–Cu *system. The vertical lines are the concentrations for the cooling curves in Figure 6-56. Two-phase regions, solid–liquid or solid α–solid β, are shaded with tie lines. Compare Figure 6-43. (From Hansen.)*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

immiscibilità in fase solida: comportamento eutettico

- u-w-y: curva di saturazione del liquido
  - u-w per la fase solida α; w-y per la fase solida β
- u-v-x-y: punto di fusione del solido (fasi α e β)
  - u-v: composizione della fase solida α che cristallizza
- v-w-x: retta eutettica (sistema invariante)
  - *T* eutettica: T min. di stabilità del fuso centrale (fasi solide ai 2 estremi)
  - *T* eutettoide: fase solida centrale (fuso a uno dei 2 estremi), o tutte e 3 solide
- Diagramma costruito tramite analisi termica
  - raffreddamento (con una data velocità) del fuso di varie composizioni

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

analisi termica: il fuso viene raffreddato ad una data velocità costante

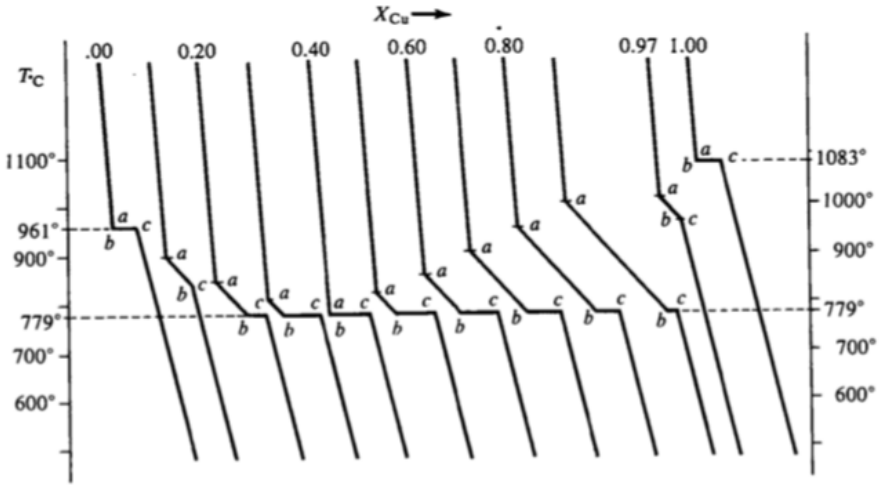


FIGURE 6-56. *A family of cooling curves for the* Ag–Cu *system of Figure 6-55. The region from the top of the curve to point a represents cooling of the liquid. From a to b, the liquid is continuing to cool, but at a slower rate since a solid phase is crystallizing out and giving off its heat of fusion. Section b to c is a eutectic halt until the last liquid crystallizes, longer or shorter depending on how much liquid was left when the liquid composition reached the eutectic point (w in Figure 6-55). From c to the bottom of the diagram, the solid phase or phases are cooling. It is from information such as these curves provide that phase diagrams like Figure 6-55 are constructed.*

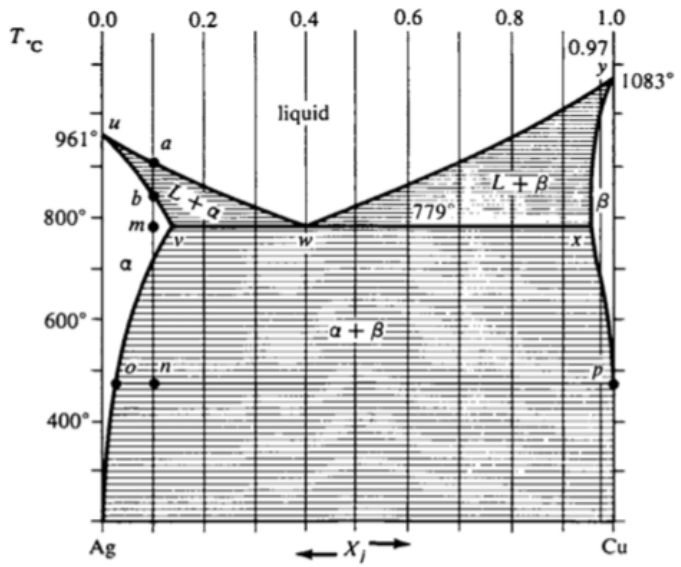


FIGURE 6-55. *Limited solid solution miscibility in the* Ag–Cu *system. The vertical lines are the concentrations for the cooling curves in Figure 6-56. Two-phase regions, solid–liquid or solid α–solid β, are shaded with tie lines. Compare Figure 6-43. (From Hansen.)*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

analisi termica di fusi di varie composizioni

- curva Ag puro:
  - transizione di fase del I ordine (a 961 °C)
  - solido composto da grandi domini cristallini di Ag
- curva Cu 10% mol:
  - a: prima comparsa della fase α ($\sim$ 905 °C). Pendenza minore del tratto (calore rilasciato dalla cristallizzazione)
  - b: il fuso è completamente consumato ($\sim$ 850 °C)
- curva Cu 20% mol:
  - comparsa della fase α a $\sim$ 860 °C
  - composizione del fuso data dalla linea $u - w$
  - w: fuso saturo nelle fasi α e β ($\sim$ 779 °C)
  - sistema zero-variante: T costante finchè non si è consumato tutto il fuso (tratto b-c)

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

analisi termica di fusi di varie composizioni

- curva Cu 40% mol:
  - composizione eutettica
  - iniziano a cristallizzare entrambe le fasi α e β
  - processo eutettico: L$\rightarrow \alpha+\beta$
  - composizione dell'eutettico non dipende dalla composizione del fuso originale
  - $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{x_\beta - x_E}{x_E - x_\alpha}$ presenti nell'eutettico
  - $\frac{E}{totale} = \frac{x' - x_\alpha}{x_E - x_\alpha}$

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

analisi termica di fusi di varie composizioni

- Cristallinità del solido determina le proprietà meccaniche:
  - domini cristallini estesi: duttile e malleabile
  - ridotta cristallinità: durezza
- Matrice eutettica ha basso grado di cristallinità (domini di dimensioni ridotte)
- Alloys interstiziali hanno maggiore durezza

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

sistema $AgNO_3$-$NaNO_3$: comportamento peritettico

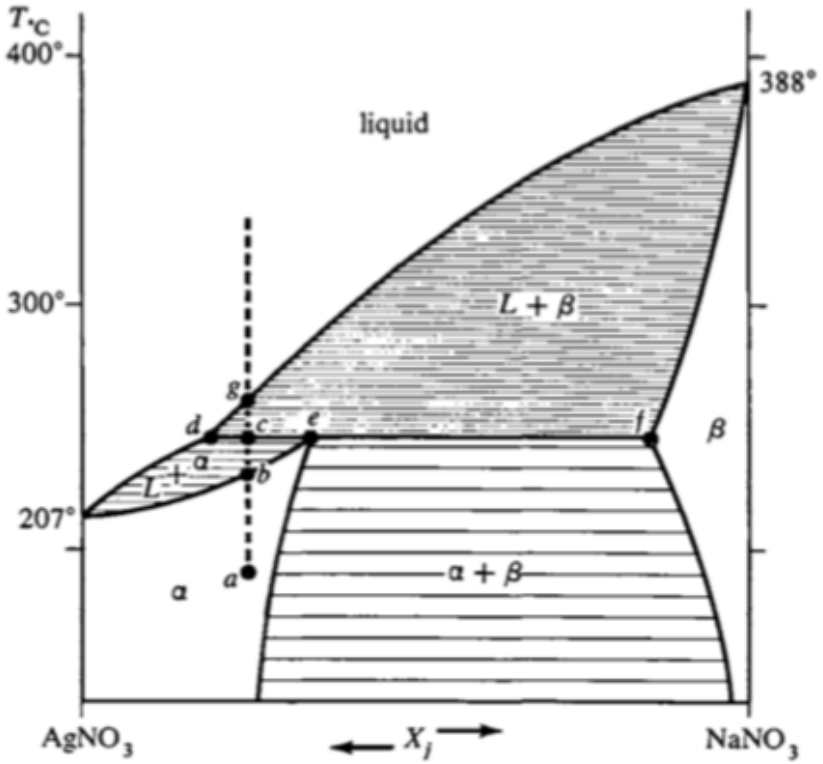


FIGURE 6-57. *Peritectic behavior in a system with a range of compositions possible in the solid phases.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

sistema $AgNO_3$-$NaNO_3$: comportamento peritettico

- Retta peritettica: retta trifasica in cui una delle due fasi estreme è un liquido
  - T max a cui è stabile una fase centrale solida (retta d-e-f)
  - sistema zerovariante
- Reazione peritettica $\alpha \rightarrow \mathrm{L} + \beta$
  - composizioni delle fasi: lever rule
- Processo di fusione facile o incongruente
  - melting with change

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

sistema Cd-Bi

- Completa immiscibilità in fase solida (forme cristalline differenti)
- e: punto eutettico
- Simili diagrammi per KCl-AgCl; benzene-bromoformio, acido picrico-TNT ...

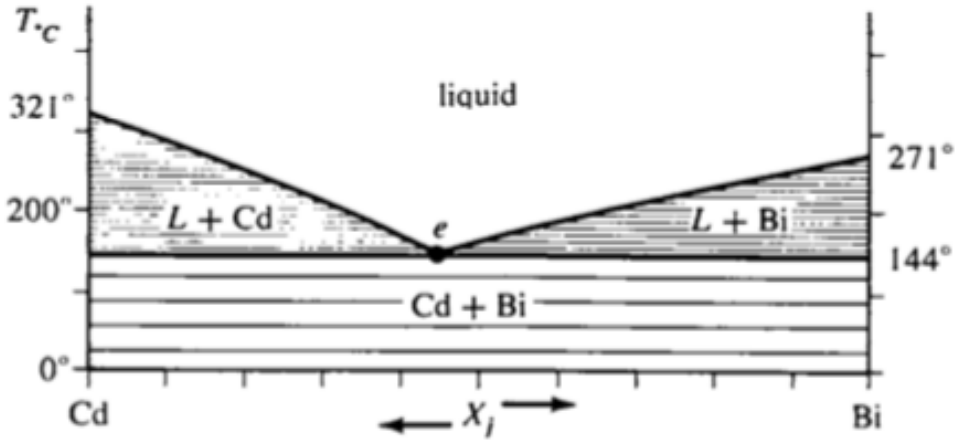


FIGURE 6-58. *Simple eutectic diagram of the* Cd–Bi *system, with complete immiscibility of the two solid phases. Figures 6-52, 6-55, and this one form a progression of increasing incompatibility of each pure component in the crystal lattice of the other. (From Hansen.)*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni solide

miscele eutettiche

- Bagni salini usati per mantenere la T costante
- Arresto termico (eutettico) finchè NaCl(s), H_2O(l) e H_2O(s) sono presenti

TABLE 6-3 TYPICAL EUTECTIC FREEZING MIXTURES

	T_e (°C)
H_2O and Na_2SO_4	− 1.1
H_2O and KCl	−10.7
H_2O and NH_4Cl	−15.4
H_2O and NaCl	−21.1
H_2O and NaBr	−28.0
H_2O and $CaCl_2$	−55

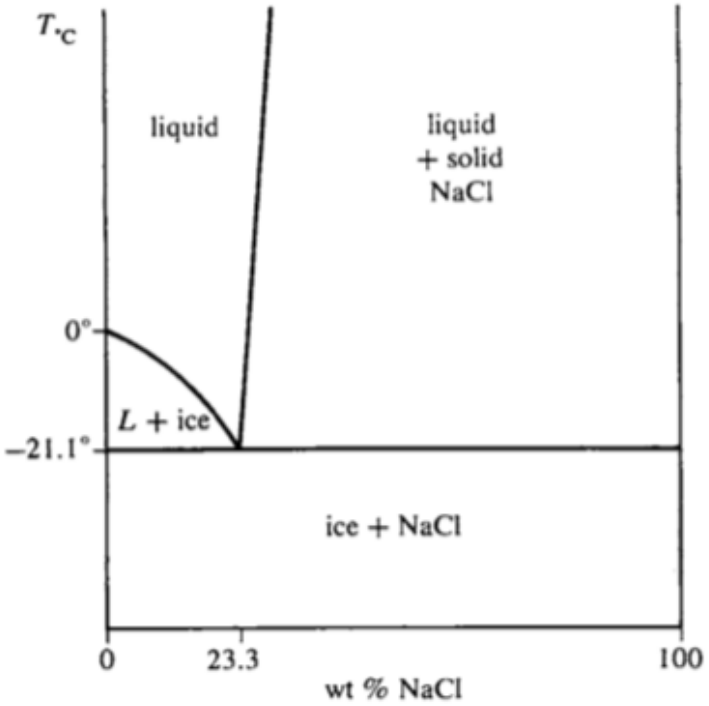


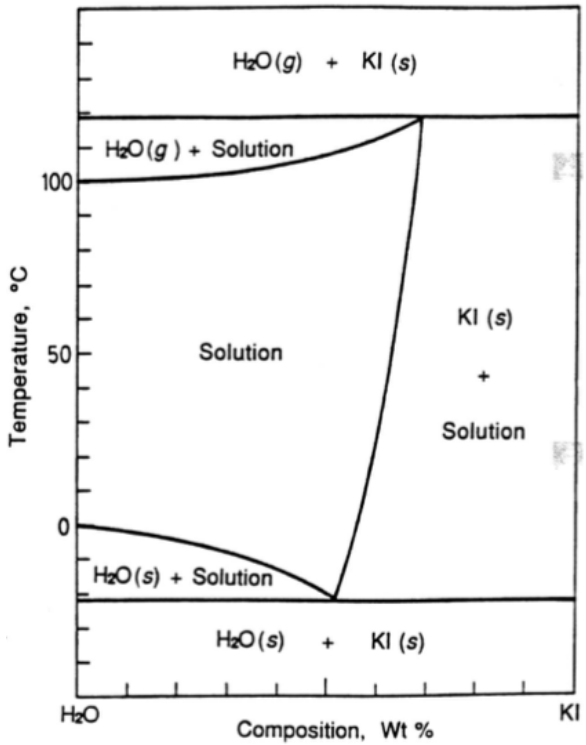
FIGURE 6-59. *Eutectic diagram for a salt water freezing bath.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

Soluzioni acquose saline

diagramma H_2O-KI (diagramma isobaro)

- Curva di congelamento: pendenza negativa
- Curva di ebollizione: pendenza positiva
- Curva di solubilità



Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

formazione di composti intermedi

- Caso estremo di associazione in fase solida
  - formazione di un composto AB_2 in figura
- Reticolo di AB_2 incompatibile con quelli di A e B:
  - deviazioni positive per i sistemi A-AB_2 e AB_2-B

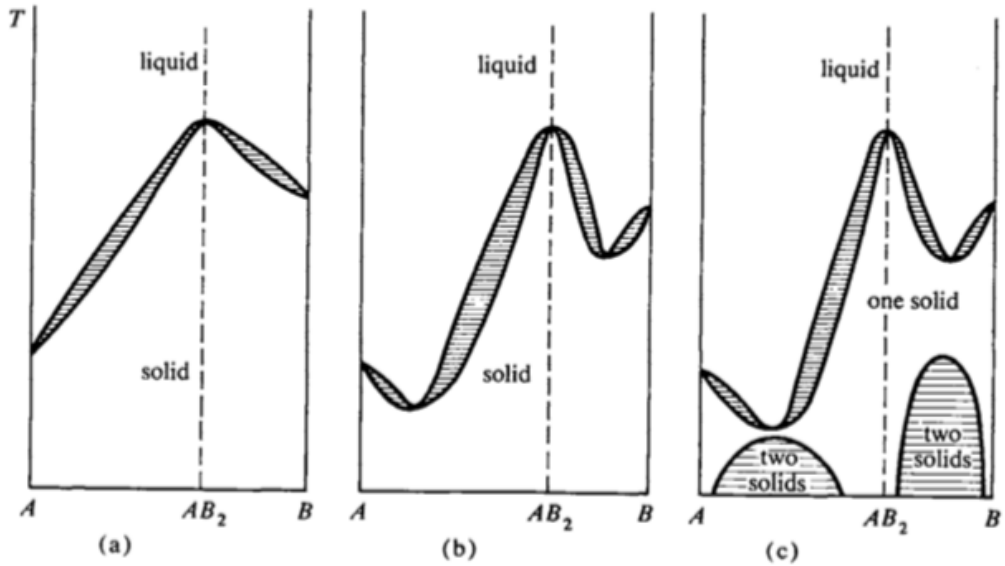


FIGURE 6-60. *The development of a complex phase diagram from an elementary one, with extreme negative deviation leading to intermediate compound formation (a), and solid phase immiscibility (c).*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

porzione Ti_2O_3-TiO_2 del diagramma di fase Ti-O

- 3 fasi solide (α: Ti_2O_3; β: Ti_3O_5; γ: TiO_2)
- 2 punti eutettici (e: L$\rightarrow \alpha+\beta$; f: L$\rightarrow \beta+\gamma$)
- 1 punto eutettoide: g ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma$)

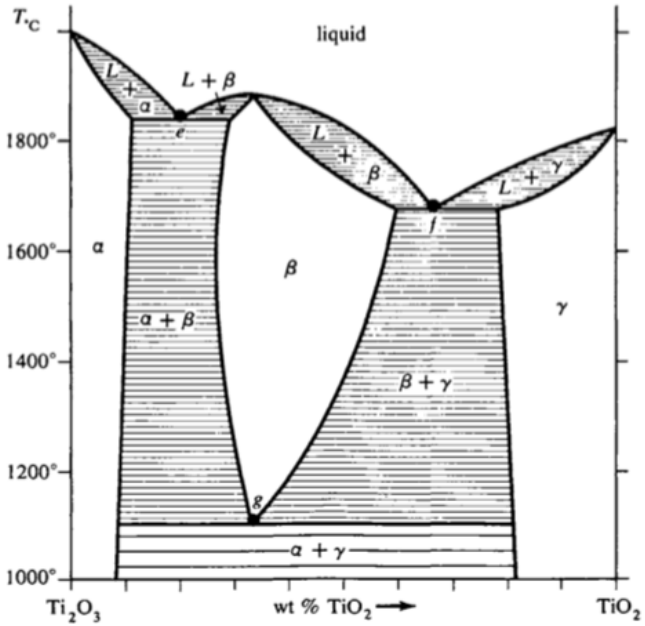


FIGURE 6-61. *The Ti_2O_3–TiO_2 portion of the full Ti–O phase diagram, showing two eutectic points e and f and a eutectic point g. This diagram can be thought of as the next logical step in the sequence begun in Figure 6-60.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

diagramma di fase H_2O-H_2SO_4

- Molte forme idrate
  - $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (M); $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (D); $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (T)
- Fondono congruentemente

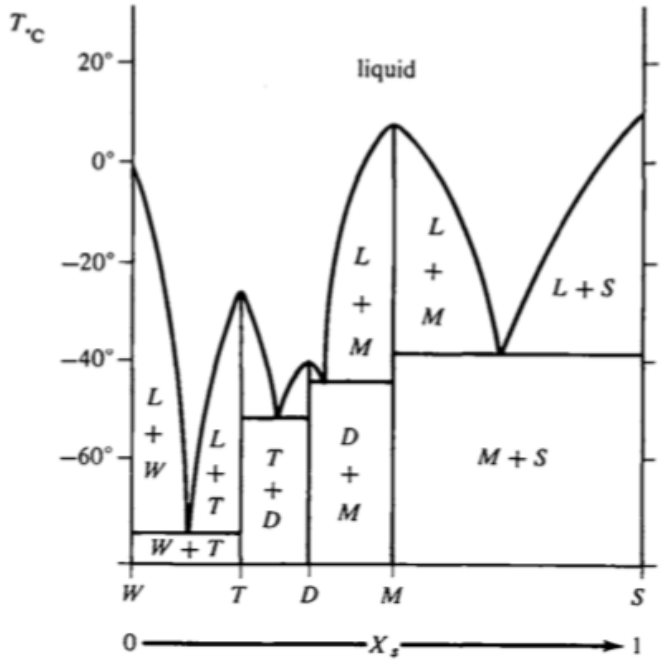


FIGURE 6-62. *The phase diagram for the system of water (W) and sulfuric acid (S). Intermediate crystal forms are the monohydrate (M), dihydrate (D), and trihydrate (T) of sulfuric acid. This diagram can be thought of as a fourfold repetition of*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

diagramma di fase Na-K

- Composto intermedio Na_2K insolubile in K e Na
- Fusione incongruente al punto peritettico P (T=6.6 °C)
  - fuso più povero di Na rispetto al solido
  - $Na_2K \rightarrow$ L+Na
- Punto eutettico a T=-12.5°C

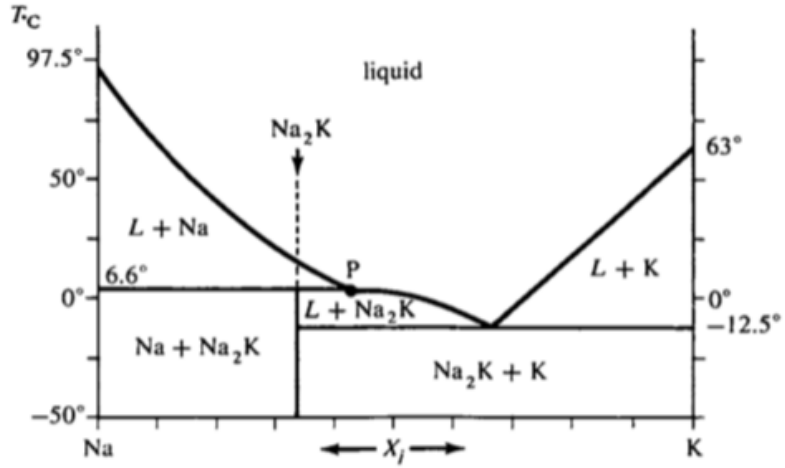


FIGURE 6-63. *The* Na–K *system, with an intermediate compound* Na_2K *which melts incongruently at its peritectic point p. (From Hansen.)*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

sistema Cu-La

- 4 composti intermedi ($LaCu_6$, $LaCu_4$, $LaCu_2$, LaCu)
  - mutuamente insolubili
  - $LaCu_6$ e $LaCu_2$ fondono eutetticamente
  - LaCu e $LaCu_4$ fondono peritteticamente

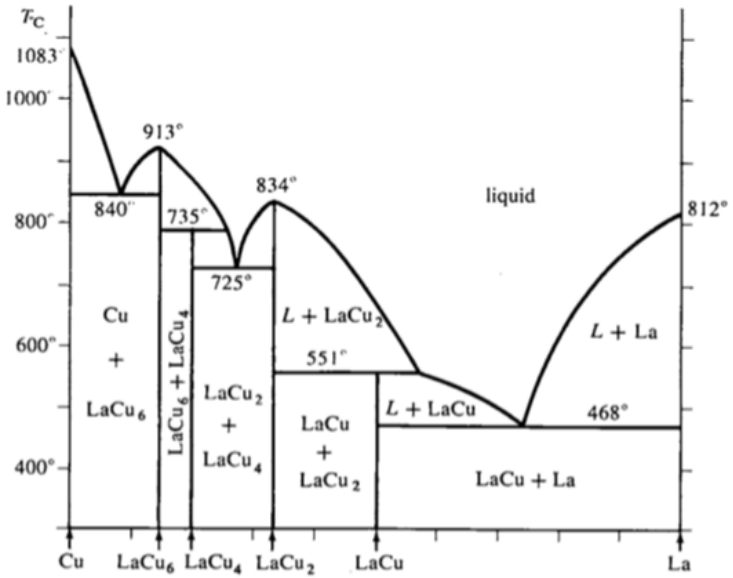


FIGURE 6-64. *A compound phase diagram of* Cu, La, *and four intermediate compounds, all mutually insoluble in the solid phase. This diagram can be considered as being built up from simple diagrams such as Figures 6-58 and 6-63.*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

sistema H_2O-fenolo

- Miscibilità parziale in fase liquida
  - fasi liquide coniugate (L_1 e L_2) per T <65°C
- A T=1.3°C: $L_2 \rightarrow L_1 + Ph(s)$
- A T=-1.3°C: $L_1 \rightarrow W(ice) + Ph(s)$

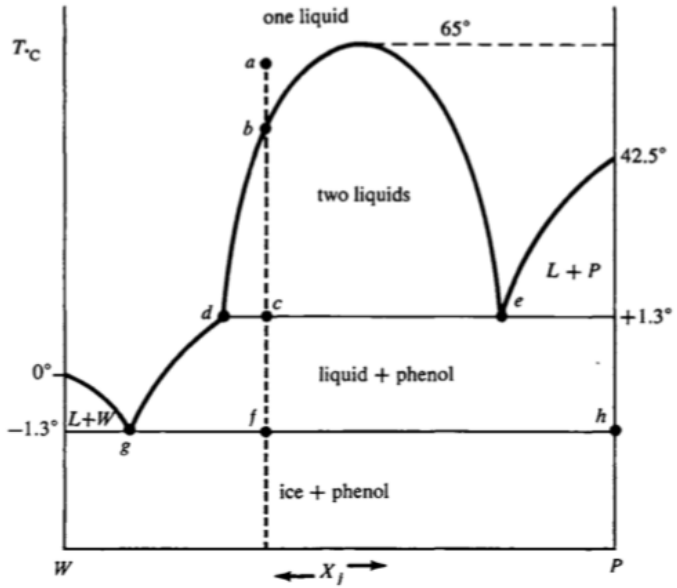


FIGURE 6-65. *Partial liquid miscibility after melting: the system of water (W) and phenol (P). With the relationship between this figure and Figure 6-25 as a guide, the*

Sistemi a due componenti: equilibri solido-liquido

diagrammi complessi

sistema degli ottoni

- Sei fasi solide (α, β, γ, δ, ϵ, η)
- differente struttura cristallografica per β e β'
- Fasi solide intermedie fondono peritetticamente: $\beta \rightarrow \gamma + \mathrm{L} \cdots$

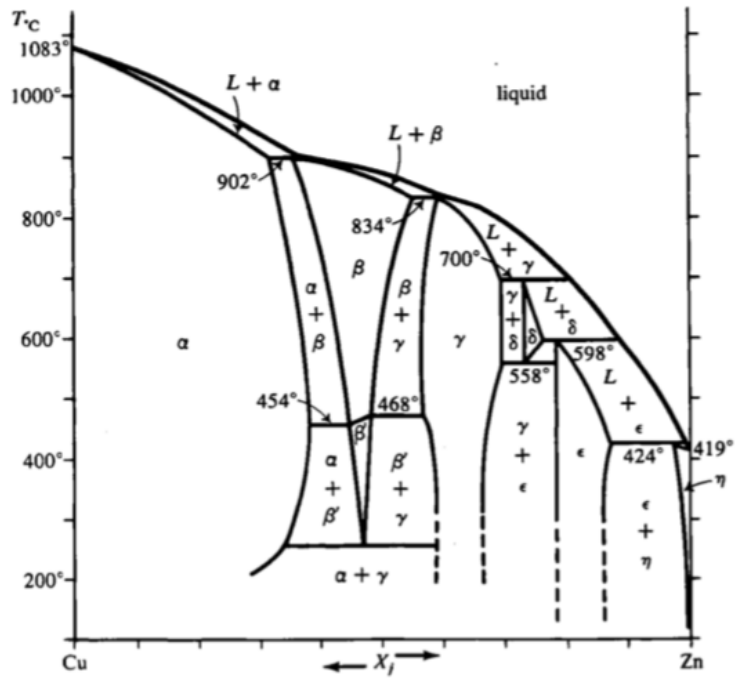


FIGURE 6-66. *The* Cu–Zn *system of the brasses. For discussion, see text.* (*From Hansen.*)