Studio TD di sistemi di interesse chimico

1) **Sostanze pure**

2) **Miscele semplici**

3) **Miscele reattive**

1) Sostanza pura

è un sistema omogeneo, ad un solo componente ed ha composizione definita e costante. E' il sistema più semplice da studiare da un punto di vista TD

Una sostanza pura può esistere in più fasi e ci interessa capire quali sono le **condizioni TD per la stabilità delle fasi e per l'equilibrio tra le fasi di una sostanza pura**

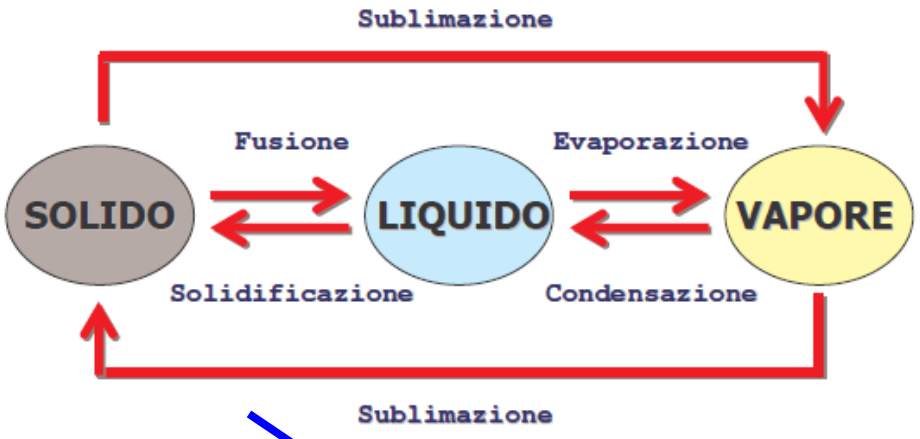
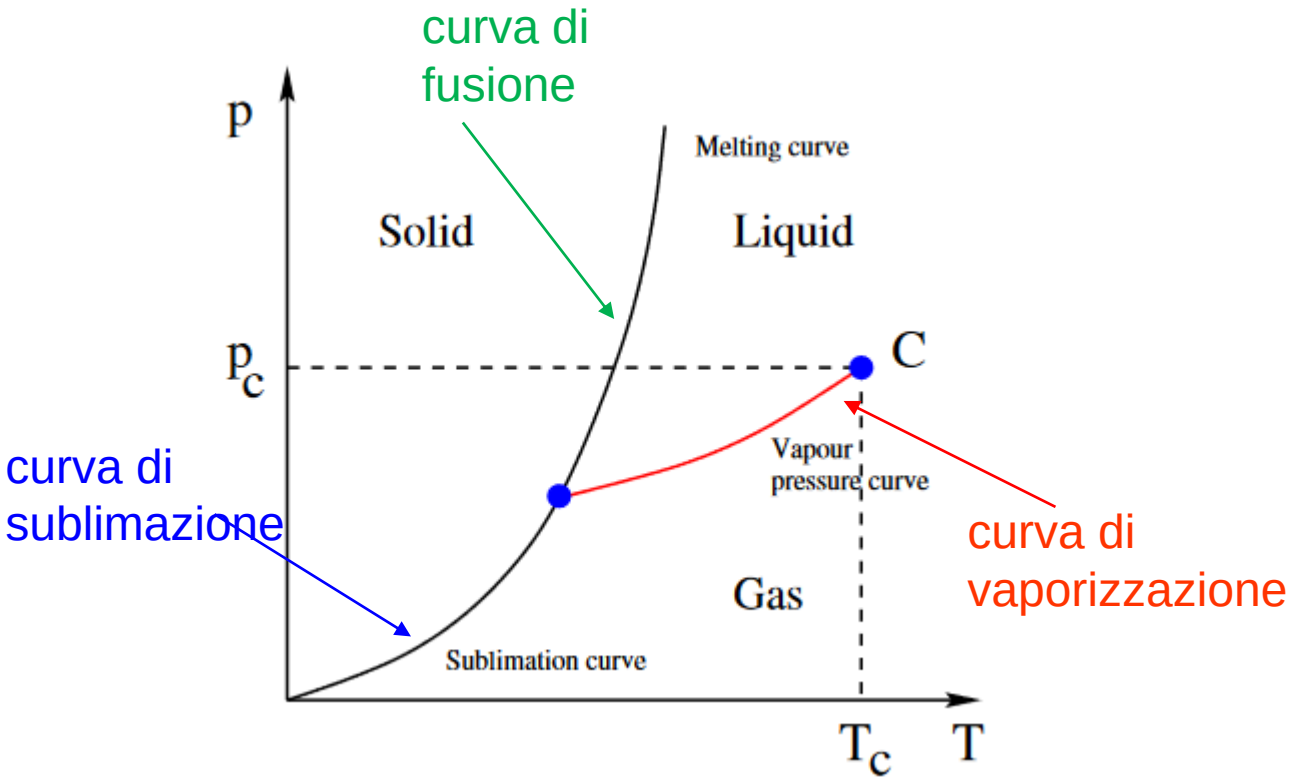


diagramma di fase

La stabilità delle fasi e l'equilibrio tra le fasi di sostanze pure è rappresentato nel diagramma di fase P vs T

Il diagramma di fase di una sostanza mostra le condizioni di P e T alle quali le fasi di una sostanza sono termodinamicamente più stabili



Le **curve che separano le regioni** di stabilità sono dette **confini di fase** e mostrano i **valori di T e P** per i quali due **fasi sono all'equilibrio**

Energia di Gibbs molare e Potenziale Chimico di una sostanza pura

Per descrivere l'equilibrio tra le fasi di una sostanza pura è conveniente utilizzare **l'energia di Gibbs molare, G_m**

Per una sostanza pura (sistema ad un componente) **l'energia di Gibbs molare è anche indicata come potenziale chimico, μ.**

per una sostanza pura $G_m \equiv \mu$

Si può dimostrare che **i criteri termodinamici per l'equilibrio tra le fasi e la stabilità delle fasi di una sostanza pura** sono i seguenti:

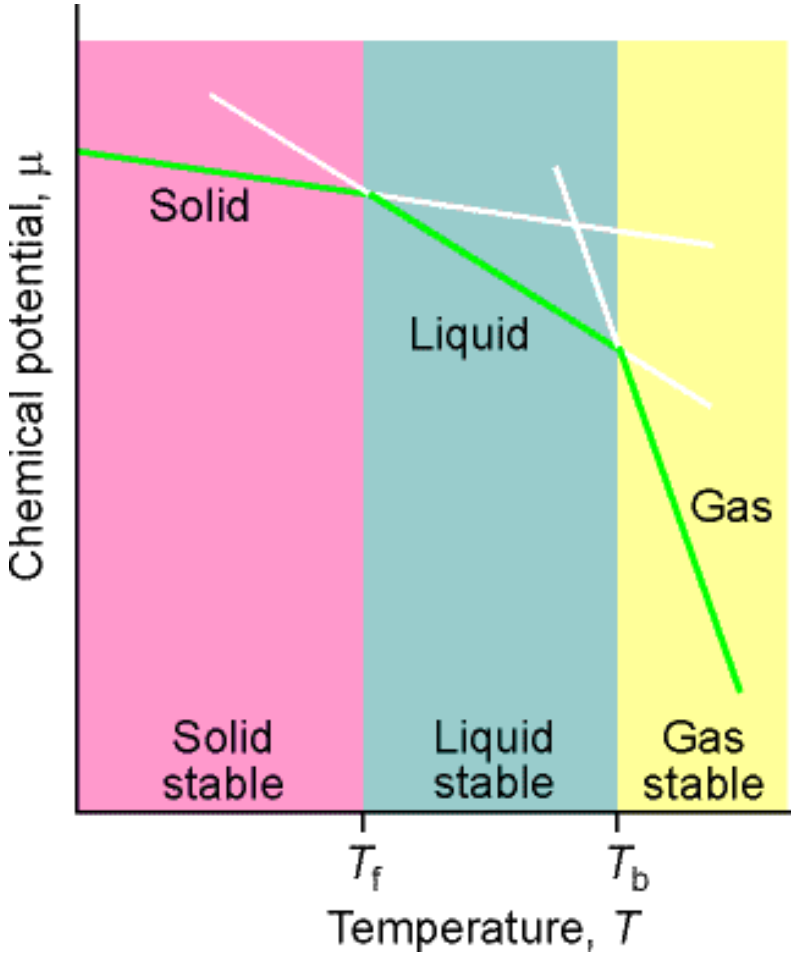
- **all'equilibrio (a T,P costanti)** i potenziali chimici di due (o più) fasi di una sostanza pura sono uguali (in tutte le parti di ciascuna fase e tra le fasi stesse)

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

- se due fasi non sono all'equilibrio ad una certa T,P ***è più stabile la fase con potenziale chimico minore in quelle condizioni di T e P***

Dipendenza della stabilità delle fasi dalle condizioni. Cerchiamo le condizioni di P eT per le quali una certa fase di una sostanza pura è più stabile

1. Consideriamo prima la dipendenza di μ da T a P costante



Abbiamo visto che

$dG_m = V_m dP - S_m dT$

cioè

$d\mu = V_m dP - S_m dT$

a P costante

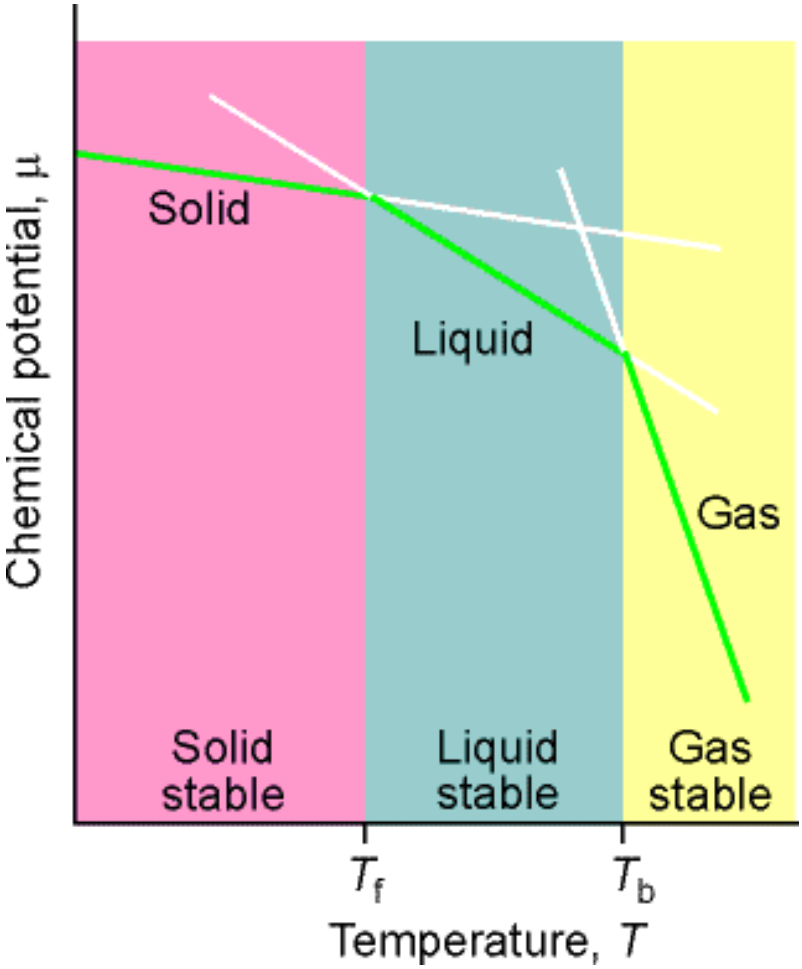
$$\frac{d\mu}{dT} = -S_m$$

$S_m(G) >> S_m(L) > S_m(S)$

All'aumentare di T μ del solido è maggiore di μ del liquido; a T ancora più alte μ del liquido tende a superare μ del gas

⇒ **a basse T è più stabile la fase solida**

⇒ **ad alte T è più stabile la fase gassosa**



Si osserva discontinuità nella pendenza di μ vs T in corrispondenza della T di transizione di fase

T_f : temperatura alla quale, ad una certa P, la fase liquida e la fase solida hanno lo stesso potenziale (sono cioè all'equilibrio)

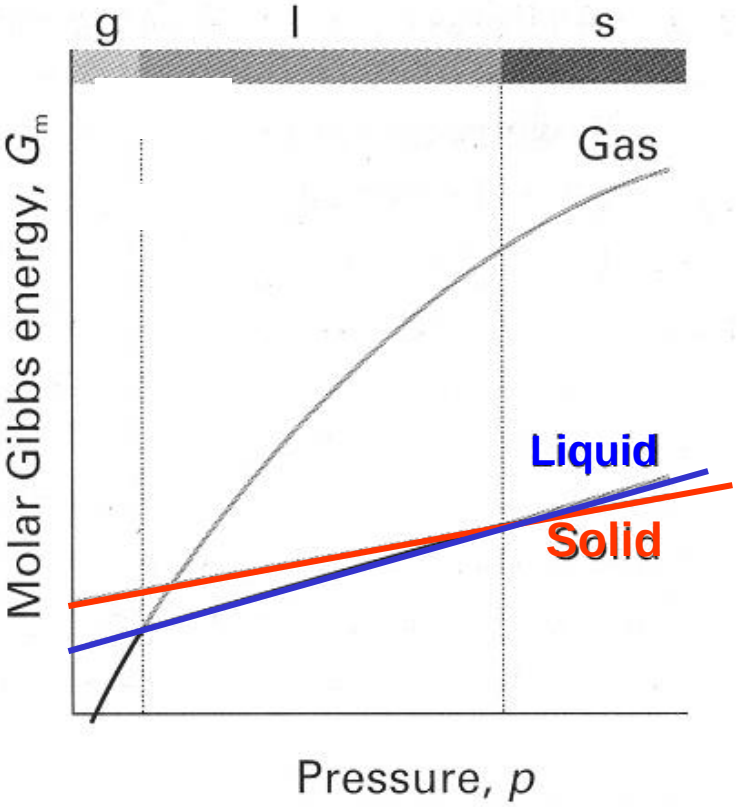
T_b : temperatura alla quale, ad una certa P, la fase liquida e la fase gassosa hanno lo stesso potenziale

2. dipendenza di μ da P a T costante

$d\mu = V_m dP - S_m dT$ **a T costante**

$$\frac{d\mu}{dP} = V_m$$

$V_m(G) >> V_m(L) > V_m(S)$



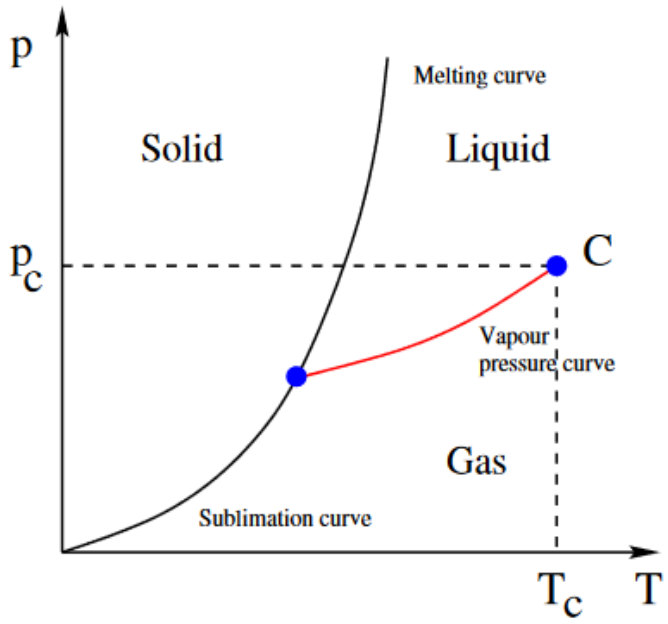
A basse P μ del gas è minore;
all'aumentare di P μ del gas supera μ del liquido e del solido; a P più alte μ del liquido supera μ del solido

⇒ **a basse P è più stabile la fase gassosa**
⇒ **ad alte P è più stabile la fase solida**

Dall'analisi dell'andamento di μ con T e P si ricava che:

- **a basse T ed alte P è stabile la fase solida**
- **ad alte T e basse P è stabile la fase gassosa**
- **a valori intermedi di T e P è stabile la fase liquida**

Una volta trovate le zone di stabilità delle fasi con P,T è necessario stabilire l'ubicazione dei confini di fase per avere il diagramma di fase completo



Come si stabilisce l'ubicazione dei confini tra le fasi?

Localizzazione dei confini di fase

I confini di fase rappresentano i valori di T e P ai quali due fasi sono all'equilibrio

E' possibile stabilire l'esatta localizzazione dei confini di fase sfruttando il fatto che quando due fasi sono in equilibrio I loro potenziali chimici sono uguali



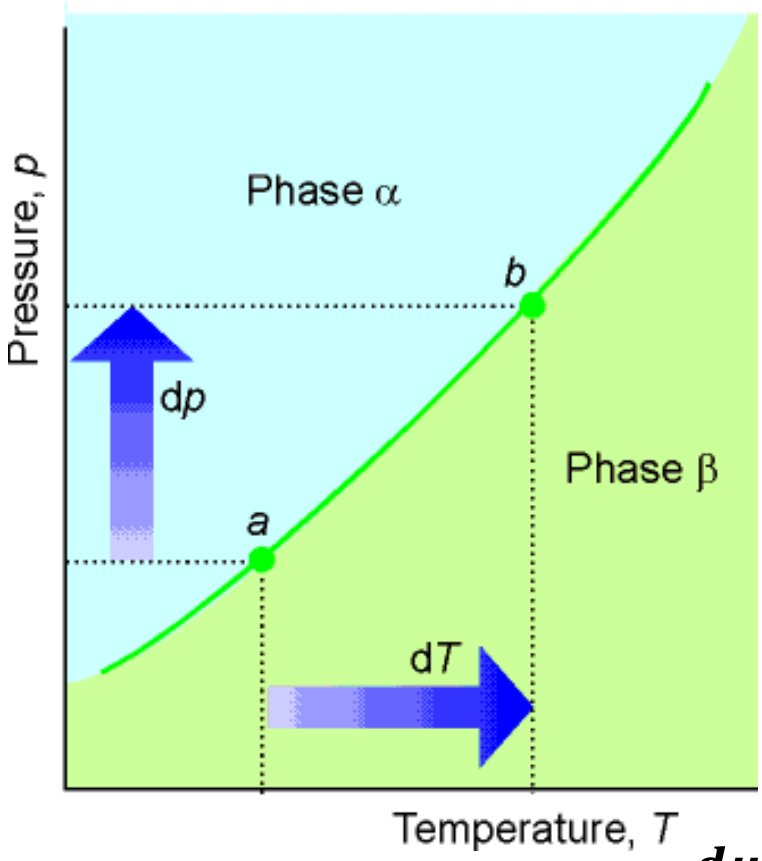
La curva di confine tra due fasi si trova a quei valori di T e P per i quali

$$\mu_a(T,P) = \mu_\beta(T,P)$$

Risolvendo questa equazione per P in funzione di T si ottiene un'equazione che descrive la curva di equilibrio tra una coppia di fasi α e β

Equazione di Clapeyron
(equilibrio tra due fasi)

Consideriamo due fasi, indichiamole con α e β



- nel ***punto a*** sulla curva di confine **le due fasi sono all'equilibrio**

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

- se P viene variata di un *dP* e la temp di un *dT* : i potenziali delle due fasi variano

$$d\mu_\alpha = V_m(\alpha)dP - S_m(\alpha)dT$$
$$d\mu_\beta = V_m(\beta)dP - S_m(\beta)dT$$

- . Perché nel ***punto b*** le due fasi siano di nuovo all'eq. deve essere : $\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta$

$$\Rightarrow \quad d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$V_m(\alpha)dP - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dP - S_m(\beta)dT$$

$$\Delta V_m dP = \Delta S_m dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Equazione di Clapeyron

Mettiamo in relazione le quantità della relazione di Clapeyron

$$\Delta V_{m,trf}\, dP = \Delta S_{m,trf}\, dT$$

con quelle che accompagnano una transizione di fase

Per una transizione di fase

$$\Delta S_{m,trf} = \frac{\Delta H_{m,trf}}{T_{trf}}$$

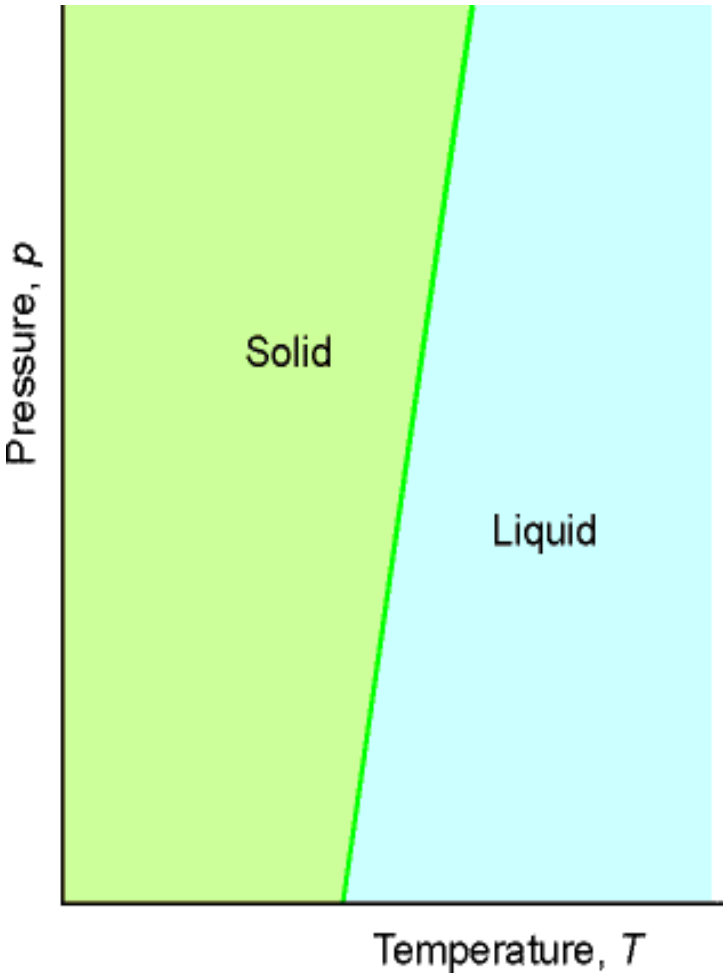
Riscriviamo l'equazione di Clapeyron in termini entalpici

$$\frac{\boldsymbol{dP}}{\boldsymbol{dT}} = \frac{\boldsymbol{\Delta H_{m,trf}}}{\boldsymbol{\Delta V_{m,trf} T_{trf}}}$$

questa relazione esprime la pendenza della curva P vs T del diagramma di fase in termini del calore molare della transizione di fase e della variazione del volume molare.

Utilizziamo questa relazione considerando separatamente le curve dei vari confini di fase

Equilibrio Solido-Liquido (curva di fusione)



- fusione : passaggio S→L

equazione di Clapeyron per la fusione

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus} T_{fus}}$$

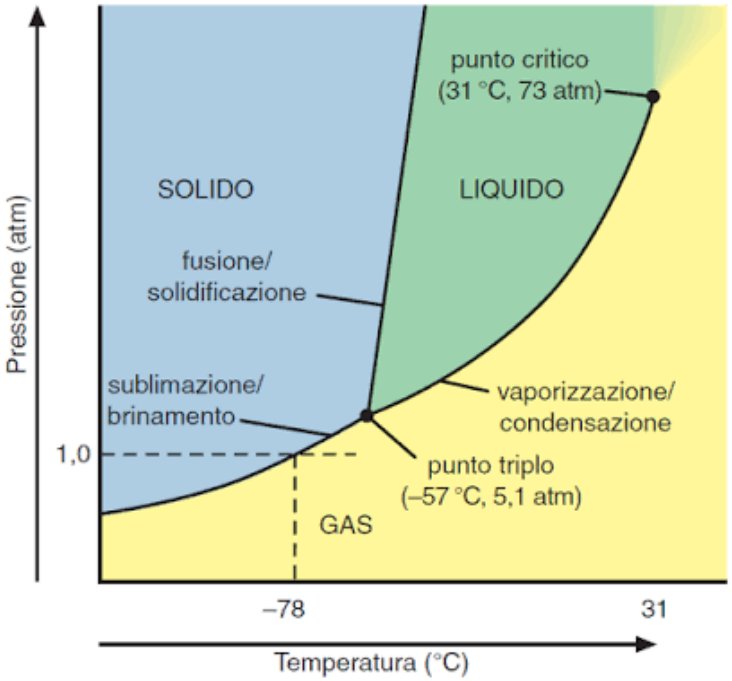
La pendenza della curva dP/dT di solito è positiva , infatti $\Delta H_{m,fus} > 0$,

$\Delta V_{mol,fus} = [V_m(L) - V_m(S)] > 0$

Se $\Delta V_{mol,fus} < 0$ (caso di H_2O) allora la curva ha pendenza negativa

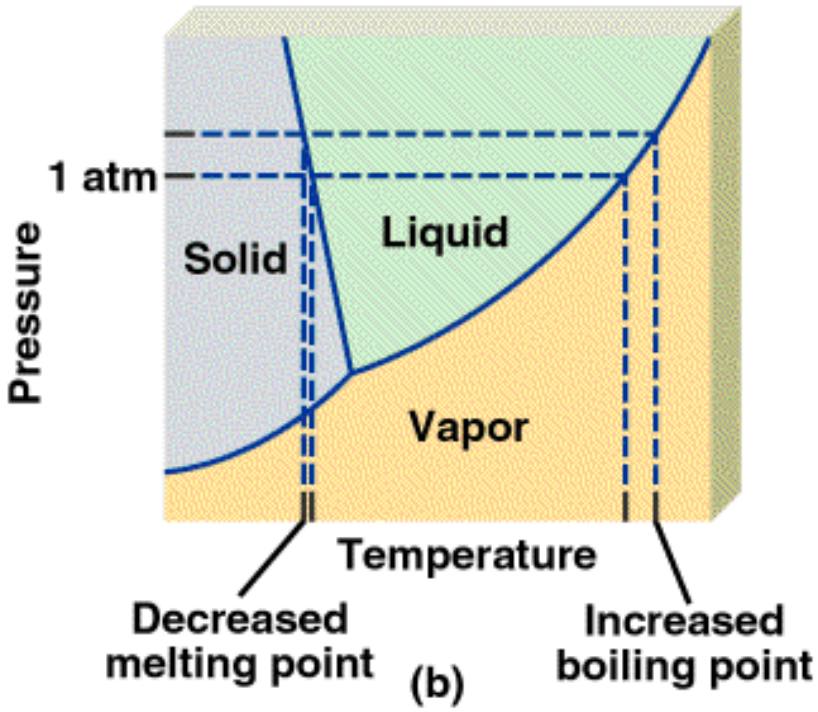
L'equazione di Clapeyron consente di prevedere qual è l'effetto della pressione sulla temperatura della transizione di fase.

Qual è l'effetto di P sul punto di fusione?



Se P aumenta la T di fusione aumenta.

Caso particolare : qual è l'effetto di P sul punto di fusione di H_2O?



l'aumento di P favorisce la fusione (T_{fus} diminuisce con P)

l'equazione di Clapeyron può essere integrata e così si può calcolare la T di fusione ad una certa P

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus} T_{fus}}$$

- Si separano le variabili

$$dP = \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus} T_{fus}} dT$$

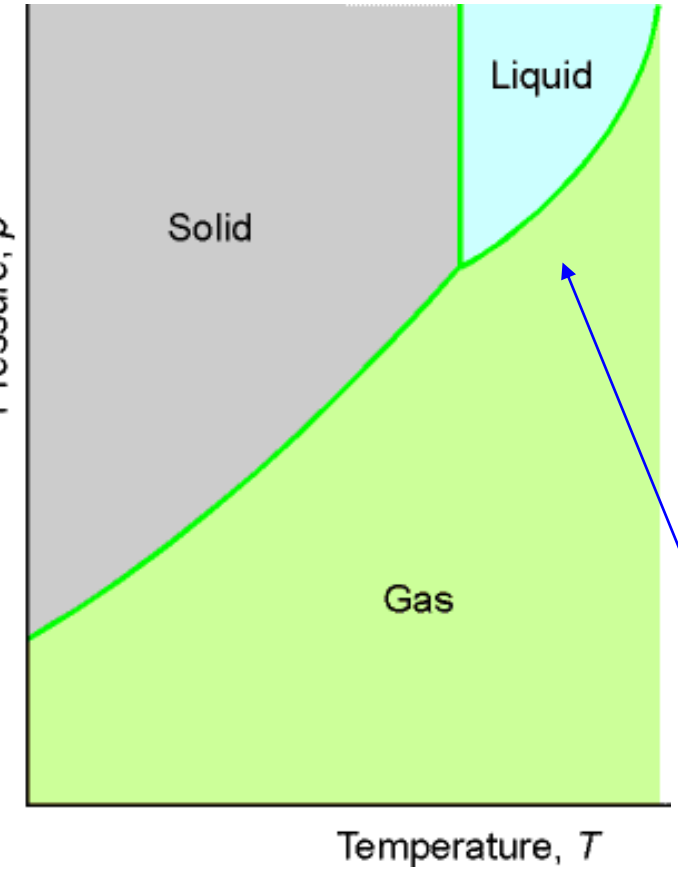
- Si integra tra P_i e P_f e corrispondentemente tra T_i e T_f

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus} T_{fus}} dT$$

Se consideriamo $\Delta H_{\mathbf{m,\ fus}}$ e $\Delta V_{\mathbf{m,\ fus}}$ costanti con T si ottiene

$$P_f - P_i = \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Equilibrio Liquido-Gas



Vaporizzazione: L → G

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{\Delta V_{m,vap} T_{vap}}$$

$\Delta H_{m,vap} > 0$, $\Delta V_{m,vap} > 0$

$\Delta V_{m,vap} = V_m\,(g) - V_m\,(l)$

⇒ **Curva sempre con pendenza positiva**

⇒ $V_m\,(g) >> V_m\,(l)$ quindi $\Delta V_{m,vap} \cong V_m(g)$ e si pone $V_m(g) = RT/P$

L'equzione di Clapeyron diventa

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{m,vap}}{RT_{vap}^2}$$

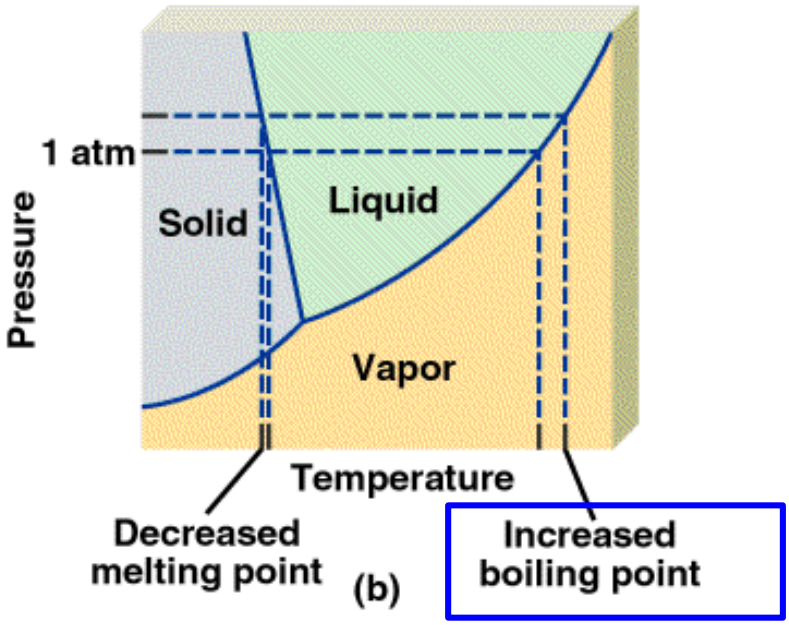
equazione di Clausius-Clapeyron per la vaporizzazione

Esprime come varia la P di vapore con la Temperatura e come varia T di vaporizzazione (ebollizione) se si varia la Pressione

$$\frac{dT}{dP} = \frac{RT_{vap}^2}{P\Delta H_{m,vap}} > 0$$

Se P aumenta la T di vaporizzazione aumenta (questo vale per tutte le sostanza)

Come varia il punto di ebollizione di H_2O variando la pressione?



- Se si integra l'equazione tra P_i e P_f e corrispondentemente tra T_i e T_f

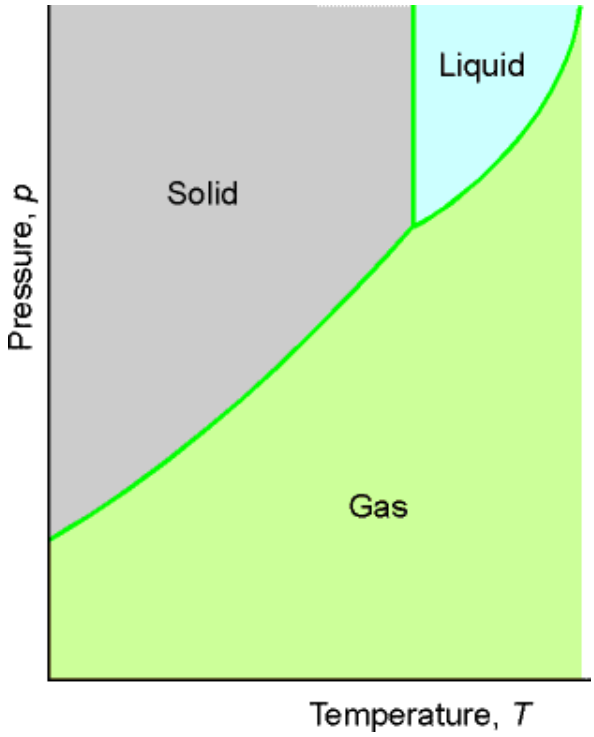
$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{RT^2} dT$$

$$\int_{P_i}^{P_f} \frac{1}{P} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta H_{m,vap}}{RT^2} dT$$

$$ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{R} \left(-\frac{1}{T_f} + \frac{1}{T_i}\right)$$

Si può valutare la Tb ad una P diversa da quella ordinaria di 1 atm

L’equazione di Clausius Calpeyron può essere utilizzata anche per descrivere la curva di confine Solido-Gas.



Equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,sub}}{\Delta V_{m,sub} T_{sub}}$$

$\Delta V_m = V_m\,(g) - V_m\,(s) > 0$

$\Delta H_{m,sub} > 0$

La curva S-G ha sempre pendenza positiva

$V_m\,(g) >> V_m\,(s)$ quindi $\Delta V_{m,sub} \cong V_m(g)$ e si pone $\mathbf{V_m(g) = RT/P}$

L’equzione di Clapeyron diventa

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{m,sub}}{RT_{sub}^2}$$

equazione di Clausius-Clapeyron per la sublimazione

L’equazione si integra come nel caso L-G

Equilibrio Solido-Liquido-Vapore

Si realizza per quei **valori di T,P** per i quali

$$\mu(s) = \mu(l) = \mu(g)$$

I **valori di T,P** sono quelli del ***Punto Triplo*** (**caratteristico per ogni sostanza**;
H_2O : T=273.1 K, P=6.11 mb)

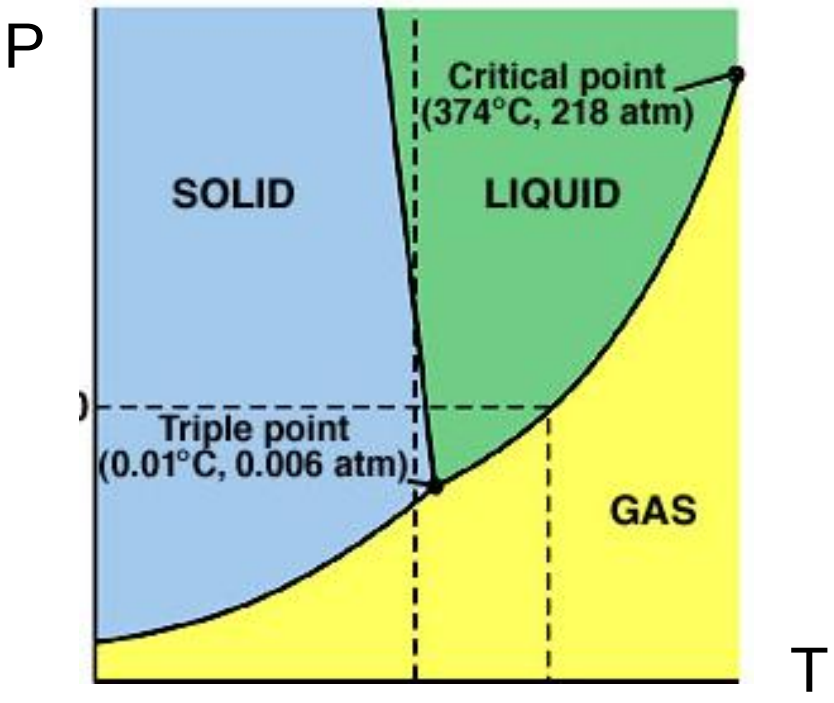
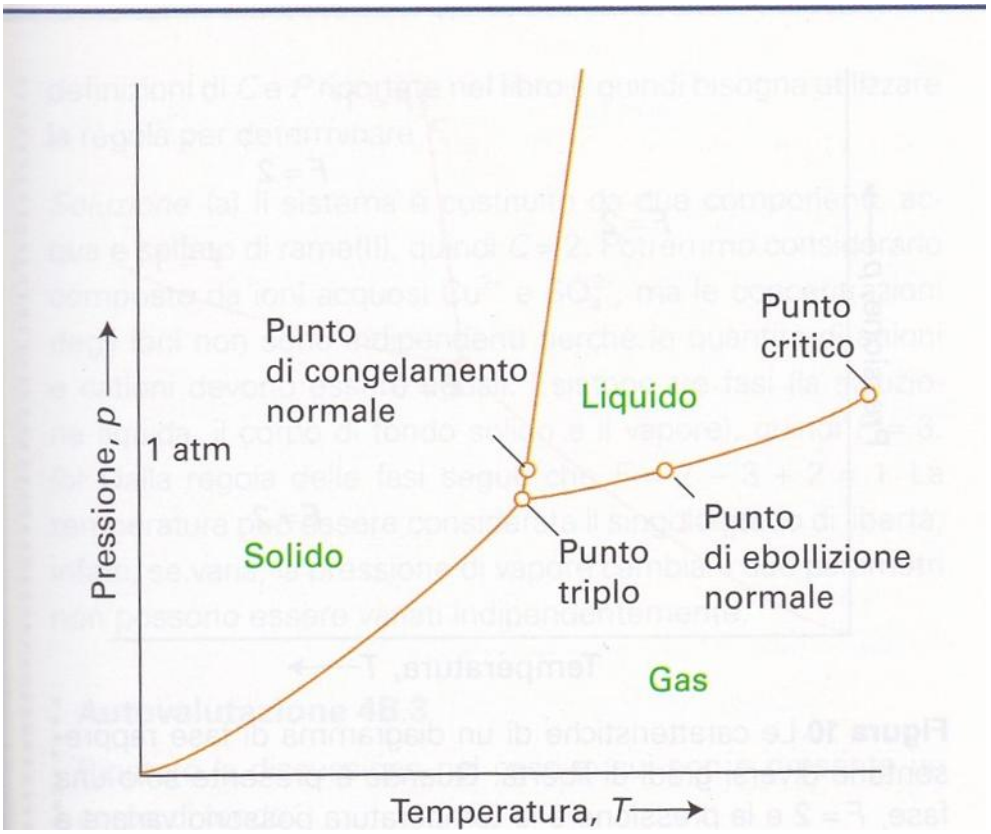


Diagramma di stato P-T : mostra le condizioni di T e P alle quali le varie fasi sono termodinamicamente stabili o sono all'equilibrio

Vediamo più in dettaglio quali sono **i punti caratteristici del diagramma di fase** di una sostanza pura



- Consideriamo un **liquido posto in un recipiente aperto**

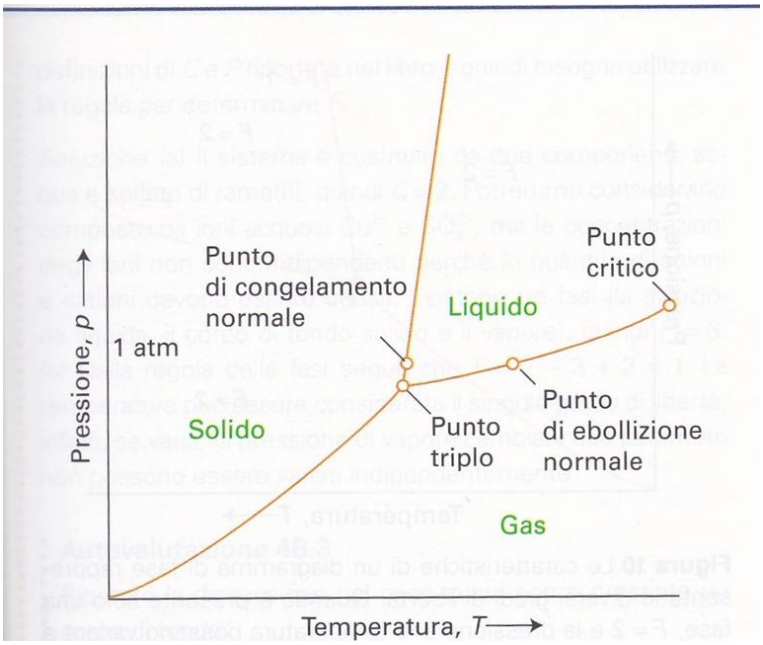
Se **si riscalda un L in un recipiente aperto,** la P di vapore aumenta con T.

- quando P di vapore è uguale a P esterna , le bolle di vapore si espandono in tutto il liquido : il liquido bolle.

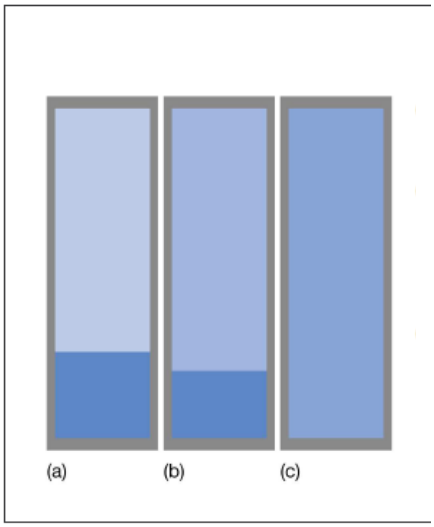
La T a cui questo avviene è la T di ebollizione. Il diagramma di fase mostra l'andamento della T ebollizione con P

Punto di ebollizione : temperatura alla quale la pressione di vapore di un liquido uguaglia la pressione esterna

Punto di ebollizione normale ,T_b : punto di ebollizione quando la P esterna è 1 atm



- **Consideriamo un liquido posto in un recipiente chiuso**



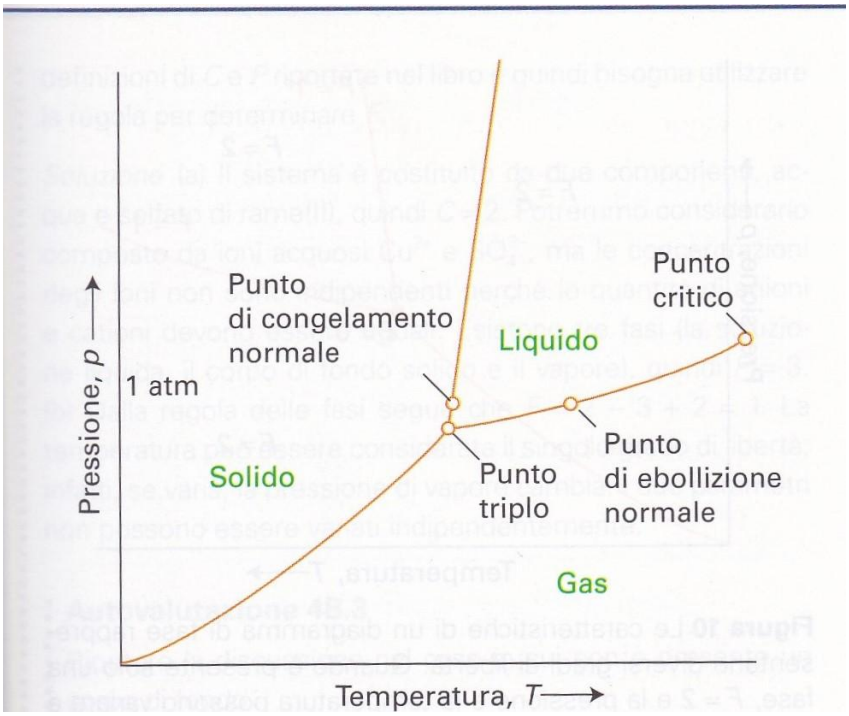
a) Liquido in equilibrio con il suo vapore (la p del vapore è detta p.di vapore della sostanza)

b) riscaldando la densità della fase vapore aumenta e quella del liquido diminuisce

c) la densità del liquido e quella del vapore sono uguali e l'interfaccia tra le due fasi scompare; **la T alla quale questo accade è detta Temperatura critica Tc (e la P corrispondente è la P critica)**

La curva L-V non va oltre la Tc .

T_C individua la T più alta alla quale possono coesistere una fase liquida e una fase vapore distinguibili.



Punto (o T) di fusione (o punto di congelamento) : temperatura alla quale, ad una data P, la fase solida e la fase liquida di una sostanza sono all'equilibrio

Punto di fusione normale T_f: temperatura di fusione alla pressione di 1 atm

Punto triplo: punto di intersezione delle curve di confine S,L e G. Individua la più bassa P e la più bassa T alle quali può esistere la fase liquida (per H_2O P=0.006 atm e T=273.15 K)

La regola delle fasi di Gibbs

Tutti i diagrammi di fase possono essere discussi sulla base di una semplice relazione, **la regola delle fasi di Gibbs**.

Attraverso la regola delle fasi si può determinare **il numero di variabili intensive o *gradi di libertà*** (T , P e composizione) di un sistema **che possono essere variate in modo indipendente senza alterare il numero di fasi in equilibrio**

La Regola delle fasi di Gibbs mette in relazione il numero di componenti (C) e il numero delle fasi presenti all'equilibrio (P) in un sistema di composizione qualunque.

La **REGOLA DELLE FASI** (che non dimostriamo**)** stabilisce che:

$$F = C - P + 2$$

con:

F : **gradi di libertà** (o varianza) : numero di variabili intensive (T,P, composizione (frazione molare)) che possono cambiare in modo indipendente senza alterare il numero delle fasi in equilibrio .

P : n. delle fasi presenti

C : **n. di componenti**

è il numero minimo di specie chimicamente indipendenti (ioni o molecole) **attraverso cui esprimere la composizione di ogni fase.**

La più semplice applicazione della regola delle fasi è un sistema ad un componente

$$F = C - P + 2$$

In questo caso: **C=1**

Se nel sistema a 1 componente è presente **una sola pase** (**P=1)**

$$\Rightarrow F = 3-1 = 2$$

Il sistema ha due gradi di libertà (T e P) che possono essere variate indipendentemente senza alterare il numero di fasi presenti: una singola fase è rappresentata da **un'area** nel diagramma di fase.

Se nel sistema a 1 componente sono presenti **2 fasi** all'equilibrio (**P=2) :** $\Rightarrow$ **F = 3 - 2 = 1**

Il sistema ha un solo grado di libertà. Se si varia T (o P) la P (o T) viene automaticamente determinata.

L'equilibrio tra le fasi è rappresentato da una **linea** nel diagramma di fase

Se sono presenti 3 fasi (P=3) $\Rightarrow$ **F = 0**

Il sistema non ha nessun grado di libertà e l'equilibrio tra le fasi è rappresentato da un punto (punto triplo)

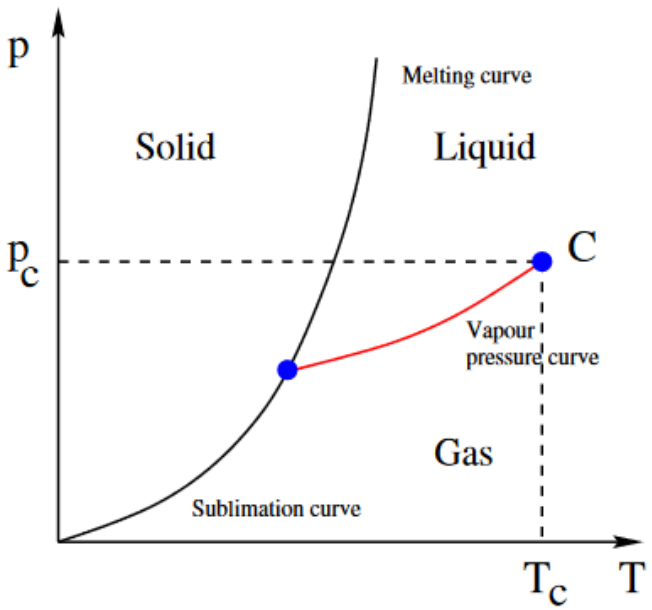
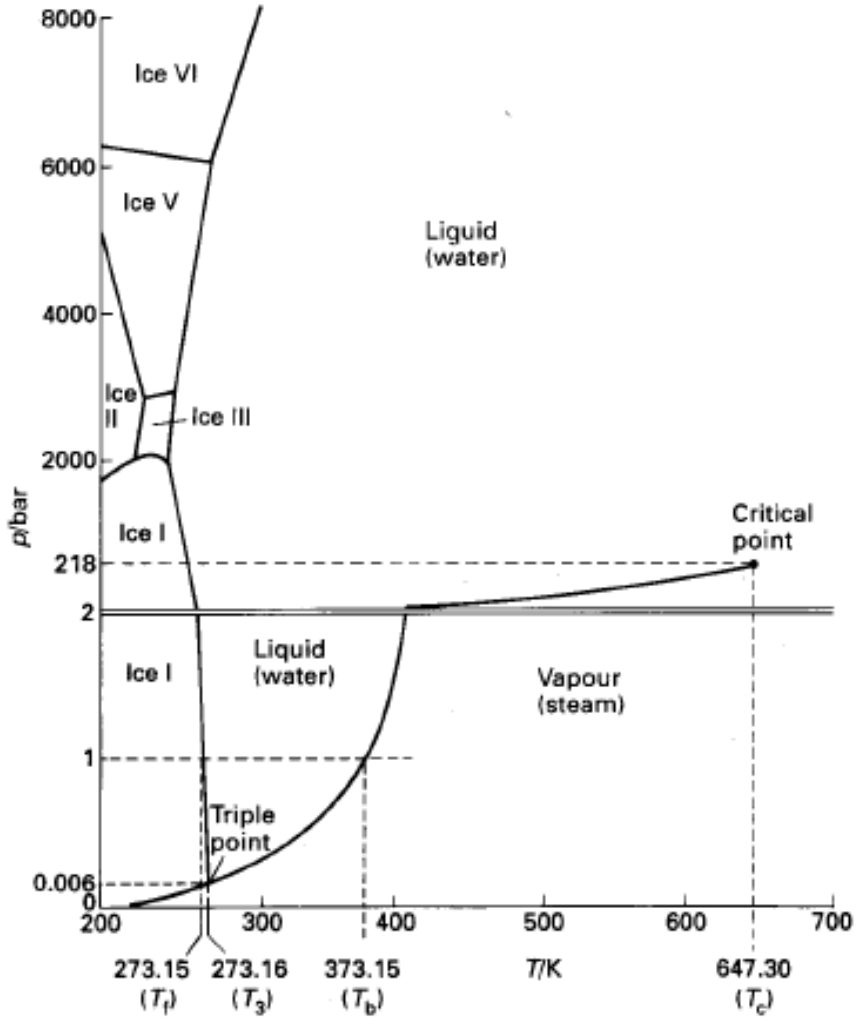
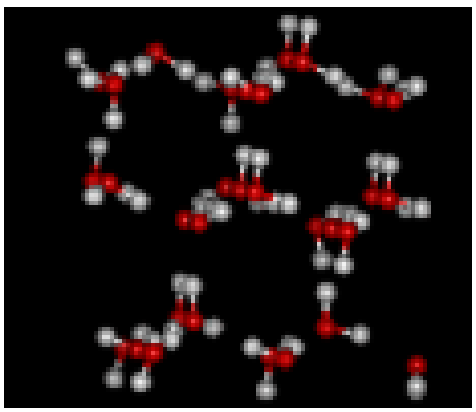


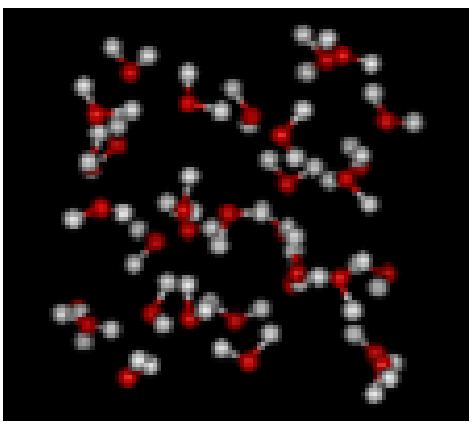
Diagramma di fase di H_2O



Pendenza della linea S/L : ghiaccio meno denso dell'acqua

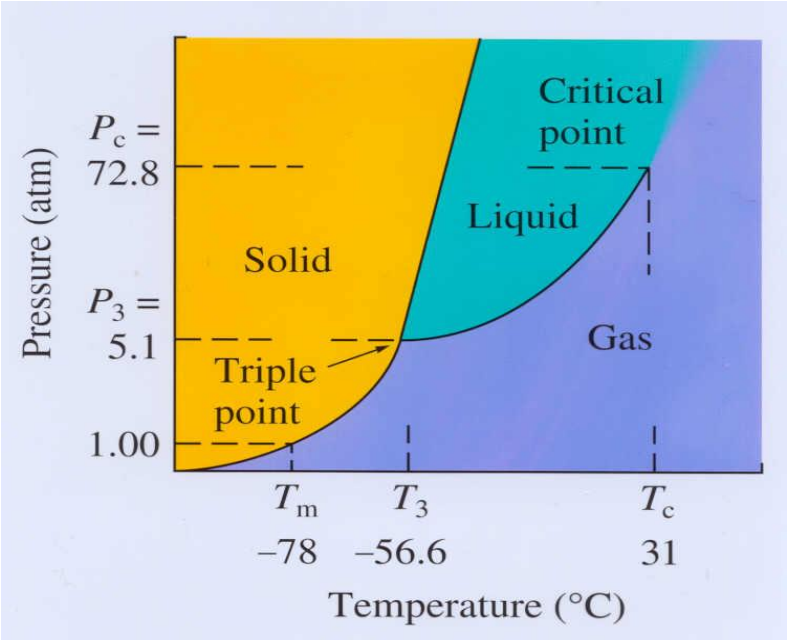


Ghiaccio



Acqua

Diagramma di fase di CO_2



A P e T ordinarie CO_2 è stabile come gas

Il punto triplo cade a P molto alte e CO_2 liquida è quindi stabile solo a P elevate

Pendenza della linea S/L : la T di fusione aumenta con la pressione.