27-9-16

# EQUILIBRI DI FASE

TERMODINAMICA: dice come sarà il sistema in determinate condizioni, fornisce il mindset generale per avere un certo sistema.

CINETICA: stabilisce i tempi necessari per far evolvere il sistema alle condizioni desiderate. Sono industrialmente accettabili?

TIPI DI EQUILIBRI:
- L / V
- L / G → per compressione isoterma il gas non condensa > $T_c$
- L / L Può condensare se raffreddo il gas al di sotto della sua Temperatura critica. Un vapore è al di sotto della sua $T_{CRITICA}$
- S / L
- S / G
- S / V
- S / S

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Parametri intensivi che regolano gli equilibri di fase: P, T, COMPOSIZIONE DEL SISTEMA
Fissati tali parametri si ha la descrizione delle fasi in equilibrio.
La termodinamica degli equilibri di fase presiede a tutte le operazioni di processo che riguardano la SEPARAZIONE, come anche la cinetica.
Come utilizziamo tali parametri intensivi?
All'equilibrio tutte le specie si trovano allo STESSO POTENZIALE CHIMICO, in tutte le fasi in cui la specie si trova. P, T, e comp → determinano i potenziali chimici.

REGOLA DELLA VARIANZA: $V = 2 + C - F$

- 2: {T, P}. Se avessi T = cost → $V = 1 + C - F$ (= P cost)
  Se avessi T; P = cost → $V = C - F$
- C: COMPONENTI INDIPENDENTI: devo sapere quali sono le specie chimiche all'interno del sistema.

Immagino $H_2O + NaCl$, le specie presenti sono $H_3O^+$, $OH^-$, NaCl, $H_2O$, $Na^+$, $Cl^-$. INDIPENDENTI: mi aiuta a sapere quali sono le specie presenti con certezza (potrei avere NaCl oppure no, completamente dissociato).
VINCOLI: relazioni che impediscono ai componenti di comportarsi liberamente. Caso specifico: $C = 6 - K_w - K_{ps} - PH - ELETTRONEUTRALITÀ = 2$
$\|C = S - VINCOLI\|$ S deve prevedere anche di trovarsi nella condizione più generale, avere tutti i componenti possibili, in questo esempio: $Cl^-_{(aq)}$, $Na^+_{(aq)}$, $NaCl_{(s)}$.

$$\begin{cases} K_w = [H_3O^+][OH^-] \\ K_{ps} = [Na^+][Cl^-] \\ [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] \\ PH \end{cases}$$

Oppure $C = 5 - K_w - PH - ELETTRONEUTRALITÀ = 2$ Non conto NaCl.

$Na^+$ e $Cl^-$ non reagiscono con l'acqua dunque $[Na^+] = [Cl^-]$. Se reagissero darei comunque le concentrazioni di partenza. Dunque nel nostro caso PH = 7

PH = 7 OPPURE $[Na^+] = [Cl^-]$ STESSA COSA.

- F: FASI

## SISTEMI SOLIDO / LIQUIDO

Operiamo che venga alla separazione di un soluto da un solvente.

### SISTEMI CRISTALLIZZATI

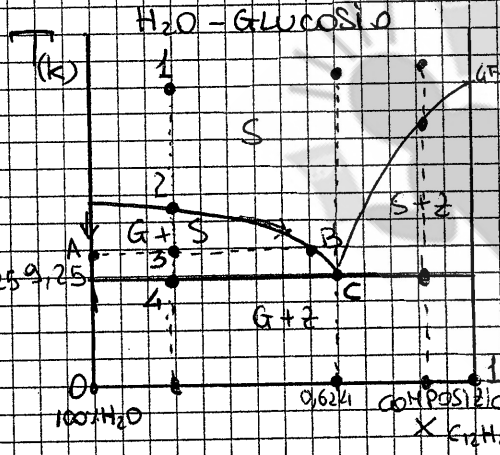
* UN COMPONENTE: es. acqua, soluzione pura
* 2 COMPONENTI: intendo miscelati di cui mi interessa studiare anche un solo

ACQUA + soluzione

$V = 2 + C - F = 2 + 2 - F = 4 - F$

Dobbiamo circoscrivere il campo ad un range di T e P che permette di avere SOLIDO/LIQUIDO. In questo range in cui si ha questa situazione, il valore della "P" in questo range, i potenziali chimici non subiscono significative varie, ioni. Riconosciamo la variazione di P: P può variare, anche tanto, ma le variazioni non influiscono gli equilibri di fase, parlando di FASI CONDENSATE. Allora:

$V = 1 + C - F = 3 - F$




CASO P COSTANTE: cambiando la P, la forma del diagramma varia di poco

Quando si mette nel congelatore la miscela di acqua e zucchero (limone) l'$H_2O$ CRISTALLIZZA

Vediamo che si formi ghiaccio per prima

S = sciroppo G = GHIACCIO Z = ZUCCHERO

1: SISTEMA OMOGENEO LIQUIDO $V = 1 + 2 - 1 = 2$ vedo che posso muovermi su e giù

↓ FREEZER

2 EQUILIBRIO DI FASE SOLIDO/LIQUIDO. Vedo apparire la prima formazione di cristalli di ghiaccio con una soluzione liquida di sciroppo ($H_2O$ + zucchero) $V = 3 - 2 = 1$

3 VEDO CRISTALLI DI GHIACCIO + SCIROPPO

A COMPOSIZIONE FASE SOLIDA

- GRADI DI LIBERTÀ: Posso variare N° parametri intensivi in un certo range senza modificare il NUMERO delle fasi in equilibrio, se ho N° gradi di libertà.

B: COMPOSIZIONE FASE LIQUIDA RESIDUA.

4 G+GHIACCIO + SCIROPPO di composizione X = C

3→4: CAMMINO DI CRISTALLIZZAZIONE DEL SISTEMA GLOBALE. Il sistema globale varia solo di temperatura perché la composizione resta costante.

V = 1: la libertà è soltanto di variare la temperatura per andare da 3 a 4.

→ la soluzione (FASE LIQUIDA) si sposta nella linea (G+S)/S, dunque LA SOLUZIONE È VINCOLATA.

→ FASE SOLIDA: è ghiaccio, la sua composizione è costante.

Nel cammino di cristallizzazione dunque, cambia T, cambia X, ma con 1 VINCOLO (linea A-B) → 1 GRADO DI LIBERTÀ.

Abbassando la T si formano grani più grandi. A seconda del punto a cui mi fermo ho grani più o meno buoni. Importante anche il punto di partenza: la composizione dello sciroppo iniziale.

C sciroppo +COLTO CONCENTRATO + GHIACCIO + ZUCCHERO: 3 FASI COESISTENTI.

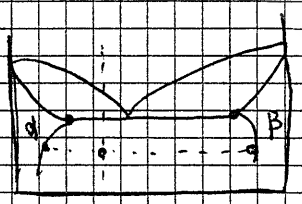
Scendendo dalla parte sopra del grafico avrò sempre meno zucchero cristallino in formazione.

Nel punto C: V = 0. Solo a X = 0,624 e T = 259,25 ho 3 FASI COESISTENTI. Stando nel grafico, il sistema resta a T costante finché non diventa tutto solido. Il sistema resta a T = 259,25 finché non diventa tutto SOLIDO.

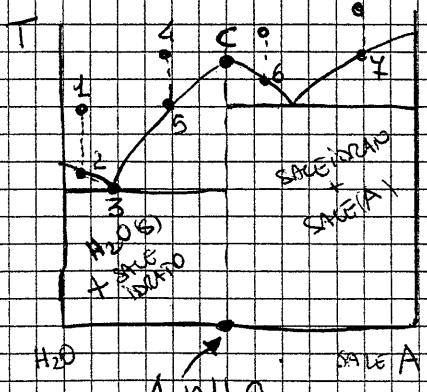
C = EUTETTICO: dal liquido 5 di colpo si forma tutto solido G+2.

È un grafico a TOTALE IMMISCIBILITÀ ALLO STATO SOLIDO

30-9-16 EFFETTUARE BILANCI DI MATERIA SU QUESTI GRAFICI




Due fasi solide A e B




2: si forma acqua solida

3: EUTETICO: COPRECIPITAZIONE di acqua e idrato.

5: precipita sale

C: precipitazione dell'idrato

6: precipita l'idrato

7: precipita sale anidro

Le diverse forme di sale idrato precipitano con forme diverse e dipende dalla temperatura a cui si lavora. Se si desiderano grani con certe caratteristiche si deve tener conto della temperatura.

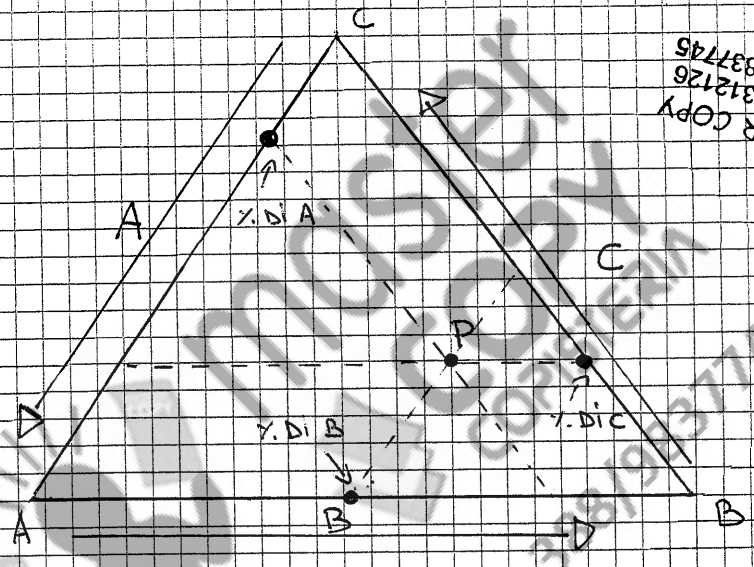
## 3 COMPONENTI

Abbiamo un sistema contenente KCl, NaCl, $H_2O$. Quanto vale il numero dei componenti indipendenti?

$C = S - V_{INCOLI} = 8 - K_W - K_{PS1} - K_{PS2} - EQUIMOLEVOLEZZE - PH = 3$

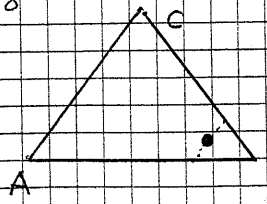
$S: K^+ \; Cl^- \; Na^+ \; OH^- \; H_3O^+ \; KCl \; NaCl \; H_2O$

PH vuol dire anche $[Cl^-] = [Na^+] + [K^+]$

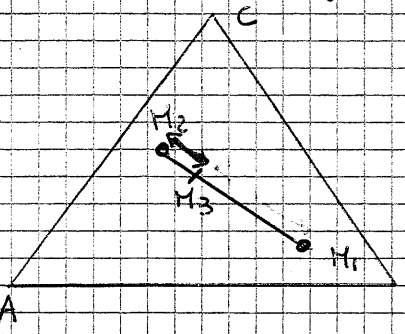



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

- VERTICI: componenti indipendenti
- LATI: concentrazioni di A, B, C.
- COMPOSIZIONE P: Concentrazione di B nella miscela? Traccio la parallela al lato che è opposto al vertice che mi interessa. Devo leggere la composizione nella intersezione con uno dei lati, quello che indica la percentuale di B
- QUANDO UN PUNTO DI COMPOSIZIONE TERNARIA È VICINO AD UNO DEI 3 VERTICI, sarà molto ricco del componente a cui il vertice si riferisce e povero degli altri due.



- REGOLA DELLA LEVA: Voglio miscelare le due soluzioni $M_1 + M_2$




ESTENSIVITÀ di $M_1$

Senza nessun dato estensivo non si possono fare bilanci, dunque:

- $M_1 = 1$ kg
- $M_2 = 3$ kg

$\rightarrow M_3 = M_1 + M_2$

DATO CHE I BILANCI DI MATERIA SONO EQUAZIONI LINEARI, LA SOLUZIONE SARÀ NECESSARIAMENTE SOLO CONCORDANTE DELLE DUE COMPOSIZIONI $M_1$-$M_2$.

Una composizione $M_3$ si troverà più $M_2$

$\overline{M_3 M_2} : \overline{M_1 M_2} = 1 : 4 \rightarrow$ Dove $\overline{M_2 M_3}$ e posizione $M_3 \rightarrow$ composizione

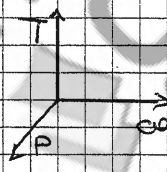
$M_1$ intensivamente è il punto $M_1$, estensivamente è rappresentato da $\overline{M_2 M_3}$

$M_2$ intensivamente è il punto $M_2$, estensivamente è $\overline{M_3 M_1}$.

$\overline{M_1 M_2}$: rappresentazione estensiva di $M_3$ miscela

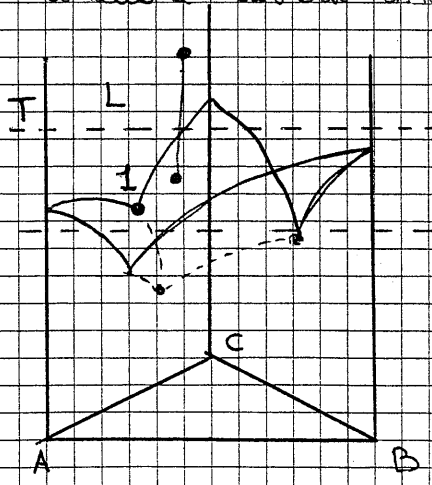
Diagrammi di fase (T, P, x)

Consideriamo P = COST. A differenza dei diagrammi binari, in cui potevo fare diagrammi a pressioni diverse T, nel caso di tre componenti, se




cambio pressione devo cambiare anche il diagramma.

Tutto ha un triangolo che costituirà la base di un prisma. Le ordinate sono le linee verticali, cioè è T, il triangolo è la composizione, P è fissata. Nella proiezione leggiamo le composizioni. Al variare temperatura, ci sono le curve di SATURAZIONE. Tra queste sono superfici L-S: sopra c'è liquido omogeneo.




I: può essere un eutettico

→ quando buco la superficie di saturazione, inizio a formarsi la prima pellicola di solido.

Non essendo gestibile come tale, facciamo a temperatura costante, SEZIONI ORIZZONTALI.

Le sezioni vengono poi proiettate sulla base