

CAPITOLO 9

REGOLA DELLE FASI IN PIU' COMPONENTI

E' di interesse conoscere il numero V (varianza) di gradi di libert .

$$\underline{x}^\alpha = (x_1^\alpha, \dots, x_n^\alpha) \rightarrow (n-1) \text{ relazioni}$$

Le variabili per ciascuna fase sono:

$T, P, x_1^\alpha, \dots, x_c^\alpha$, per un totale di $2+C$, con C numero di componenti. Le relazioni come gi  visto sono $(C-1)$, per cui il n  di variabili indipendenti per una fase α sono: $(C-1)$.

Se conto per ogni fase si ha: $F(C-1)$

Considerando l'equilibrio si ha che:

$\mu_i(\alpha_1) = \mu_i(\alpha_2) = \dots = \mu_i(\alpha_F)$ che implica che si hanno $(F-1)$ relazioni per ciascun componente $\rightarrow C(F-1)$

Inoltre si hanno 2 variabili intensive (P, T) si conclude che:

$$V = F(C-1) + 2 + C(F-1)$$

$$V = C + 2 - F$$

CRITERI DI STABILITA'

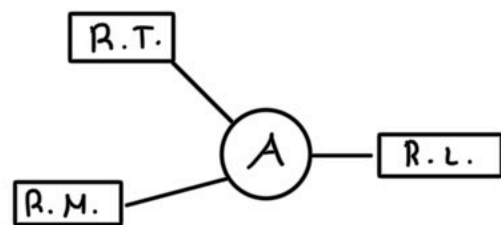
Si consideri un sistema isolato; il principio evolutivo ci dice che una trasformazione avviene in modo spontaneo solo se $dS_A > 0$.

Chiamiamo l'entropia dell'universo σ :

$$\delta\sigma = \delta S_A + \delta \frac{Q_A}{T}$$

dal 1° principio si ha: $dU = dQ - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$
per cui:

$$\delta\sigma = \delta S_A + \left(\delta U + p\delta v - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \right) \cdot \frac{1}{T} > 0$$



Ricordiamo ora che $dG = TdS + \overbrace{v}^0 dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$

$$-\overbrace{T\delta\sigma}^{>0} = dG - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \Rightarrow dG - \sum \mu_i dN_i < 0$$

La funzione $dG - \sum \mu_i dN_i$ deve essere minima all'equilibrio, ossia con derivata 2^a positiva, sviluppo con Taylor:

$$\partial G = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right| dN_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_i^2} \right) (dN_i)^2 + \dots$$

Sostituendo $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}$, si ottiene:

$$\sum_{i=1}^n \cancel{\mu_i dN_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} (dN_i)^2 - \sum_{i=1}^n \cancel{\mu_i dN_i}$$

Da qui si ottiene:

$$\boxed{\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} > 0}$$

Nel caso di miscela binaria si ha:

$$N_1 = x_1 \cdot N$$

$$dN_1|_{N_2} = dx_1 \cdot N + x_1 dN \quad \text{ma } dN|_{N_2} = dN_1$$

$$dN_1 (1 - x_1) = N \cdot dx_1 \longrightarrow \frac{dN_1}{dx_1} = \frac{N}{1 - x_1}$$

Quindi riprendendo $\partial \mu_i / \partial N_i$, moltiplico e divido per dx_1

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \cdot \frac{\overbrace{(1 - x_1)}^{>0}}{N} > 0$$

Si ha quindi che:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} > 0 \longrightarrow \frac{\partial \hat{f}_i}{\partial x_i} > 0$$

Nel caso di miscela binaria

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} > 0$$

ma $\partial x_1 = -\partial x_2$
e $d\mu = d\mu_1 - d\mu_2$

$$\frac{d\mu}{dx_1} > 0 \longrightarrow$$

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} > 0$$

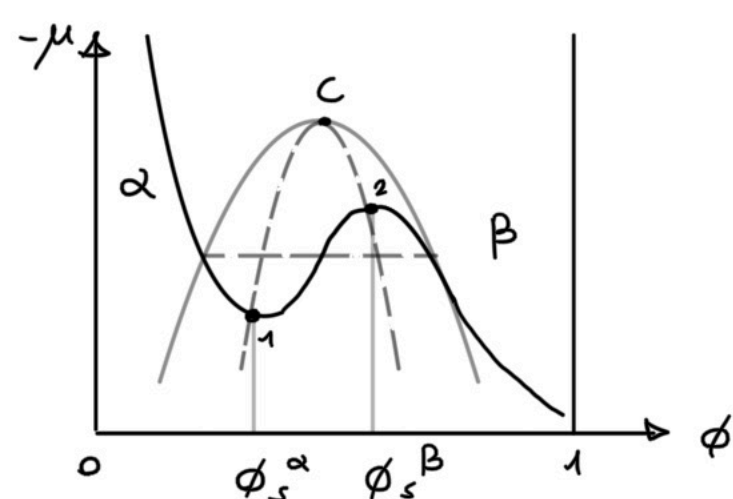
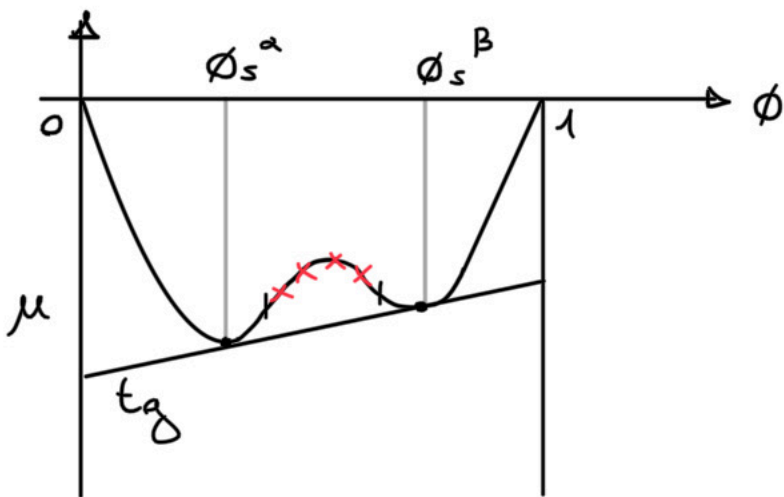
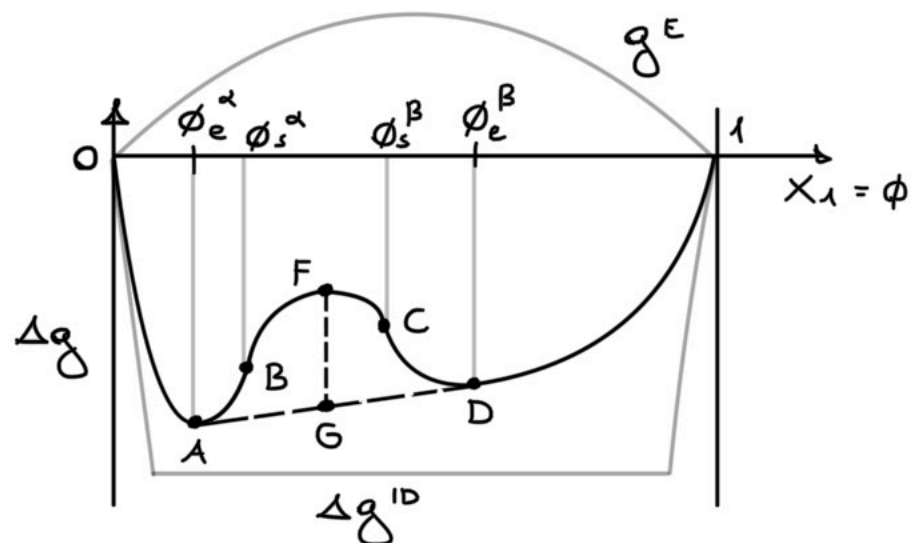
CONDIZIONE DI
STABILITA'

La condizione appena dimostrata si può vedere graficamente. Si consideri la miscela binaria in cui Δg_{mix} a P, T costanti è:

$$\Delta g_{mix} = g - (x_1 g_1 + x_2 g_2) = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + g^E$$

con $g^E = RT \psi x_1 x_2$

Dato che $\frac{d\mu}{dx_1} = \frac{d^2 g}{dx_1^2} > 0$,
allora il grafico
dovrà avere una concavità.



⚠ I grafici confermano il fatto che, una miscela le cui condizioni siano tali che $(d^2 g / dx^2) < 0$ è termodinamicamente instabile. Ciò significa che non può restare omogenea e si separa in 2 fasi (ossia si trova nella campana tra 1 e 2)

EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPORE

Si consideri una miscela binaria in cui sia presente una fase liquida con una fase vapore a pressioni molto basse così da assumere il vapore come un gas ideale in miscela ideale.

Per condizioni dimostrate prima si ha:

$$d^2g/dx_1^2 = \frac{d\mu_1}{dx_1} - \frac{d\mu_2}{dx_1} = RT \left(\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} \right) > 0$$

Per l'equilibrio si deve porre $\hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V = \gamma_1 P$:

$$d^2g/dx_1^2 = RTP \left(\frac{1}{\gamma_1} \cdot \frac{d\gamma_1}{dx_1} - \frac{1}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx_1} \right) > 0$$

Cio' significa che:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma_1} \cdot d\gamma_1/dx_1 - \frac{1}{\gamma_2} \cdot d\gamma_2/dx_1 &> 0 \quad \text{ma } d\gamma_1 = -d\gamma_2 \\ &= \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) \frac{d\gamma_1}{dx_1} > 0 \end{aligned}$$

Concludiamo che il 1° criterio di stabilità per miscele L-v è che γ_1 in funzione di x_1 sia monotona crescente, ossia:

$$d\gamma_1/dx_1 > 0$$

Dalla Gibbs - Duhem, si ha che:

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0$$

$$x_1 \frac{d \ln (\gamma_1 P)}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln (\gamma_2 P)}{dx_1} = 0$$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} = \left(\frac{x_2}{\gamma_2} - \frac{x_1}{\gamma_1} \right) \frac{d\gamma_1}{dx_1}$$

$$\text{ma } \gamma_2 = 1 - \gamma_1$$

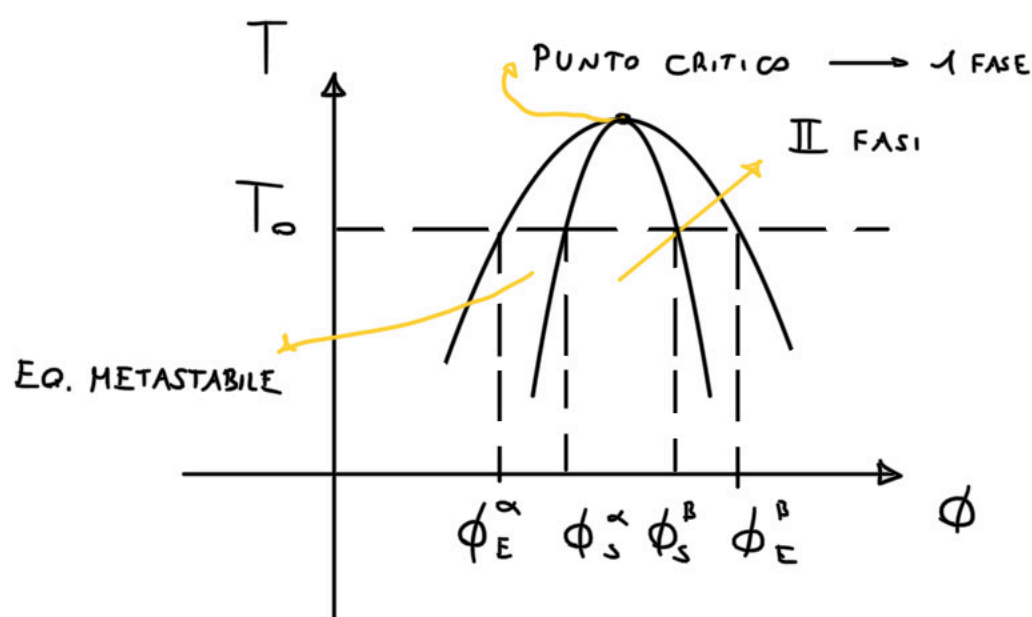
$$\frac{1}{P(1 - \gamma_1)} \cdot \frac{dP}{dx_1} = \frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} d\gamma_1/dx_1 > 0$$

Si ottengono gli altri criteri di stabilità, si deduce che:

$(y_1 - x_1)$, dP/dx_1 , dy_1/dx_1 hanno stesso segno

CURVE DI EQUILIBRIO

Per determinare lo stato di equilibrio di un sistema a due componenti, come dice la regola delle fasi, servono almeno 3 grandezze. Ad esempio P, T, x .



◊ Notiamo che al crescere di T , la distanza tra la composizione delle 2 fasi diminuisce, fino alla zona instabile, in cui α e β si separano sulla curva spinodale

DIAGRAMMI A SIGARO

Questi grafici possono avere le forme più svariate, ma nella maggioranza dei casi acquistano una forma a sigaro. Per una miscela binaria si suppone che il componente 1, sia quello più volatile \longrightarrow CONVENZIONE ($P_1^{SAT} > P_2^{SAT}$)

DIAGRAMMA T FISSATA

Prendo ϕ_0 fissato, aumento P , fino a che non incontro la **curva di rugiada** ($P-x$) entro nella fase instabile ossia in cui si separano seguendo le linee spinodali (a pressione P^*). Viceversa, se diminuisco la pressione incrocio la **curva di bolla** ($P-y$).

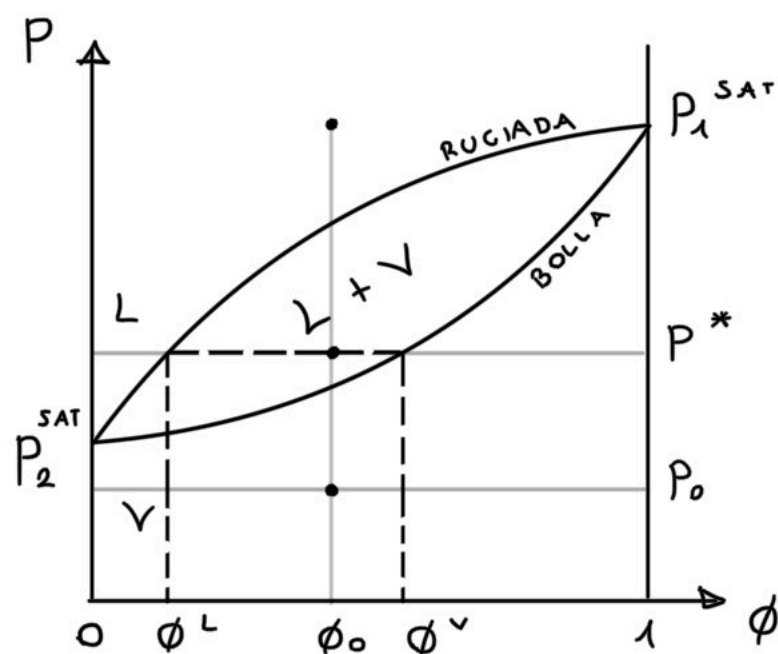
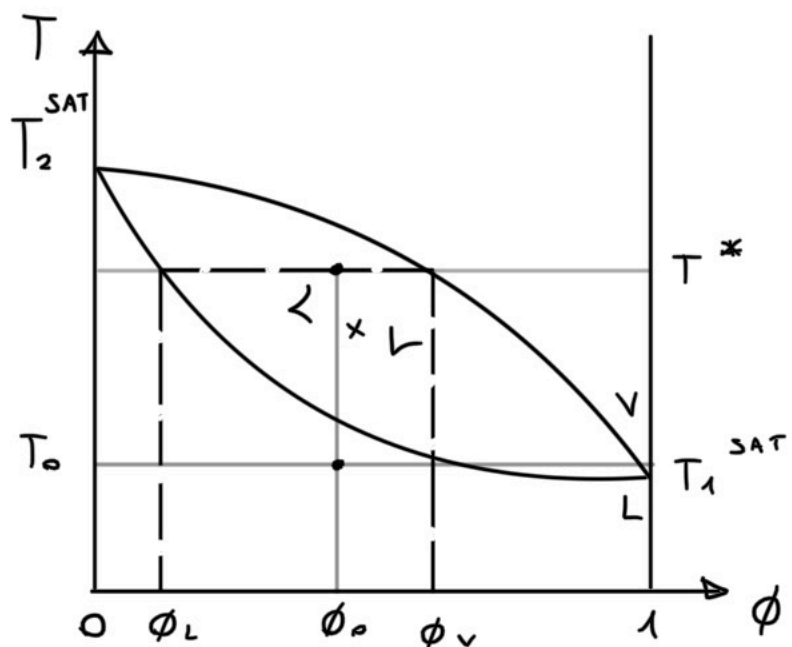


DIAGRAMMA A P FISSATA

Prendo un ϕ_0 a T_0 e lo riscaldo fino a T^* , il liquido inizia a vaporizzarsi appena incontra la curva di bolla. Si avrà separazione di fase in ϕ_L e ϕ_v .

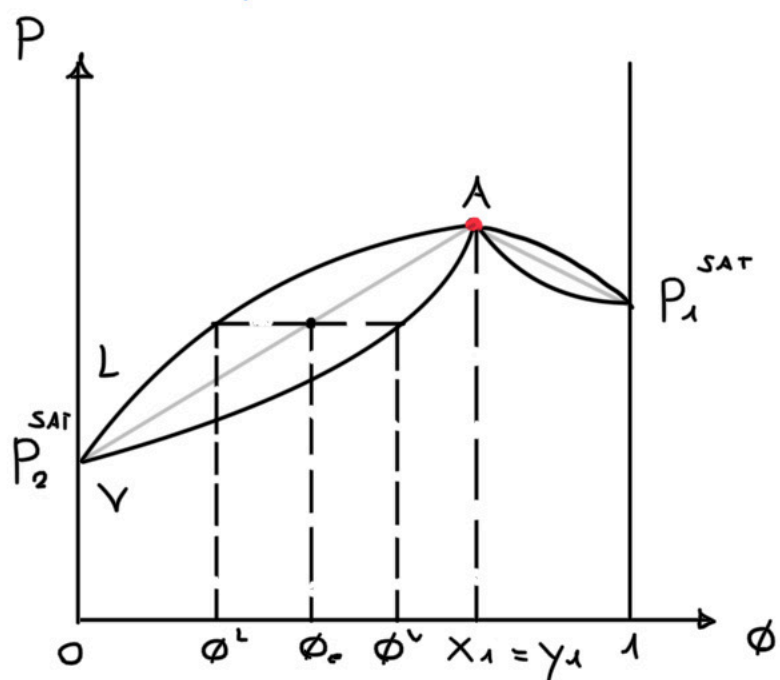
⚠ Quando siamo dentro (L+V) il sigaro, ci si trova nella zona instabile (ossia nell'area sotto la curva spinodale)



AZEOTROPO

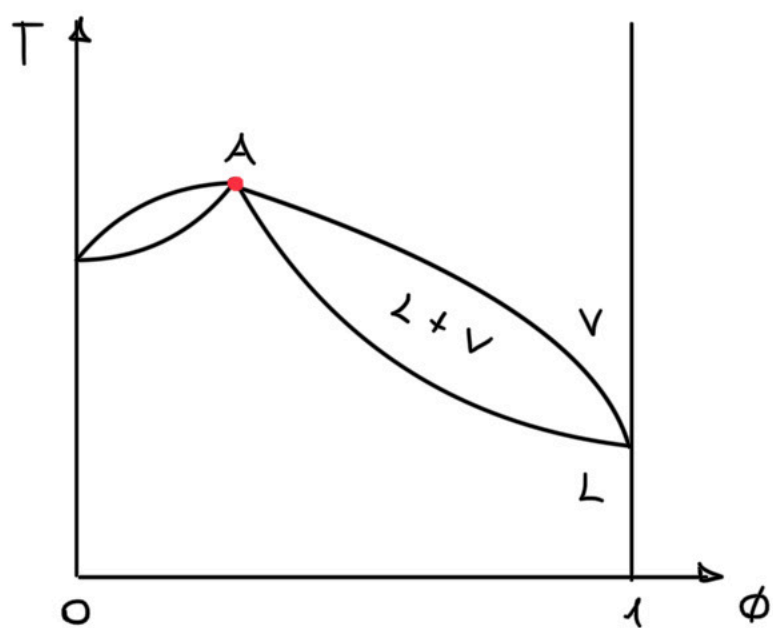
In questo caso i due componenti sono mescolati nelle due fasi esattamente come prima, ma esiste un punto in cui le due fasi hanno la stessa concentrazione ($y_1 = x_1$)

esempio: Fisso la T



⚠ Fissata la T, l'azeotropo sarà un punto di massimo
⚠ Per i criteri di stabilità notiamo che:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}, y_1 - x_1, \frac{\partial P}{\partial y_1} \right) = 0$$



⚠ Notiamo che a P costante, il processo di distillazione diventa complesso poiché a concentrazione azeotropica, avremo sempre $x_i = y_i$ (ossia il liquido bolle ma senza cambiamento)

EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO

$$g(T, P, x) = g^{\text{ID}} + g^{\text{E}} = \overbrace{x_1 g_1 + x_2 g_2}^{g^{\circ}} + RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + RT \psi x_1 x_2$$

$$\Delta g = g - g^{\circ} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT \psi x_1 x_2$$

$$\boxed{\phi = x_1}$$

$$\Delta g = RT (\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln (1-\phi)) + RT \psi \cdot \phi (1-\phi)$$

Derivo ora rispetto a ϕ :

$$\frac{1}{RT} \cdot \frac{d}{d\phi} (\Delta g) = \ln \phi + \cancel{1} - \ln(1-\phi) - \cancel{1} + \psi(1-\phi) - \psi\phi$$

$$= \ln \phi - \ln(1-\phi) + \psi(1-2\phi) = 0 \text{ (equilibrio)}$$

$$\psi = \frac{\ln \phi - \ln(1-\phi)}{2\phi - 1}$$

Vediamo che succede vicino al punto critico ($\alpha \sim \beta$) ossia $\phi \rightarrow 1/2$ e $\phi^{\alpha} = \phi^{\beta}$

$$\lim_{\phi \rightarrow 1/2} \psi = 0/0$$

uso de l'Hopital:

$$\lim_{\phi \rightarrow 1/2} \frac{1/\phi + 1/(1-\phi)}{2} = 2$$

Si ottiene quindi che:

$$\boxed{\psi_{\text{CRITICO}} = 2}$$

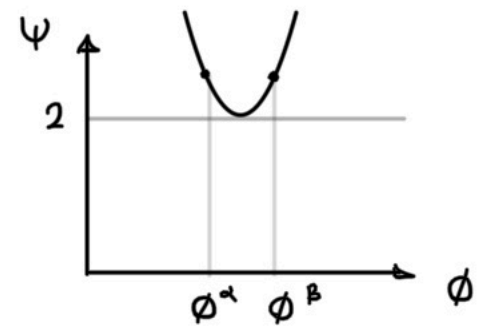
Cio' ci da' un importante criterio per capire se a una certa ϕ la miscela e' omogenea o no:

$$\boxed{\psi > \psi_c}$$

DUE FASI

$$\boxed{\psi < \psi_c}$$

OMOGENEA



Si potevano ottenere gli stessi risultati anche con la fugacita':

$$\hat{f}_1^L = \gamma_1 x_1 f_1 \stackrel{ID}{\sim} \gamma_1 x_1 P_1^{SAT} \quad \text{ossia considero } \Phi = 1$$

ma $\gamma_1 = e^{\psi x_2^2}$ quindi:

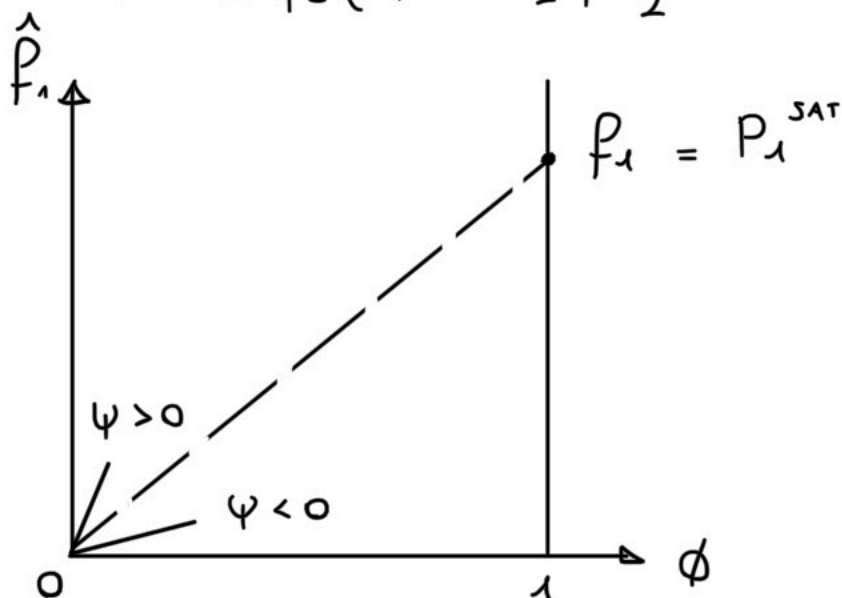
$$\hat{f}_1 = x_1 P_1^{SAT} e^{\psi x_2^2} = P_1^{SAT} \phi_1 e^{\psi(1-\phi)^2}$$

Deriviamo:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{f}_1}{d\phi} &= P_1^{SAT} (e^{\psi(1-\phi)^2} + \phi e^{\psi(1-\phi)^2} \cdot 2\psi(1-\phi)(-1)) \\ &= P_1^{SAT} e^{\psi(1-\phi)^2} (1 - 2\psi(1-\phi)\phi) = 0 \end{aligned}$$

Si ha quindi che: $(1 - 2\psi(1-\phi)\phi) = 0$, applico le condizioni critiche ($\phi = 1/2$)

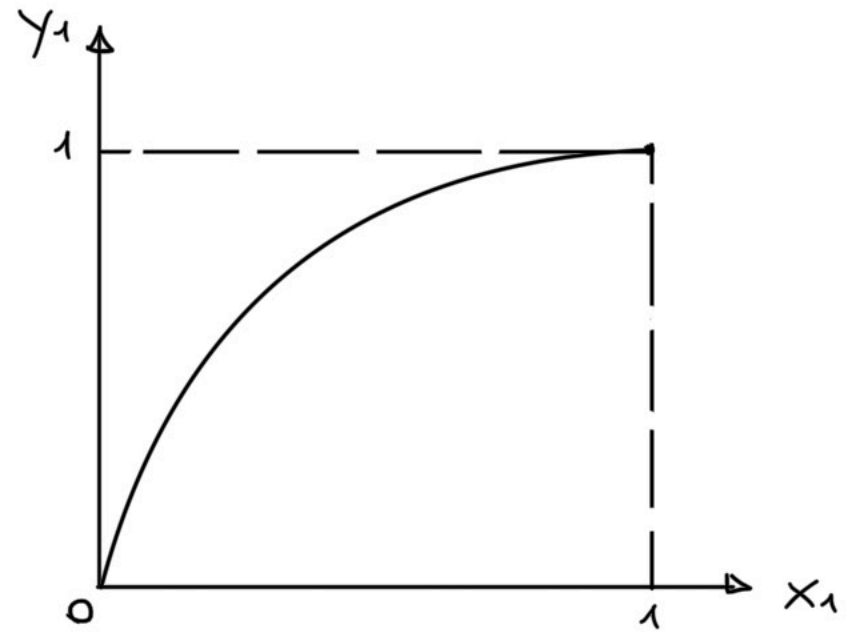
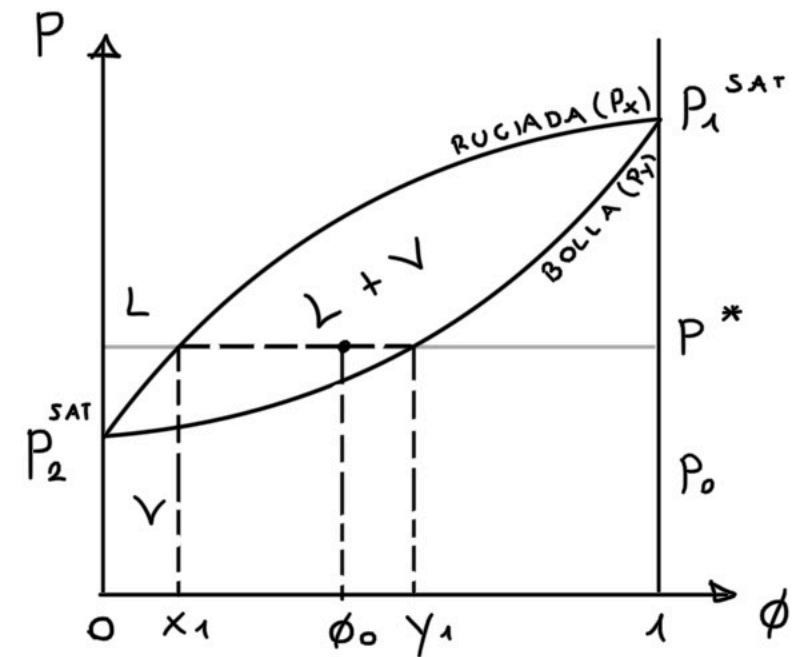
$$1 - 2\psi_c(1 - 1/2)^{1/2} = 0 \longrightarrow \psi_c = 2$$



⚠ Ricordiamo che per la L.R. \hat{f}_1 si linearizza nel $\lim_{\phi \rightarrow 0} \hat{f}_1 = \phi e^{\psi} = K\phi$

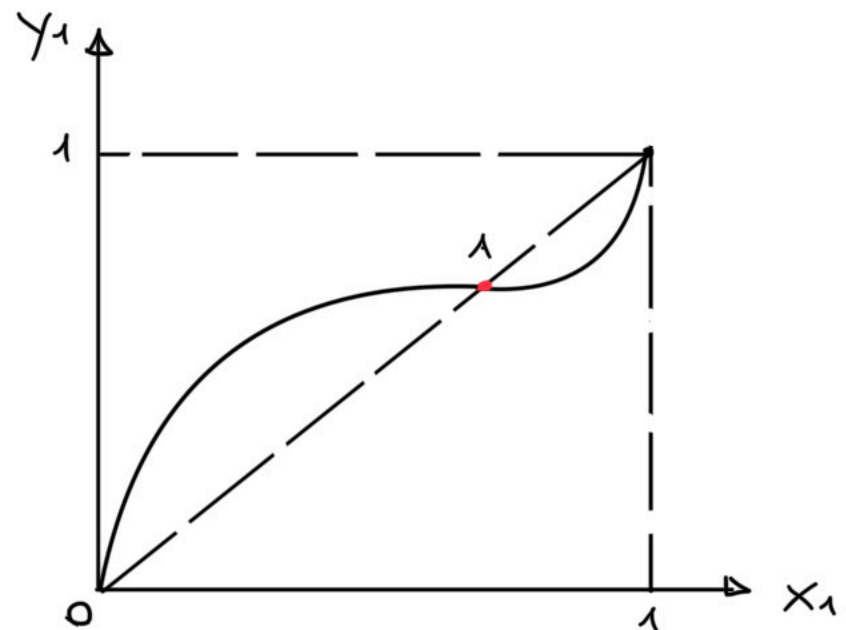
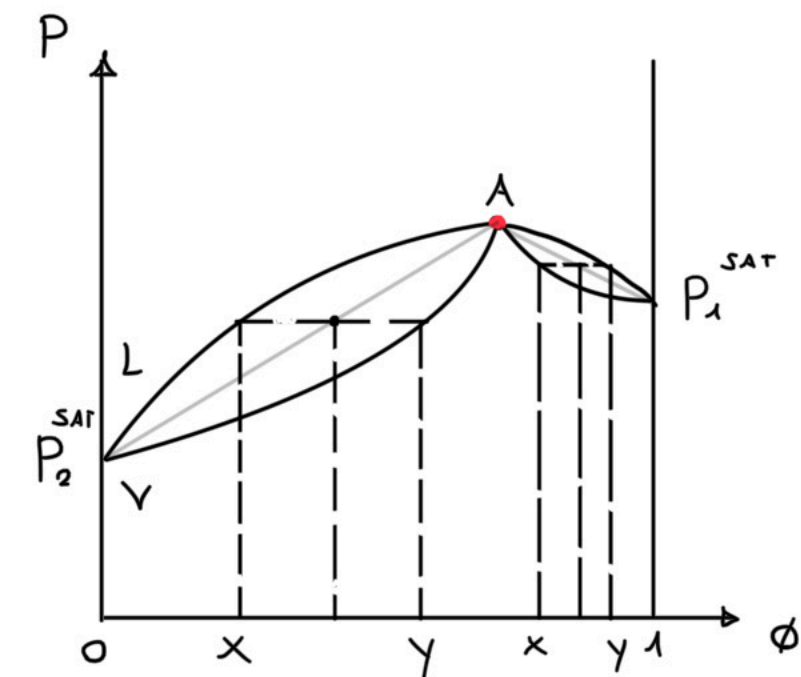
EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPORE

Riprendiamo il diagramma a sigaro (aT_{cost}), cosa si può dire su x_1 e y_1 ?



⚠️ Noto che in ogni punto di ($L + V$) si ha $y_1 > x_1$

AZEOTROPO



⚠️ Notiamo che se ϕ è minore di ϕ_1 si ha $y_1 > x_1$, ma passato l'azeotropo, si ha un'inversione della curva ($x_1 > y_1$)

EQUAZIONE DI RAOULT

L'equilibrio liquido-vapore si traduce in un'uguaglianza di μ e quindi delle fugacità:

$$\begin{cases} \mu_1^L = \mu_1^V \\ \mu_2^L = \mu_2^V \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V \\ \hat{f}_2^L = \hat{f}_2^V \end{cases}$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\varphi}_i \gamma_i P$$

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^L &= \gamma_i x_i P_i^L \\ &= \gamma_i x_i P_i^{\text{SAT}} \hat{\varphi}_i^{\text{SAT}} \approx \gamma_i x_i P_i^{\text{SAT}} \end{aligned}$$

Si conclude che:

$$\gamma_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{SAT}}$$

EQUAZIONE DI RAOULT

ESEMPIO DI COSTRUZIONE DI UN GRAFICO DI EQUILIBRIO

- ① Mettiamo che siano note T , x_1 di una miscela binaria, vogliamo trovare P .

$$\begin{cases} \gamma_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{SAT}} \\ \gamma_2 P = \gamma_2 x_2 P_2^{\text{SAT}} \end{cases}$$

Le sommo:

$$P (\overbrace{\gamma_1 + \gamma_2}^1) = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{SAT}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{SAT}}$$

A questo punto si ha che T è fissata, troviamo le P_1^{SAT} , P_2^{SAT} . Troviamo in seguito γ_1 , γ_2 si calcola P e γ_1, γ_2 e si costruiscono P - x e P - y (ossia il diagramma a sigaro).

② Mettiamo che invece si ha P fissate e vogliamo T, x_1, y_1 .
Calcoliamo T_1^{SAT} e T_2^{SAT} con Antoine:

$$\ln P^{SAT} = \frac{A-B}{T+C}$$

Fisso una T compresa tra T_1^{SAT} e T_2^{SAT} , così mi ritrovo nel caso precedente; calcolo P_1^{SAT} e P_2^{SAT} :

$$P_i^{SAT} = \exp \left(A_i - \frac{B_i}{T+C_i} \right)$$

Sappiamo che:

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^{SAT} + \gamma_2 (1-x_1) P_2^{SAT} \quad (\text{RAOULT})$$

$$= \gamma_1 x_1 P_1^{SAT} + \gamma_2 P_2^{SAT} - x_1 \gamma_2 P_2^{SAT}$$

$$x_1 (\gamma_1 P_1^{SAT} - \gamma_2 P_2^{SAT}) = P - \gamma_2 P_2^{SAT}$$

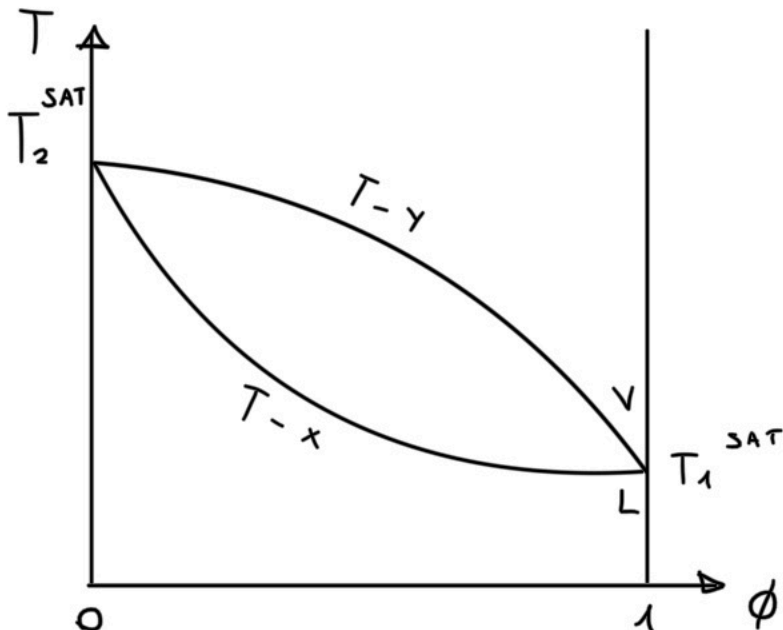
$$x_1 = \frac{P - \gamma_2 P_2^{SAT}}{\gamma_1 P_1^{SAT} - \gamma_2 P_2^{SAT}} \xrightarrow{\gamma \approx 1} \frac{P - P_2^{SAT}}{P_1^{SAT} - P_2^{SAT}}$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^{SAT}}{P_1^{SAT} - P_2^{SAT}}$$

Uso di nuovo Raoult per γ_1 :

$$\gamma_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{SAT} \longrightarrow \gamma_1 = \frac{x_1 P_1^{SAT}}{P}$$

Costruisco il grafico:

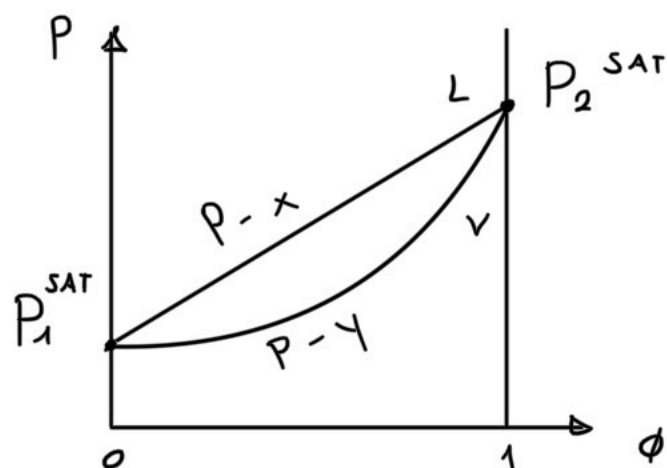


EQUILIBRIO MISCELA IDEALE (L-v)

Dall'equazione di Raoult si ottiene:

$$\begin{cases} y_1 P = x_1 P_1^{\text{SAT}} \\ y_2 P = x_2 P_2^{\text{SAT}} \end{cases} \longrightarrow \overbrace{P = x_1 (P_1^{\text{SAT}} - P_2^{\text{SAT}}) + P_2^{\text{SAT}}}^{\text{LINEARE}}$$

$$P(y) = \frac{x_1 P_1^{\text{SAT}}}{y_1}$$

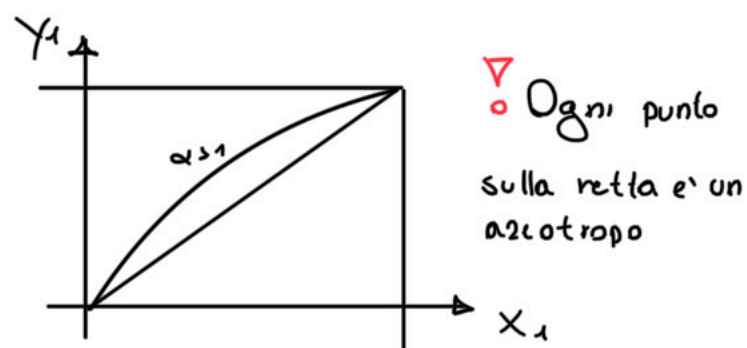


⚠ In miscele ideali, la curva P-x è sempre lineare

VOLATILITA' RELATIVA

Nell'equilibrio vapore-liquido, preso L come componente più volatile e H quello meno:

$$\alpha_{LH} = \frac{y_L / x_L}{y_H / x_H} = \frac{\gamma_L P_L^{\text{sat}}}{\gamma_H P_H^{\text{sat}}}$$

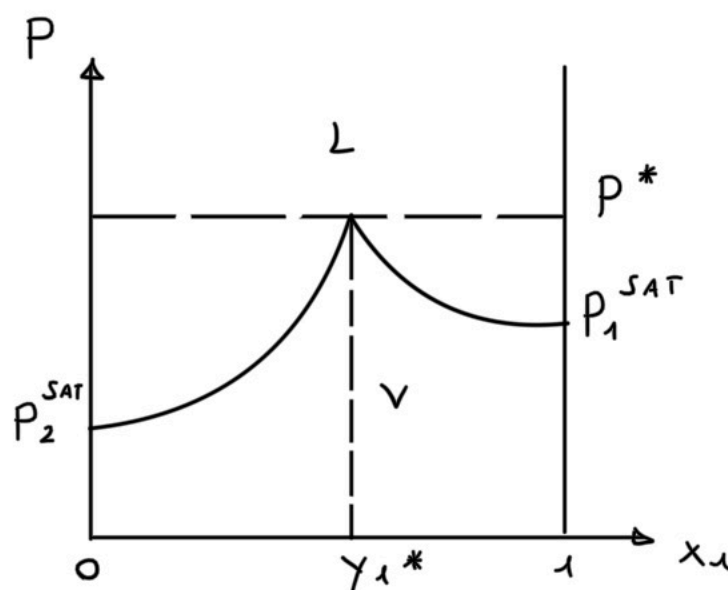
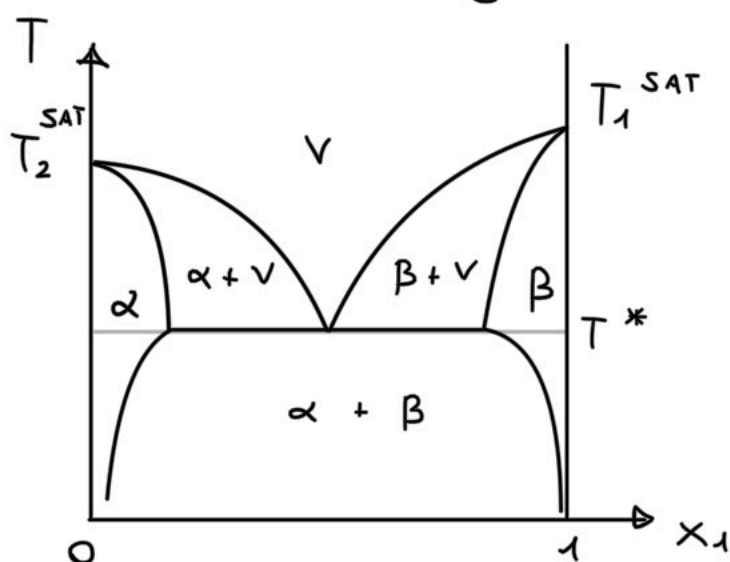


⚠ Ci dice quanto due componenti sono miscibili (ossia quanto si assomigliano)

Se $y_1 > x_1$ allora γ è più volatile e quindi $\alpha > 1$, all'aumentare di α , la gobba è più incurvata.

PUNTO EUTETICO

In questo caso si ha un punto triplo, o eutettico, con i rispettivi diagrammi di fase:



⚠ Nella zona $\alpha + \beta$ si ha immiscibilità, ma se alzo la T fino alla T^* (temperatura eutettica) si mischiano

L'equazione di Raoult diventa:

$$y_i^* P^* = x_i^\alpha \gamma_i^\alpha P_i^{\text{SAT}} = x_i^\beta \gamma_i^\beta P_i^{\text{SAT}}$$

Quando i due componenti sono immiscibili, ossia $x_1^\alpha = 0$ e $x_1^\beta = 1$ e $x_2^\alpha = 1$, $x_2^\beta = 0$, si ottengono:

$$\begin{cases} y_1^* P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{SAT}} \\ y_2^* P^* = x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{SAT}} \end{cases}$$

Sommandole si ottiene

$$\underbrace{(y_1^* + y_2^*)}_{1} P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{SAT}} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{SAT}}$$

EQUAZIONI PUNTO EUTETTICO

$$\begin{cases} P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{SAT}} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{SAT}} \\ y_1^* = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{SAT}}}{P^*} \end{cases}$$

In caso di componente puro si ottiene ($\gamma = 1$, $x_1^\beta = 1$, $x_2^\alpha = 1$)

$$\begin{cases} P^* = P_1^{\text{SAT}} \\ y_1^* = P_1^{\text{SAT}} / P^* \end{cases}$$