

Diagrammi di fase

Equilibrio termodinamico

Stato di un sistema in cui tutte le variabili termodinamiche intensive sono costanti nel tempo (potenziale chimico dei componenti, temperatura e pressione)

Dal punto di vista cinetico, le velocità delle reazioni dirette sono uguali a quelle delle reazioni inverse

Diagrammi di fase

Fase

Arrangiamento di atomi chimicamente omogeneo distinguibile in termini di composizione chimica e/o stato di aggregazione e/o temperatura e/o pressione

Due fasi (diverse) sono «in principio» separabili meccanicamente

Una fase può essere stabile (es. cristallo) o metastabile (es. vetro)

Diagrammi di fase

Componenti

Entità chimiche indipendenti presenti nel sistema (composti). Esempio: la soluzione solida CaO-SiO_2 è un sistema a 2 componenti, nonostante la presenza di 3 tipi di atomo (la concentrazione di O dipende da quella di Ca e Si; vincolo di composizione)

Gradi di libertà di un sistema termodinamico

Variabili termodinamiche intensive, cioè non dipendenti dalla massa (temperatura, pressione e composizione delle fasi), che possono essere variate indipendentemente l'una dall'altra senza cambiare il numero di fasi presenti all'equilibrio

Diagrammi di fase

Diagramma di fase

Descrive lo stato di equilibrio di un sistema in termini di variabili termodinamiche intensive. In particolare, per una certa temperatura, pressione e composizione globale, un diagramma di fase ci informa su:

- (1) *Quante fasi coesistono*
- (2) *Quale sia il loro stato di aggregazione (solido, liquido, etc.)*
- (3) *Quale sia la loro composizione*
- (4) *Quale sia la ripartizione dei componenti nelle varie fasi (informazione indiretta)*

Regola delle fasi di Gibbs

Equazione che correla:

- 1) Numero delle fasi P
- 2) Numero di componenti C
- 3) Numero di gradi di libertà F

Per un sistema in cui pressione, temperatura e composizione delle fasi possono variare si ha:

$$F = C - P + 2$$

Regola delle fasi di Gibbs

$$F = A_{var} - B_{vinc} \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{var} = CP + 2 \\ B_{vinc} = C(P - 1) + P \end{array} \right.$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^C \mu_{i,j} dn_{i,j}$$

$n_{i,j}$ = Numero di moli del componente j nella fase i

Potenziale chimico $\mu_{i,j} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_{i,j}} \right)_{p,T,n}$ $\mu_{i,j} = \mu_{i,j}^\circ + RT \ln(\gamma_{i,j} C_{i,j})$

Potenziale chimico e concentrazione sono equivalenti

Numero totale di variabili $A_{var} = CP + 2$

Regola delle fasi di Gibbs

Supponiamo di muovere una quantità infinitesima di moli dn (quantità assunta positiva) di un componente j dalla fase 1 alla fase 2 mantenendo invariate T, p e le altre composizioni

$$dn_{1,j} = -dn \quad dn_{2,j} = dn$$

La variazione di energia libera è maggiore o uguale a 0, perché il punto raggiunto può essere di equilibrio oppure no: $dG \geq 0$

$$dG = \mu_{1,j}dn_{1,j} + \mu_{2,j}dn_{2,j} = (\mu_{2,j} - \mu_{1,j})dn \geq 0$$

Dato che $dn > 0$  $\mu_{2,j} - \mu_{1,j} \geq 0$

Regola delle fasi di Gibbs

Supponendo di muovere una quantità infinitesima del componente j in senso opposto, cioè dalla fase 2 alla fase 1

$$dn_{1,j} = dn \quad \text{Variazione di energia libera}$$

$$dn_{2,j} = -dn \quad dG = (\mu_{1,j} - \mu_{2,j})dn \geq 0$$

$$\mu_{2,j} - \mu_{1,j} \leq 0$$

Le 2 disuguaglianze sono entrambe vere solo se

$$\mu_{2,j} = \mu_{1,j}$$

Questo implica che:

$$\mu_{1,j} = \mu_{2,j} = \dots = \mu_{P,j}$$

Regola delle fasi di Gibbs

$$\mu_{1,j} = \mu_{2,j} = \dots = \mu_{P,j}$$

Questo stabilisce $P - 1$ vincoli per ciascun componente per un totale di

$C(P - 1)$ vincoli

Infine, in una fase con C componenti, le frazioni molari di questi non sono indipendenti

$$\sum_{j=1}^C f_j = 1$$

P vincoli

Numero totale di vincoli

$$B_{vinc} = C(P - 1) + P$$

Regola delle fasi di Gibbs

$$F = C - P + 2$$

Conseguenze:

1) Siccome $F \geq 0$ allora $P \leq C + 2$

2) Per un sistema a
pressione costante
(fasi condensate)

$$F = C - P + 1$$

Sistemi ad un componente $C = 1$

Regola delle fasi

$$\left\{ \begin{array}{ll} F = 3 - P & \text{Sistemi condensati} \\ F = 2 - P & \\ P \leq 3 \begin{array}{l} \text{Solido} \\ \text{Liquido} \\ \text{Gas} \end{array} & P \leq 2 \begin{array}{l} \text{Solido} \\ \text{Liquido} \end{array} \end{array} \right.$$

$$P = 1 \rightarrow F = 2$$

Sistema **bivariante**
(temperatura e pressione)

$$P = 2 \rightarrow F = 1$$

Sistema **monovariante**
(temperatura o pressione)

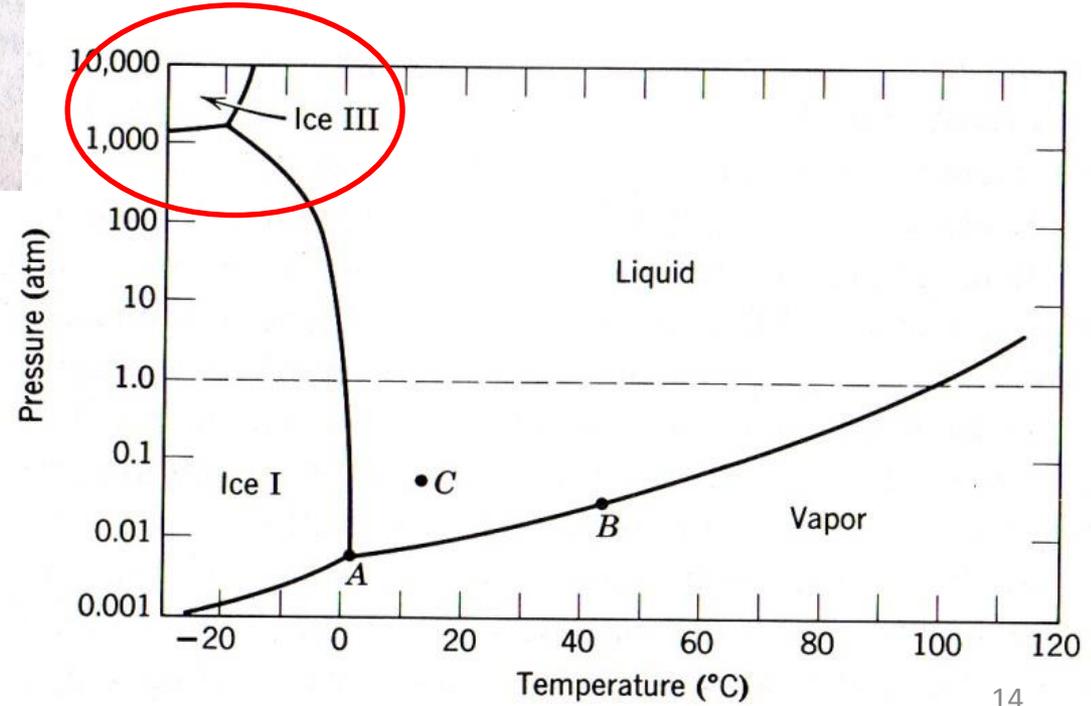
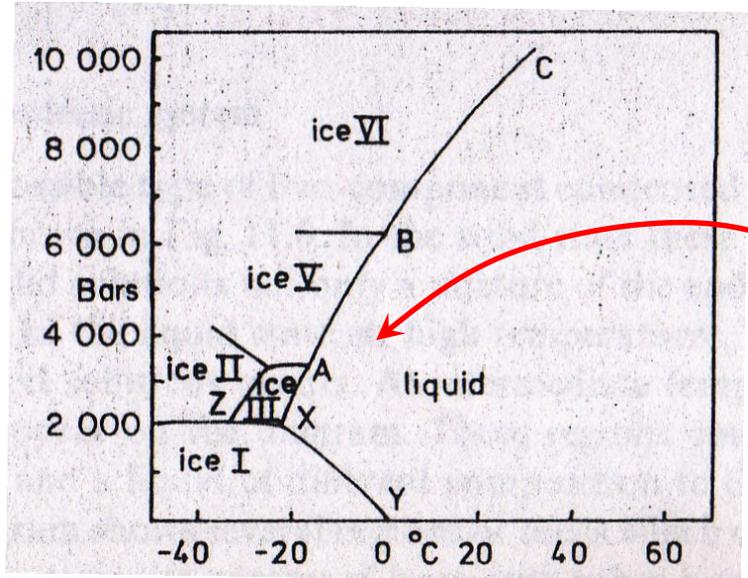
$$P = 3 \rightarrow F = 0$$

Sistema **invariante**
(nessuna varianza)

Sistemi ad un componente

Esempio

Diagramma di fase H₂O



Sistemi binari $C = 2$

Regola delle fasi

	$F = 4 - P$	Sistemi condensati	$F = 3 - P$
	$P \leq 4$		$P \leq 3$

Sistemi condensati

$P = 1 \rightarrow F = 2$ Temperatura e composizione fasi

$P = 2 \rightarrow F = 1$ Temperatura o composizione fasi

$P = 3 \rightarrow F = 0$ Nessuna varianza

Sistemi binari

Diagramma di fase

Soluzione solida MgO-NiO
(struttura tipo salgemma)

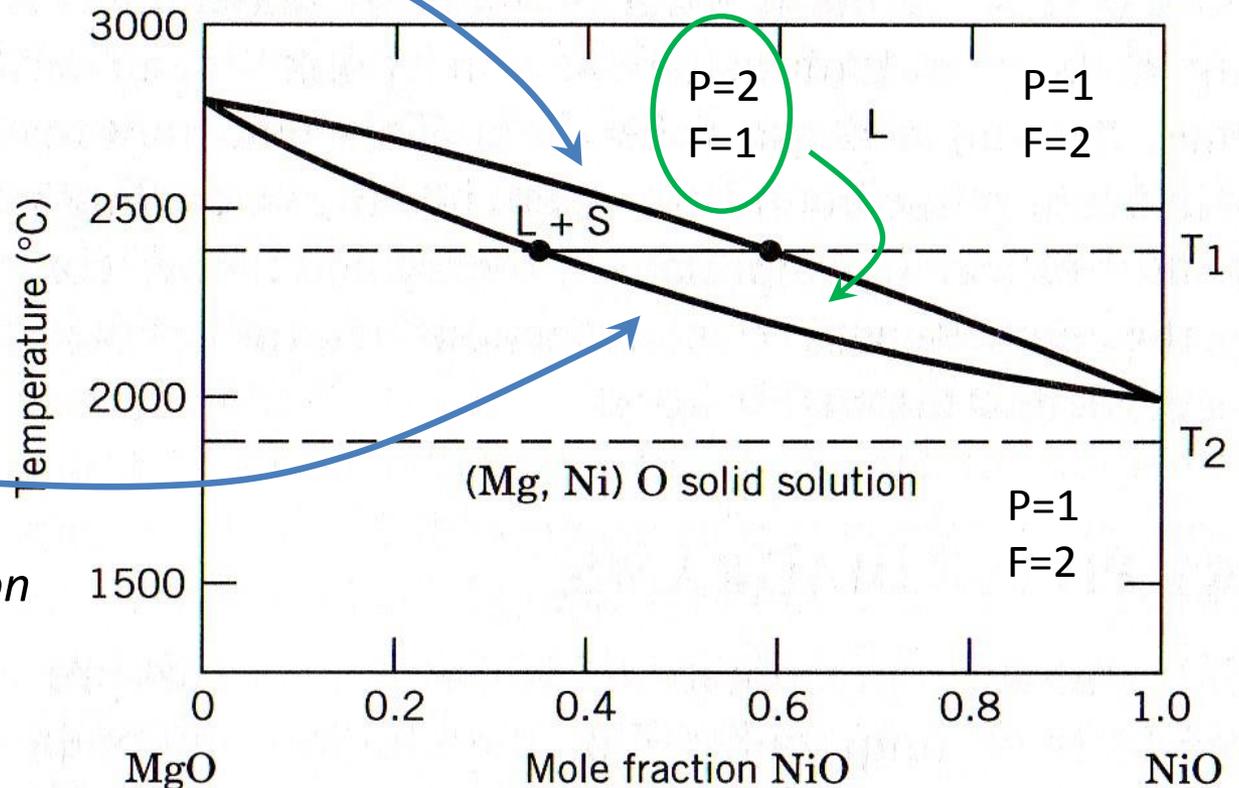
Un sistema in equilibrio termodinamico è rappresentato da 1 punto nel diagramma di fase che specifica la **composizione analitica** (decisa esternamente) e la **temperatura**

Liquidus

Temperatura minima alla quale un sistema con composizione data è completamente liquido

Solidus

Temperatura massima alla quale un sistema con composizione data è completamente solido



Sistemi binari Regola della leva

$B_S = \# \text{moli B solido}$; $B_L = \# \text{moli B liquido}$; $A_S = \# \text{moli A solido}$;
 $A_L = \# \text{moli A liquido}$; $f_S = \text{compos. fase solida (letta su diagramma)}$;
 $f_L = \text{compos. fase liquida (letta su diagramma)}$;
 $f = \text{compos. decisa esternamente}$

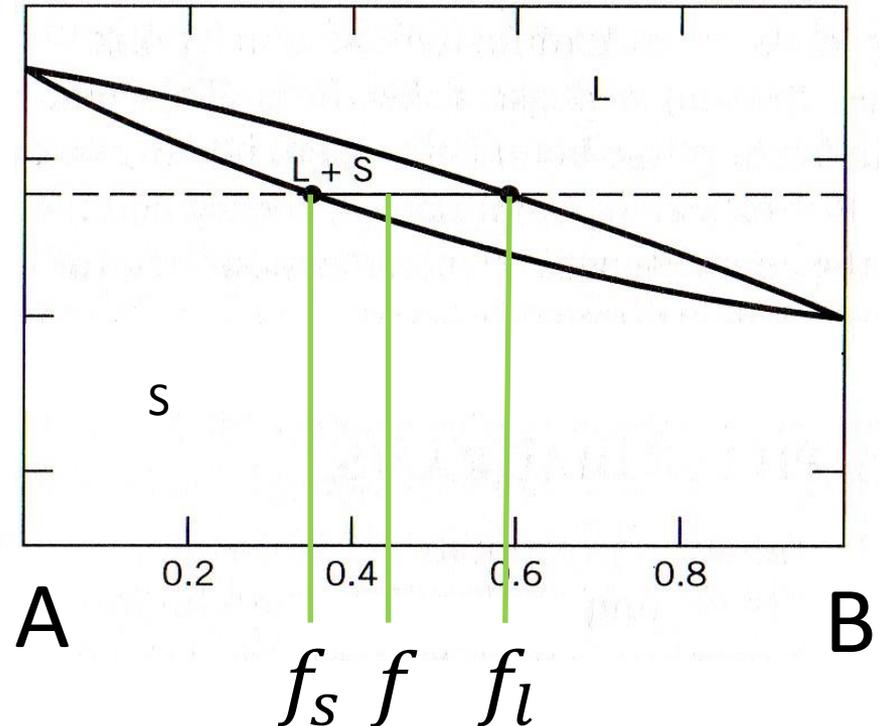
$$(1) \quad f_S = \frac{B_S}{B_S + A_S}$$

$$(2) \quad f_L = \frac{B_L}{B_L + A_L}$$

$$(3) \quad f = \frac{B}{A + B}$$

$$(4) \quad A = A_S + A_L$$

$$(5) \quad B = B_S + B_L$$



Da trovare: $\frac{A_S}{A}$ $\frac{A_L}{A}$ $\frac{B_S}{B}$ $\frac{B_L}{B}$

Sistemi binari Regola della leva

dall'eq (1) $A_S = B_S(f_S^{-1} - 1)$

dall'eq (2) $A_L = B_L(f_L^{-1} - 1)$

dall'eq (3) $A = B(f^{-1} - 1)$

$$\left\{ \begin{array}{l} B_S(f_S^{-1} - 1) + B_L(f_L^{-1} - 1) = B(f^{-1} - 1) \quad \text{dall'eq (4)} \\ B = B_S + B_L \quad \text{dall'eq (5)} \end{array} \right.$$

Soluzione: $\boxed{\frac{B_L}{B} = \frac{f_S - f}{f_S - f_L} \frac{f_L}{f}}$ $\boxed{\frac{B_S}{B} = \frac{f - f_L}{f_S - f_L} \frac{f_S}{f}}$

Frazione di B liquida

Frazione di B solida

Sistemi binari: Regola della leva

$$\frac{A_L}{A} = \frac{f_S - f}{f_S - f_L} \frac{1 - f_L}{1 - f}$$

Frazione di A liquida

$$\frac{A_S}{A} = \frac{f - f_L}{f_S - f_L} \frac{1 - f_S}{1 - f}$$

Frazione di A solida

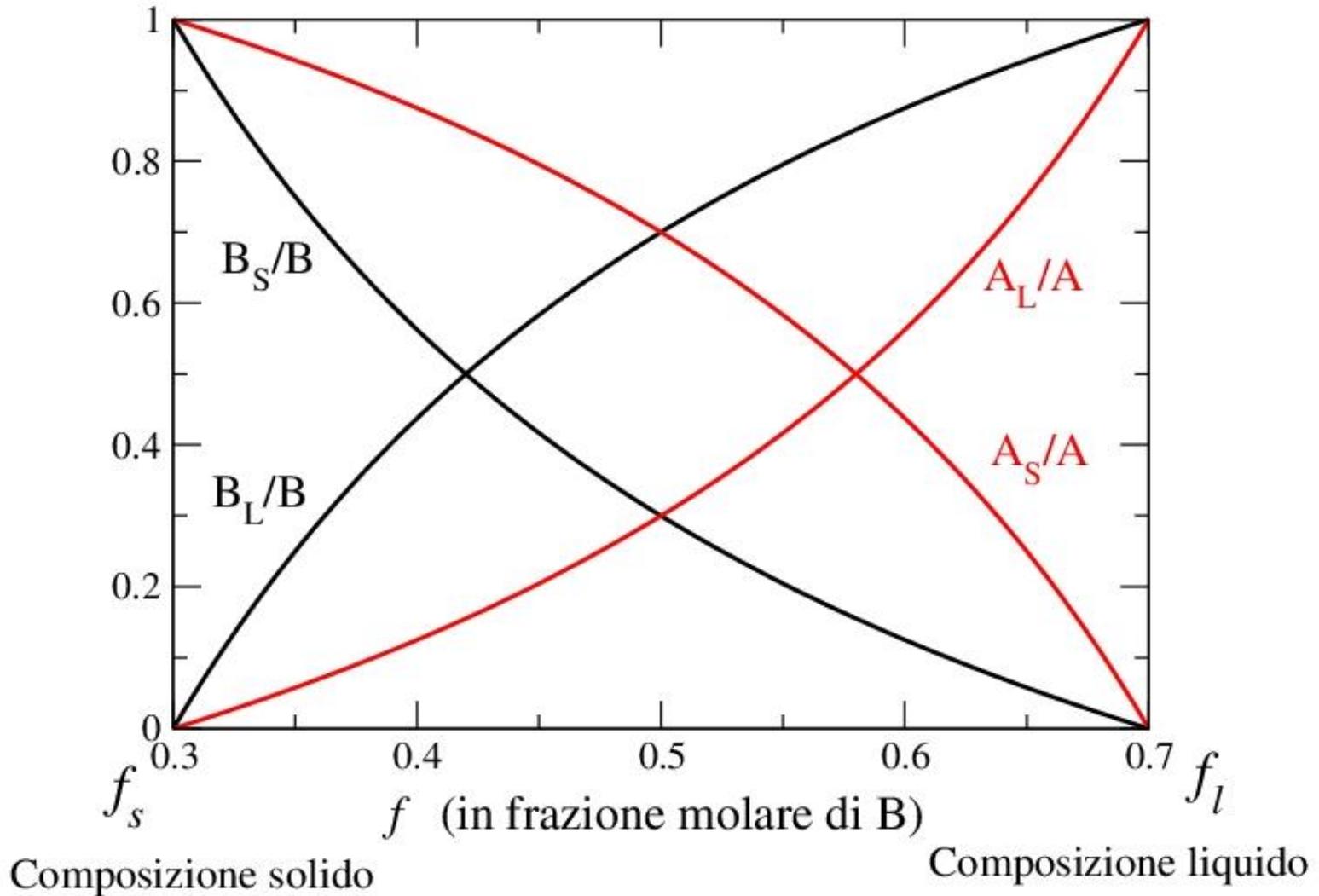
$$\frac{A_L + B_L}{A + B} = \frac{f_S - f}{f_S - f_L}$$

Frazione molare di composto liquido

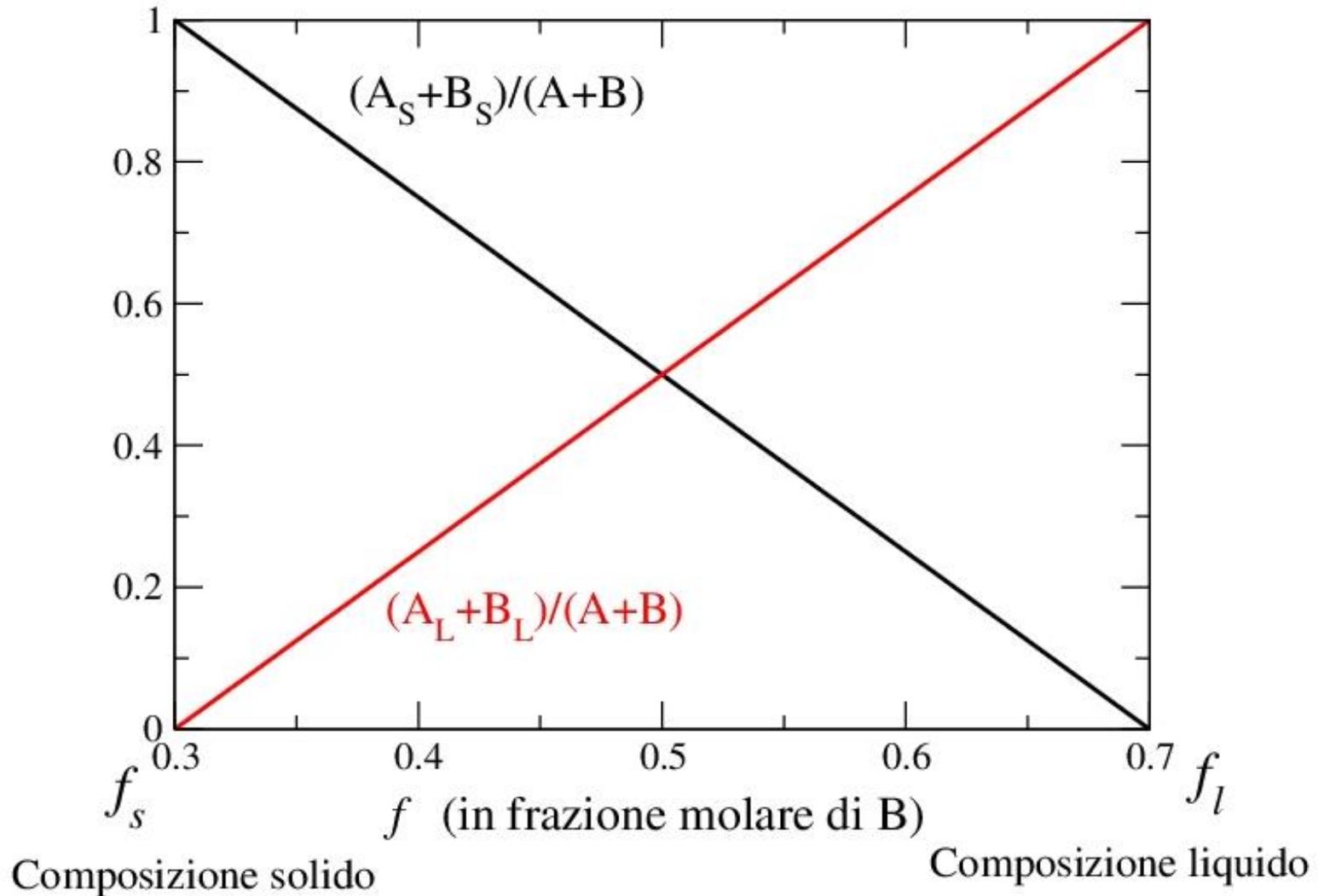
$$\frac{A_S + B_S}{A + B} = \frac{f - f_L}{f_S - f_L}$$

Frazione molare di composto solido

Sistemi binari Regola della leva



Sistemi binari Regola della leva



Sistemi binari

Eutettico

Reazioni eutettiche
di raffreddamento

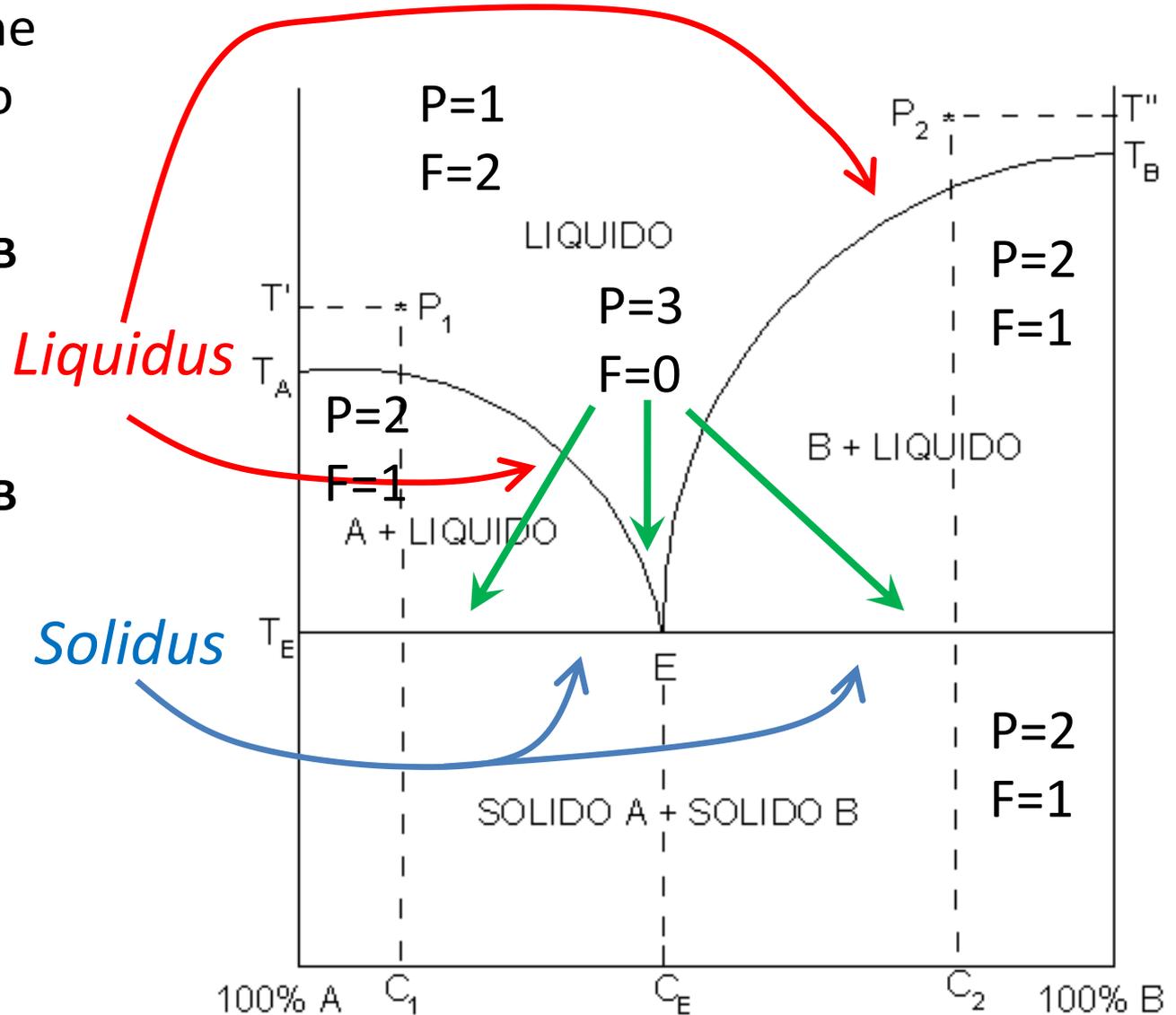
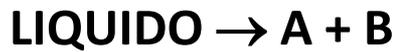
$$C < C_E$$



$$C > C_E$$

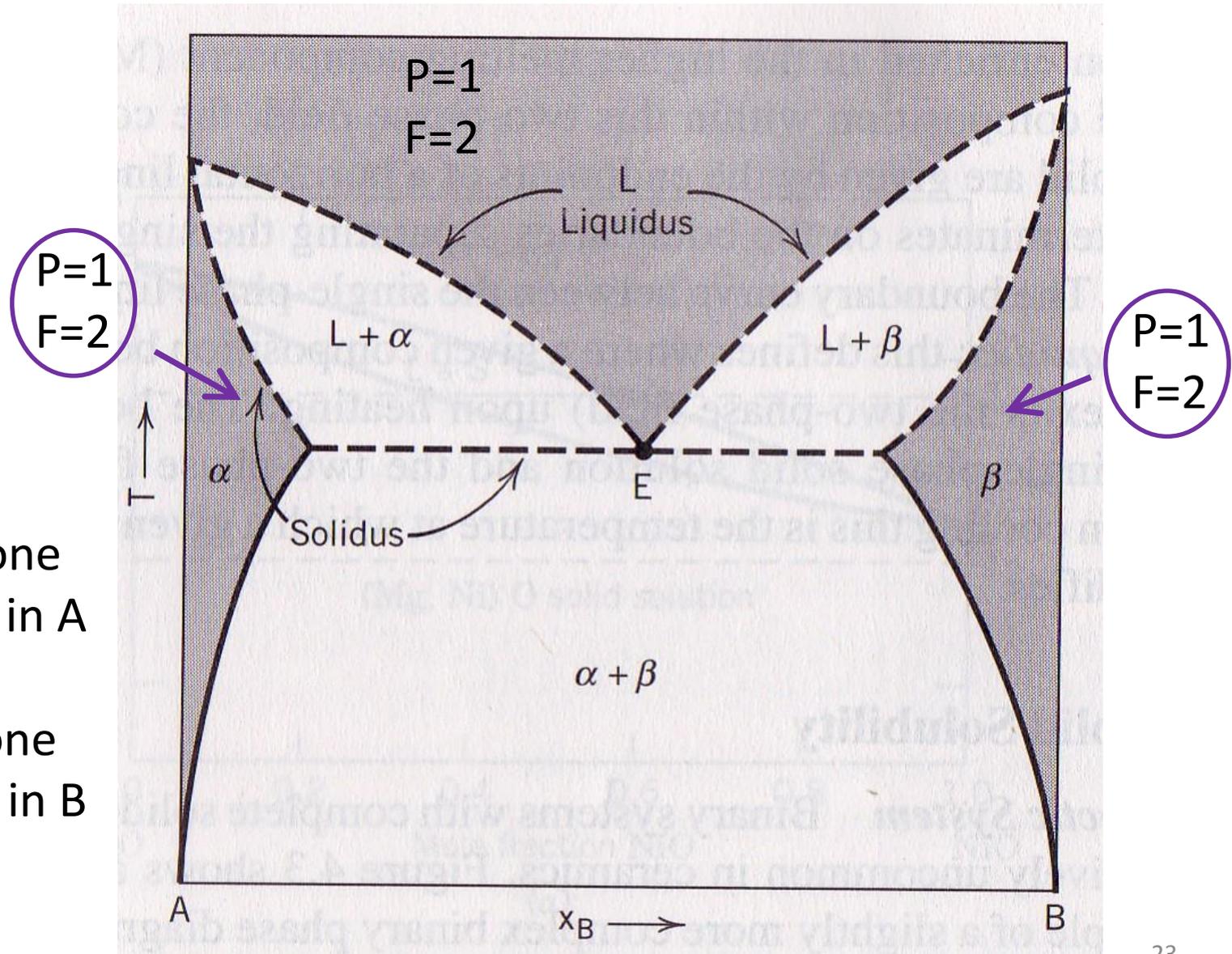


$$C = C_E$$



Sistemi binari

Eutettico

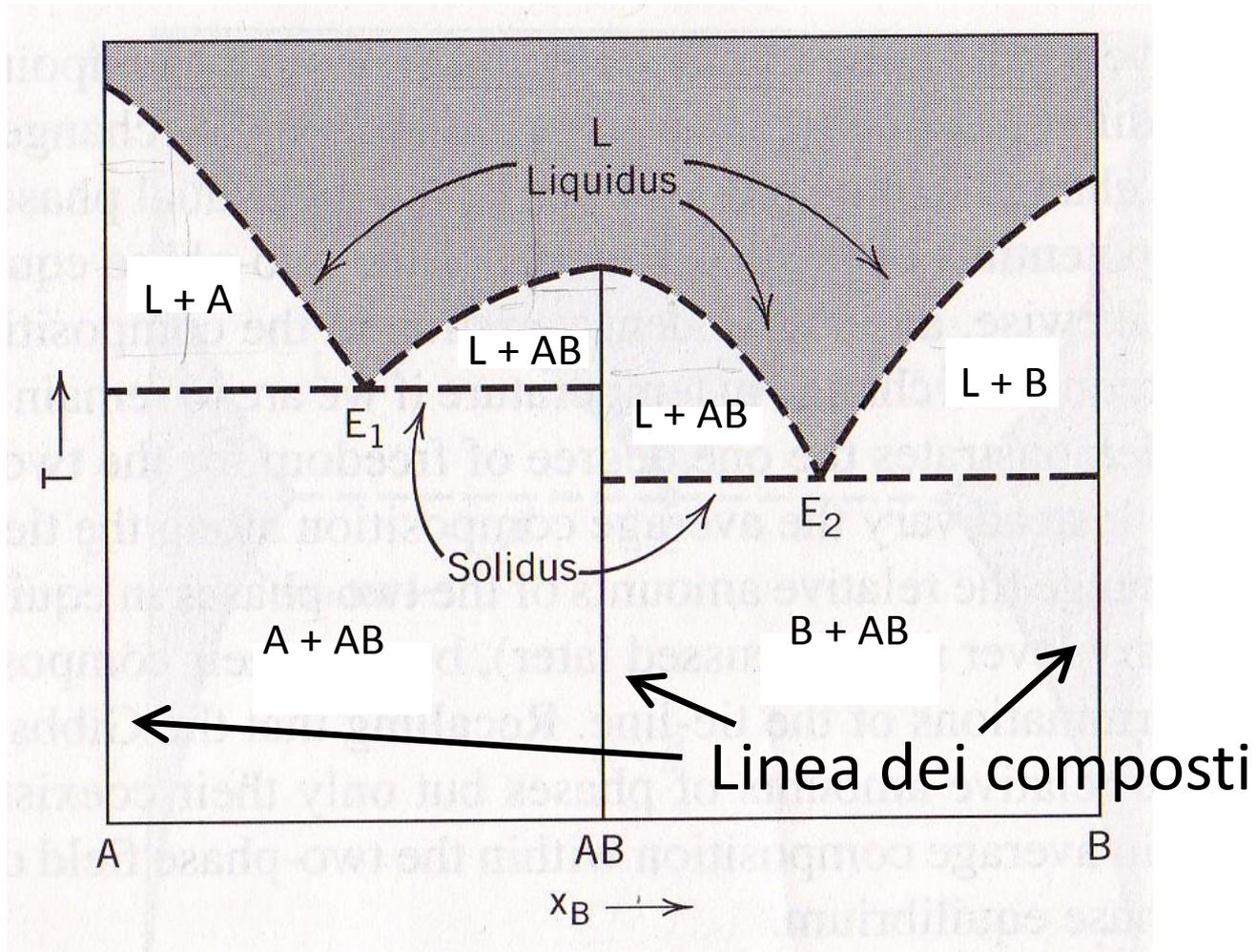


α = soluzione solida di B in A

β = soluzione solida di A in B

Sistemi binari Composti intermedi

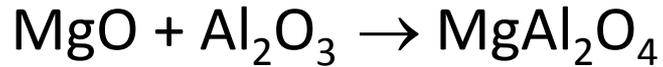
AB è un composto a *fusione congruente*
(fonde formando un liquido con la stessa composizione)



Sistemi binari

Composti intermedi

Spinello



A = MgO puro

B = Al₂O₃ puro

C = MgAl₂O₄ puro

α = ss Al₂O₃ in MgO

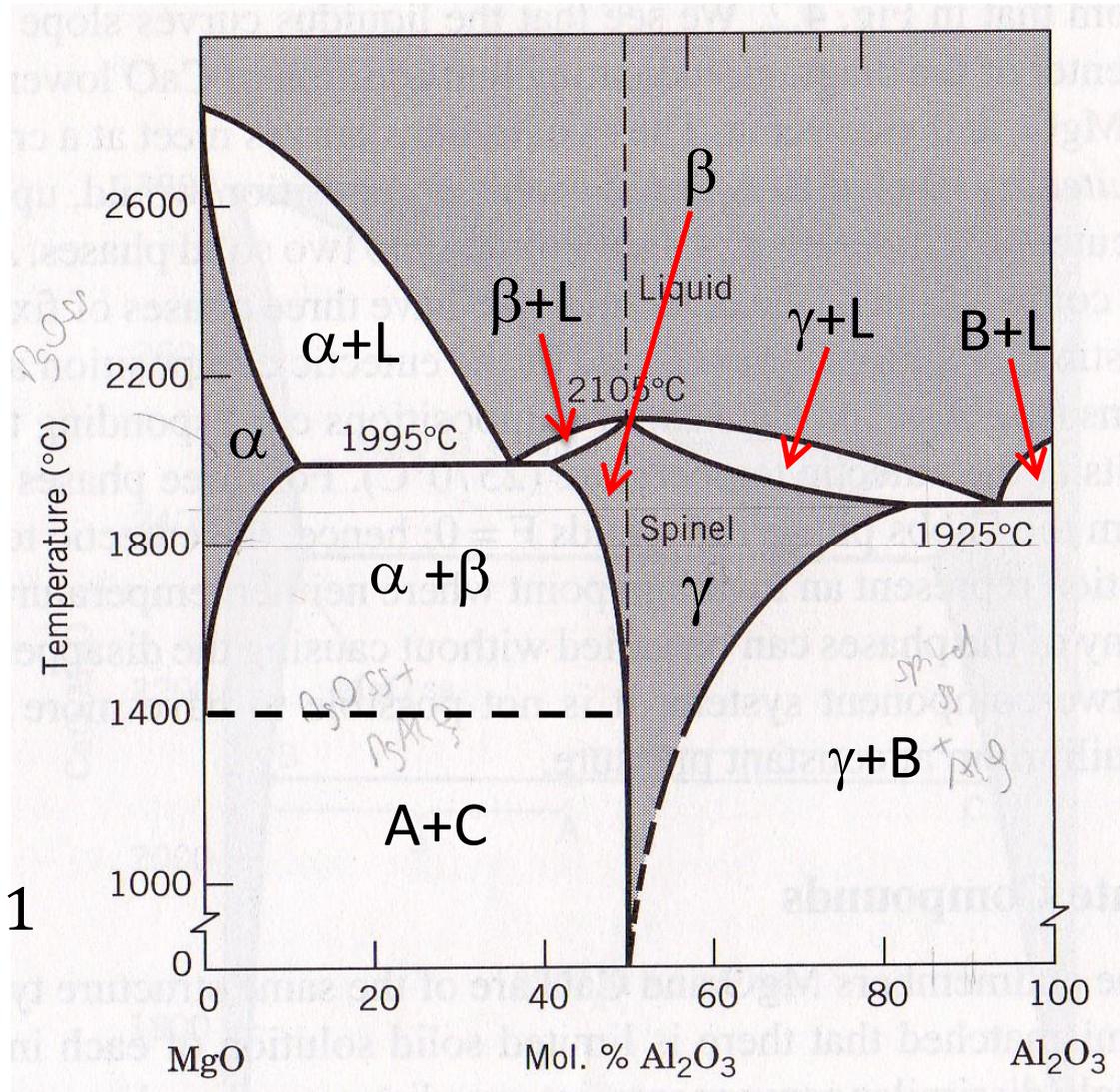
β = ss MgO in MgAl₂O₄

γ = ss Al₂O₃ in MgAl₂O₄

Frazioni molarie scalate

$$(f_\gamma - f_{CI}) : (1 - f_{CI}) = f'_\gamma : 1$$

$$f_\beta : f_{CI} = f'_\beta : 1$$



Sistemi binari

Peritettico

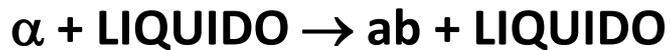
AB è un composto a *fusione incongruente*

Reazioni peritettiche
di raffreddamento

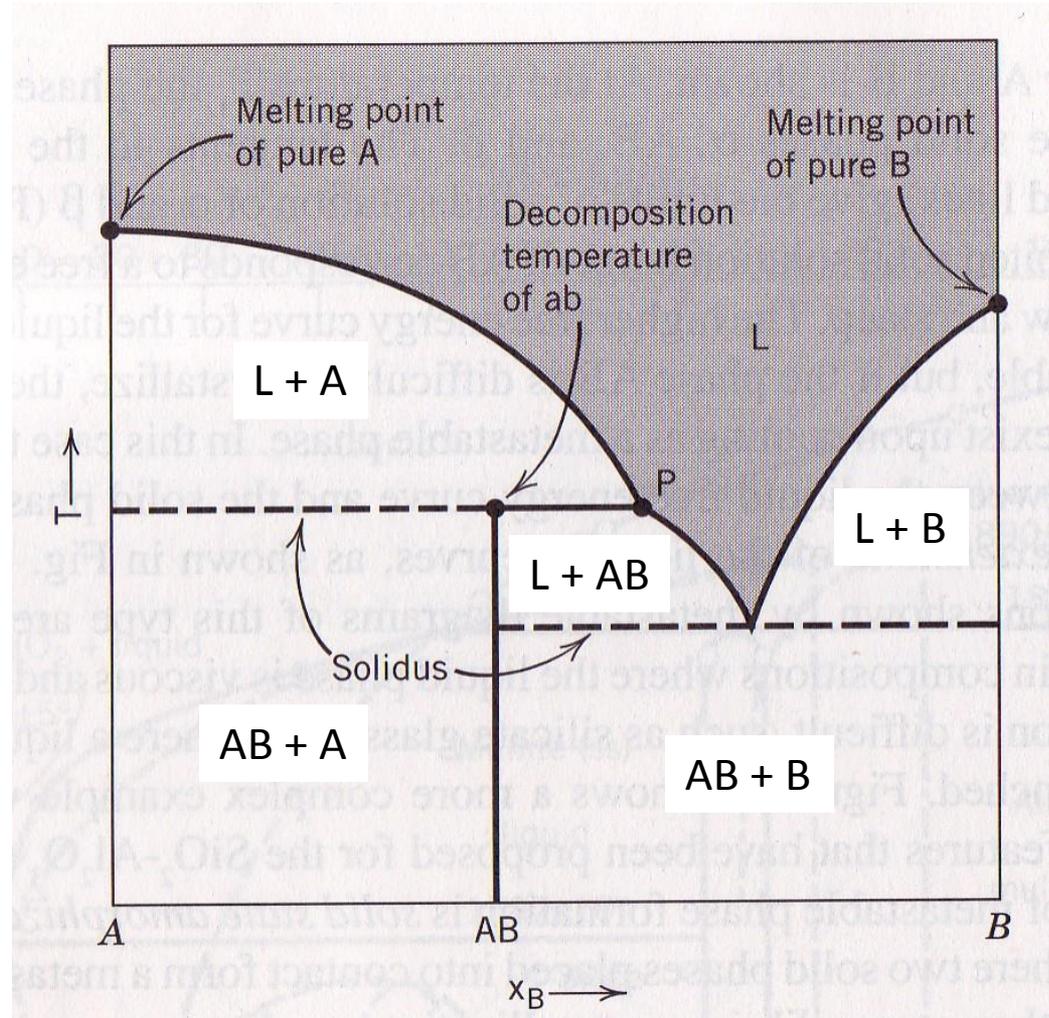
$$C < C_{AB}$$



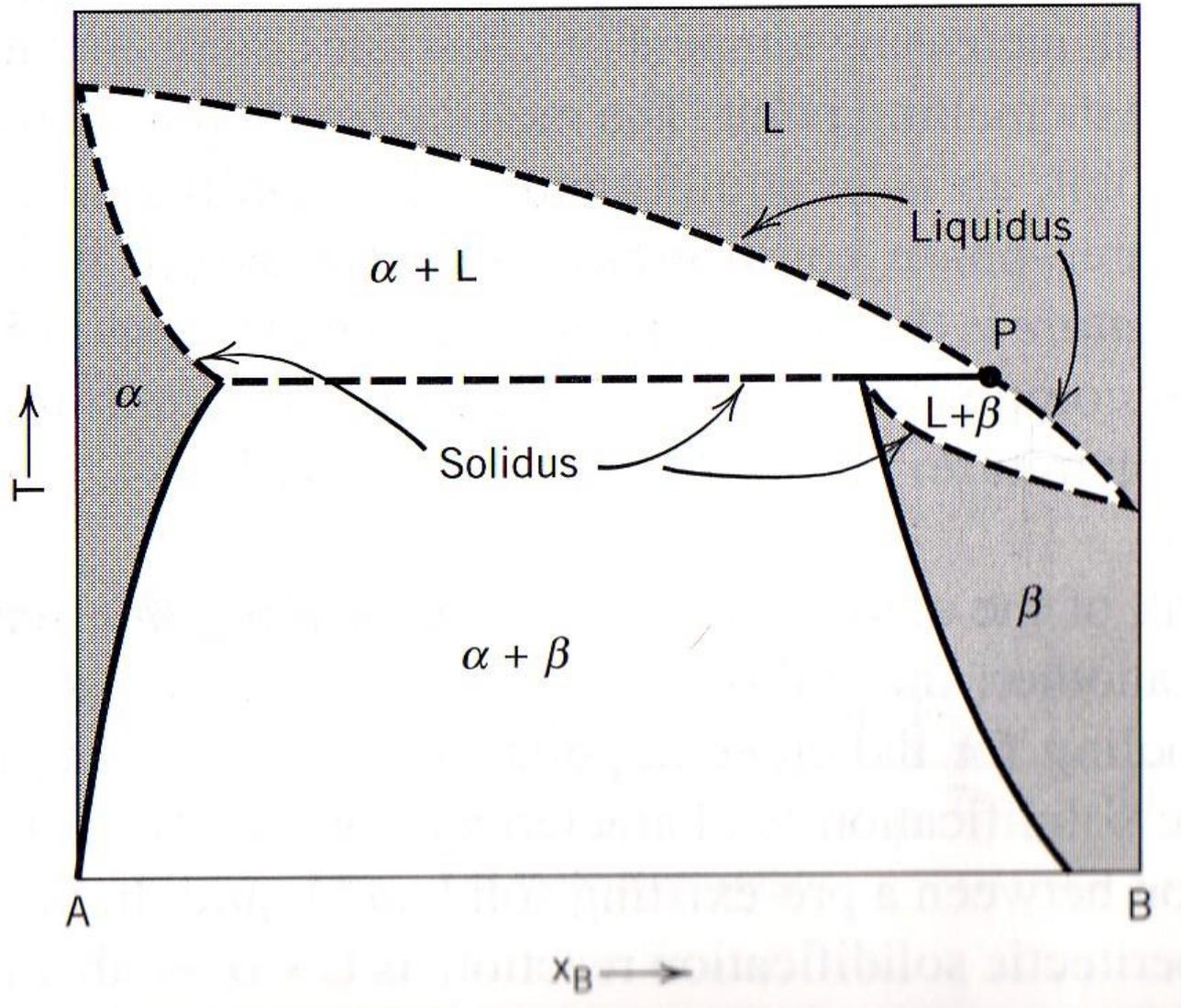
$$C > C_{AB}$$



$$C = C_{AB}$$



Sistemi binari Peritettico senza composto intermedio



Sistemi binari

Equilibri subsolidus

Composto che esiste con più di una fase solida (polimorfismo)

Eutettoide: eutettico con sole fasi solide

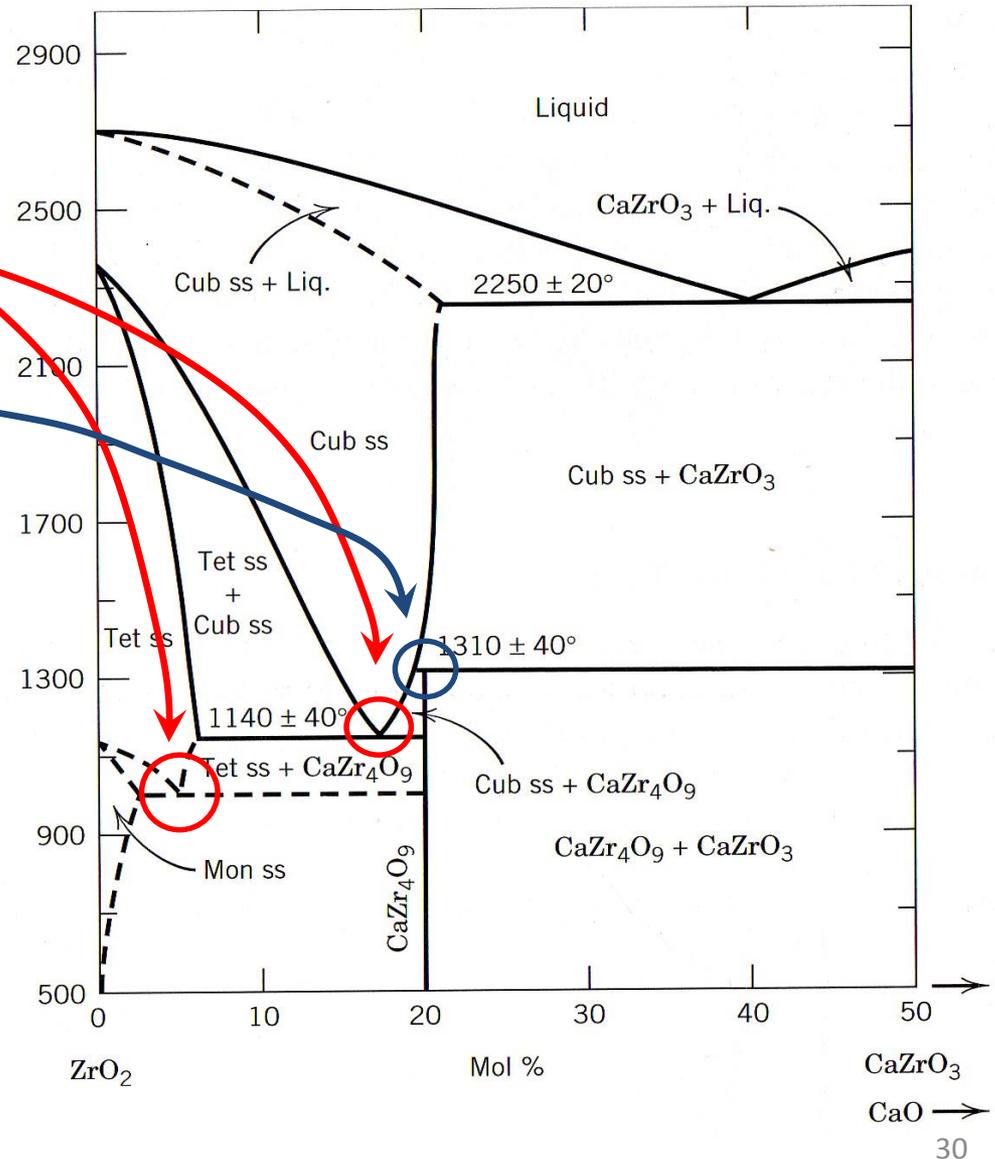
Peritettoide: peritettico con sole fasi solide

Legenda:

Cub ss = soluzione solida di ZrO_2 in forma cubica

Tet ss = soluzione solida di ZrO_2 in forma tetragonale

Mon ss = soluzione solida di ZrO_2 in forma monoclinica

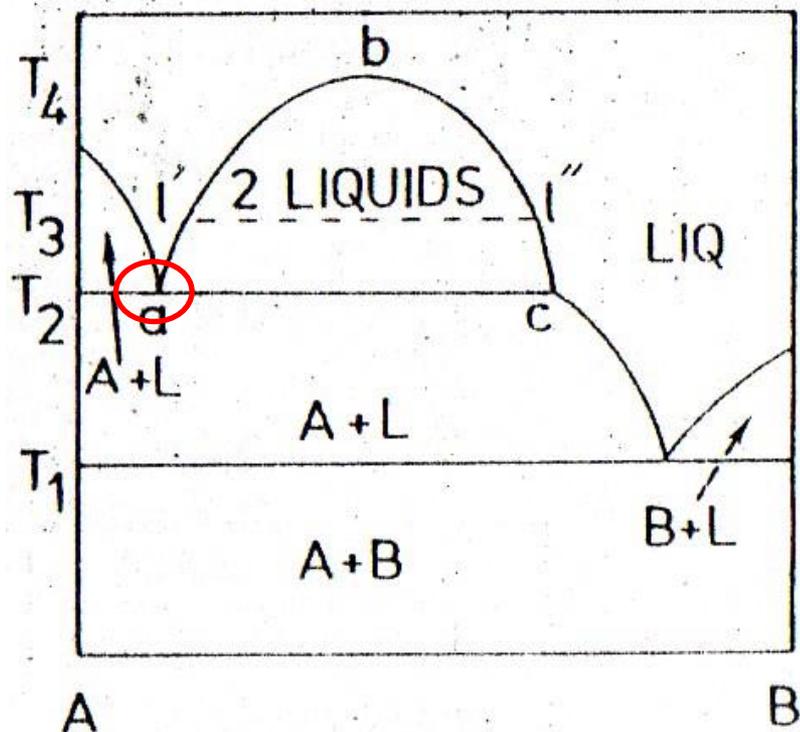


Sistemi binari

Monotettico

3 fasi in equilibrio:

sol. – liq. – liq.



(Liquidi immiscibili)

Sintettico

3 fasi in equilibrio:

liq. – sol. – liq.

