

La regola delle fasi secondo Gibbs e secondo Duhem

Lorenzo Cioni

Dipartimento di Ingegneria della produzione, termoeconomica e
modelli matematici (DIPTM), Università di Genova
and
Dipartimento di Informatica, Università di Pisa

e-mail: lcioni@di.unipi.it

1 Introduzione

Le presenti note sono dedicate ad una breve analisi della Regola delle Fasi come è stata concepita da Gibbs e come è stata modificata da Duhem. L'analisi è fatta a livello formale anche mediante un certo numero di esempi e si basa, in parte, su un testo storico di Alex Findlay, [4]. Altro materiale è stato usato ed è citato dove opportuno.

2 Gli equilibri e i sistemi

Un sistema è detto essere all'equilibrio se certi suoi parametri descrittivi non variano nel tempo e assumono o valori minimi o valori massimi. Gli equilibri sono classificabili, in prima approssimazione, come:

- fisici,
- chimici.

Gli **equilibri fisici** dipendono da variazioni dello stato fisico ovvero da variabili fisiche quali la pressione, P , e la temperatura, T .

Gli **equilibri chimici** dipendono dalla presenza di reazioni chimiche.

Le reazioni chimiche non si svolgono sempre in modo completo in una certa direzione (come specificato da una equazione chimica) ma possono raggiungere un equilibrio in cui reagenti e prodotti coesistono senza che i reagenti si siano consumati del tutto per produrre i prodotti della reazione.

Gli equilibri possono essere classificati anche come:

- equilibri di fase,
- equilibri di reazione.

Gli **equilibri di fase** riguardano più fasi che coesistono ma in assenza di reazioni chimiche sia fra le fasi sia all'interno delle singole fasi. Sono riconducibili agli equilibri fisici.

Gli **equilibri di reazione** riguardano più fasi che coesistono ma in presenza di reazioni chimiche sia fra le fasi sia all'interno delle singole fasi. Sono riconducibili agli equilibri chimici.

Osservazione 2.1 *La **Regola delle Fasi** si applica allo studio di equilibri fisici e chimici. Ha gli scopi seguenti:*

- *raggruppare in classi i numerosi e diversi casi di sistemi in equilibrio;*
- *stabilire le condizioni generali sotto le quali un sistema può essere in equilibrio;*
- *capire le relazioni che esistono fra sistemi di tipo diverso.*

Gli equilibri possono inoltre essere di due tipi ovvero:

- di tipo omogeneo o equilibri omogenei;
- di tipo eterogeneo o equilibri eterogenei.

Un **equilibrio omogeneo** si ha in un **sistema omogeneo**.

Un **sistema omogeneo** è un sistema che è uniforme in tutta la sua estensione, ha identiche proprietà fisiche ed ha identica composizione chimica.

Un **equilibrio eterogeneo** si ha in un **sistema eterogeneo**.

Un **sistema eterogeneo** è un sistema che è composto da parti con diverse proprietà fisiche e/o chimiche.

Tali parti sono omogenee al loro interno e sono separate fra di loro da superfici nette e possono essere separate con mezzi meccanici.

Esempio 2.1 *Vediamo due esempi.*

- un sistema omogeneo è composto da una sola fase,
- un sistema eterogeneo è composto da più fasi distinte che possono essere separate con mezzi meccanici una dall'altra.

Assunzioni 2.1 Nel seguito faremo le seguenti ipotesi:

- si trascurano modifiche all'equilibrio causate da forze elettriche, magnetiche e di superficie;
- si considerano solo le modifiche all'equilibrio causate da cambiamenti di pressione, P , temperatura, T , e volume, V (o concentrazione definita come massa per unità di volume)
- si trascurano i termini macroscopici di energia ovvero sia l'energia cinetica (legata alla massa e alla velocità) sia l'energia potenziale, legata alla massa e alla posizione rispetto ad un livello zero di riferimento.

Osservazione 2.2 Gli equilibri sono, inoltre, di due tipi:

- reale,
- apparente.

Un equilibrio si dice **reale** se si ha uno stato di riposo che subisce cambiamenti continui se si cambiano le condizioni (quali pressione e temperatura) e per il quale vale il criterio per cui la stessa condizione di equilibrio è raggiunta indipendentemente dal cammino seguito per raggiungerla.

Un equilibrio si dice **apparente** se variando P e T il sistema si comporta bene solo entro certi intervalli di valori al di fuori dei quali mostra variazioni discontinue delle sue grandezze descrittive in modo che non sia possibile ripristinare una condizione precedente (di equilibrio) semplicemente invertendo i processi

Osservazione 2.3 Le condizioni di reale equilibrio possono essere raggiunte con tempi lunghi e a velocità bassissime per cui è possibile scambiare una condizione di equilibrio apparente per una di equilibrio reale.

3 Commenti preliminari

Si vuole una regola generale che sia applicabile sia agli equilibri fisici sia agli equilibri chimici tale che:

- permetta di testare le condizioni di equilibrio di un sistema;

- funzioni come una guida alle similarità e alle differenze che esistono fra sistemi diversi.

Gli studi quantitativi degli equilibri sono partiti con il riconoscimento del ruolo della massa nell'equilibrio di un sistema. Il passo successivo è stato la formulazione della **Legge dell'Azione di Massa** (Guldberg e Waage). Tale legge è basata sulla teoria cinetica e molecolare e su ipotesi sulla natura e sulla condizione delle sostanze coinvolte nell'equilibrio e fallisce se applicata a sistemi in cui il numero di aggregati molecolari e la loro complessità molecolare sono sconosciuti.

Il passo successivo è stato la **Regola delle Fasi** come formulata da Gibbs. Tale regola mostra come tutti i casi di equilibrio possono essere esaminati e raggruppati in classi in modo da spiegare le similarità di comportamento di sistemi apparentemente diversi e le differenze di comportamento in sistemi apparentemente simili.

La **Regola delle Fasi** si basa su una teoria dell'equilibrio fondata sulle leggi della Termodinamica e pertanto considera un sistema da un punto di vista macroscopico ovvero come caratterizzato da tre soli fattori che possono variare uno indipendentemente dagli altri:

- temperatura, T ;
- pressione, P ;
- volume, V , o concentrazione.

La concentrazione la si esprime di solito come massa per unità di volume. In quanto segue faremo uso del numero n_i di moli del componente i -esimo oppure della **frazione molare** (variabile intensiva) definita come il rapporto fra il numero n_i di moli del componente i -esimo e il numero totale n delle moli definito come:

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1)$$

Se una fase (vedi la sezione 4) contiene C componenti si ha:

$$\sum_{i=1}^C x_i = \sum_{i=1}^C \frac{n_i}{n} = 1 \quad (2)$$

per cui le frazioni molari non sono fra di loro indipendenti. Nel seguito useremo la notazione x_{ik} per indicare la frazione molare del componente i -esimo nella fase k -esima. In questo caso per la fase k -esima si ha:

$$\sum_{i=1}^C x_{ik} = \sum_{i=1}^C \frac{n_{ik}}{n_k} = 1 \quad (3)$$

dove n_{ik} indica il numero di moli del componente i -esimo nella fase k -esima contenente n_k moli di sostanze.

4 Fasi e componenti

La **Regola delle Fasi** definisce le condizioni di equilibrio come una relazione fra:

- il numero delle fasi,
- il numero dei componenti

di un sistema per cui, prima di procedere, è necessario definire i concetti di **fase** e di **componente**.

Fase.

Un **sistema eterogeneo** è composto da porzioni distinte, ciascuna omogenea al suo interno, separate nello spazio da superfici ben definite.

Queste porzioni:

- fisicamente distinte,
- omogenee,
- meccanicamente separabili,

sono dette **fasi**.

Esempio 4.1 *Se ad esempio si ha, in uno stesso sistema:*

- *ghiaccio,*
- *acqua,*
- *vapore,*

si hanno tre fasi ed una sola sostanza.

Una fase è fisicamente e chimicamente omogenea ma non è chimicamente semplice.

Il numero delle fasi che possono coesistere può variare grandemente in sistemi diversi. In ogni caso si ha una sola fase gassosa o di vapore perché i gas e i vapori sono miscelabili uno con l'altro in tutte le proporzioni.

Le fasi liquide e solide possono essere in numero qualsiasi perché la suddetta proprietà di miscelabilità non si applica a solidi e liquidi.

Il numero di fasi che possono essere formate da una sostanza o da un gruppo

di sostanze può variare di molto e in generale cresce con il numero delle sostanze coinvolte.

Considerazioni simili valgono anche nel caso di una singola sostanza per la quale si ha una sola fase gassosa o vapore ma si possono avere più fasi solide e liquide.

Osservazione 4.1 *Nel seguito quando parleremo di più fasi si dovrà sempre intendere che queste coesistono ovvero nello stato di equilibrio tutte le fasi dei vari componenti sono presenti allo stesso tempo nel sistema.*

Osservazione 4.2 *Un sistema omogeneo contiene una sola fase.*

Osservazione 4.3 *L'equilibrio è indipendente dalle quantità delle sostanze presenti nelle diverse fasi.*

Componente.

I **componenti** non coincidono con i **costituenti** di un sistema ovvero con gli elementi chimici o i composti presenti nel sistema sebbene sia gli elementi che i composti possano essere componenti.

La **Regola delle Fasi** considera solo i costituenti che prendono parte ad un equilibrio reale in quanto si applica solo allo stato finale e non al processo con cui uno stato finale viene raggiunto.

Esempio 4.2 *Considero i due casi seguenti:*

- acqua e vapore d'acqua,
- ghiaccio, acqua e vapore d'acqua.

Ho un solo costituente che entra nell'equilibrio, l'acqua, e perciò un solo componente.

Idrogeno e ossigeno, che costituiscono l'acqua, non sono considerati come componenti perché:

- non sono presenti in un sistema in equilibrio reale;
- sono combinati in proporzioni ben definite e fisse a formare l'acqua in modo che tali proporzioni non possano essere variate in modo arbitrario (per cui se vario la quantità di ossigeno devo variare quella di idrogeno in modo opportuno);
- se idrogeno e ossigeno sono presenti nell'acqua a temperatura ordinaria non siamo ad un equilibrio reale.

Se però si alza T si può avere una condizione di equilibrio reale fra acqua, vapore, idrogeno e ossigeno in cui anche l'idrogeno e l'ossigeno vanno visti come componenti perché prendono parte all'equilibrio e in più non devono essere presenti in proporzioni ben definite per cui ci può essere eccesso o dell'uno o dell'altro.

In conclusione se ossigeno e idrogeno sono presenti nelle proporzioni in cui formano l'acqua si ha un solo componente, l'acqua, che può trovarsi in fasi diverse. Se cambiano le condizioni il numero dei componenti può variare.

A questo punto si può affermare che:

- i componenti sono i costituenti indipendenti all'equilibrio;
- i costituenti legati da equazioni chimiche non sono componenti in quanto non sono indipendenti;
- nel decidere il numero di componenti di un sistema si considerano i costituenti capaci di variazioni indipendenti.

Si ha la seguente **regola**.

Per i componenti di un sistema si sceglie il minor numero di costituenti che possono variare indipendentemente e per mezzo dei quali la composizione di ogni fase che partecipa allo stato di equilibrio può essere espressa come una equazione chimica.

Il numero dei componenti definisce l'ordine di un sistema.

Osservazione 4.4 *Nello scegliere i componenti si può scegliere un qualunque sottoinsieme di costituenti purché siano indipendenti e soddisfino la regola del minor numero.*

In molti casi i componenti sono scelti fra i costituenti in modo convenzionale (vedi oltre).

Esempio 4.3 *Si hanno sistemi:*

- del secondo ordine ovvero con due componenti in cui le composizioni di ogni fase possono essere espresse come quantità anche nulle o negative oppure solo positive di tali componenti (quest'ultima è detta essere la scelta convenzionale);
- di ordine superiore ovvero con più di due componenti in cui tale scelta convenzionale non è sempre possibile.

Osservazione 4.5 *La scelta dei componenti riguarda la natura e non il loro numero ovvero si può scegliere quali ma non quanti costituenti sono componenti ed è solo il numero, la quantità, che conta.*

Vediamo un altro metodo per definire il numero di componenti di un sistema. Si fanno le ipotesi seguenti:

- si hanno più fasi in equilibrio;
- la composizione di ciascuna fase è nota da una analisi della fase.

Se ogni fase ha la stessa composizione allora il sistema ha un solo componente ed è del primo ordine.

Se due fasi devono essere miscelate in modi opportuni per ottenerne una terza il sistema ha due componenti ovvero è del secondo ordine.

Se tre fasi sono necessarie per averne una quarta coesistente allora il sistema ha tre componenti ed è del terzo ordine.

Si ha che:

- il numero di componenti di un dato sistema è definito,
- si ha una certa libertà nello scegliere quali (ma non quanti) costituenti considerare come componenti.

Si definisce una regola basata sui passi seguenti:

- (1) i componenti vanno scelti fra i costituenti che sono presenti quando il sistema è in uno stato di equilibrio reale e che prendono parte all'equilibrio;
- (2) come componenti devo scegliere il minor numero di costituenti di cui al punto precedente che sono necessari per esprimere la composizione di ogni fase coinvolta nell'equilibrio e dove è possibile usare quantità negative o nulle dei singoli componenti (violando così la scelta convenzionale);
- (3) in un dato sistema a date condizioni il numero dei componenti è definito ma può variare se variano le condizioni del sistema.

Si ribadisce come si abbia un certo grado di libertà nella scelta qualitativa e non quantitativa dei costituenti come componenti e tale scelta è influenzata da considerazioni di semplicità, adattabilità e generalità dell'applicazione.

5 Grado di libertà

Il grado di libertà definisce la variabilità di un sistema.

Esempio 5.1 *Data una massa di gas o vapore (ad esempio vapore d'acqua) se si fissa solo una delle variabili indipendenti (T , P o V) lo stato del gas/vapore è indefinito nel senso che mentre occupa lo stesso volume la temperatura e la pressione possono variare. Se si fissa T il gas/vapore può esistere a differenti P ed occupare diversi V . Se si fissa P sia T che V possono variare. Se, invece, si fissano in modo arbitrario due delle grandezze anche la terza risulta determinata.*

Esempio 5.2 *Supponiamo di avere le seguenti fasi coesistenti:*

- acqua
- e
- vapore.

Le due fasi siano in equilibrio.

La condizione del sistema è definita se si fissa arbitrariamente una delle variabili P o T . Se si fissa T allora la P sotto cui acqua e vapore coesistono all'equilibrio è fissata. Se fisso P in modo analogo determino T .

Tutto ciò deriva dal fatto che acqua e vapore possono coesistere ad una certa pressione solo ad una certa temperatura.

Esempio 5.3 *Se ho le seguenti fasi coesistenti:*

- ghiaccio,
- acqua,
- vapore.

In questo caso P e T sono fissate e nessuna delle due può essere modificata in modo arbitrario senza che ciò comporti la scomparsa di almeno una delle fasi.

Esempio 5.4 *Se ho un gas perfetto ho una equazione costitutiva:*

$$PV = RT \quad (4)$$

per cui devo fissare due variabili per avere anche il valore della terza.

Dagli esempi si vede come:

- in certi sistemi due,

- in certi sistemi una,
- in certi sistemi nessuna

delle variabili (P , T e V) possano essere cambiate in modo arbitrario senza distruggere la natura del sistema come insieme di un certo numero di fasi coesistenti.

Definizione 5.1 (Numero di gradi di libertà) *Si definisce il **numero di gradi di libertà** di un sistema come il numero di fattori variabili (quali P , T e V o concentrazione) che devono essere fissati perché la condizione di un sistema sia perfettamente definita.*

Dagli esempi quindi si ha che:

- un gas o vapore ha due gradi di libertà;
- un sistema acqua/vapore ha un grado di libertà;
- un sistema ghiaccio/acqua/vapore non ha nessun grado di libertà.

Si può anche parlare di variabilità o varianza di un sistema e descrivere un sistema come:

- invariante se ha zero gradi di libertà;
- univariante se ha un grado di libertà;
- bivariente se ha due gradi di libertà;
- multivariante se ha più di due gradi di libertà.

La conoscenza della varianza è importante per studiare la condizione e il comportamento di un sistema.

Il base alla **Regola delle Fasi** lo stato di un sistema è definito interamente dalla relazione che esiste fra il numero di componenti e il numero delle fasi presenti sulla base, quindi, di ipotesi di tipo termodinamico. Inoltre è inessenziale se si tratti di equilibrio chimico o fisico per cui non è necessario distinguere fra i due tipi.

6 La Regola delle Fasi

La **Regola delle Fasi** definisce la condizione di equilibrio mediante la relazione che esiste fra il numero delle fasi coesistenti e il numero dei componenti.

La si può enunciare nel modo che segue:

- un sistema consistente di n componenti può esistere al più in $n + 2$ fasi coesistenti quando P, T e concentrazione hanno valori fissi e definiti;
- se si hanno n componenti e $n + 1$ fasi si può avere l'equilibrio con uno dei fattori suddetti variabile;
- se si hanno n componenti e solo n fasi due dei fattori variabili possono essere fissati in modo arbitrario.

Se indico con:

- f il numero delle fasi;
- C il numero dei componenti;
- V il grado di libertà (con pedice G se secondo Gibbs e pedice D se secondo Duhem oppure senza pedice se si indica il concetto generale);

ottengo:

$$f + V = C + 2 \quad (5)$$

ovvero:

$$V = C - f + 2 \quad (6)$$

Per il momento faremo uso di tali formule la cui giustificazione sarà data più oltre.

Dalla (6) si ha immediatamente che se $C = n$ poichè deve essere $V \geq 0$ si ha che P può essere al più $n + 2$ per cui un singolo componente può essere al più in tre fasi coesistenti.

Dalla (6) si ha che maggiore è il numero delle fasi coesistenti P minore è il numero di gradi di libertà V per cui al crescere del numero delle fasi coesistenti la condizione di un sistema diventa sempre più definita ovvero sempre meno variabile.

7 Classificazione dei sistemi in base alla *Regola delle Fasi*

Nella pratica si hanno sistemi in apparenza molto diversi che si comportano in modi simili e sistemi apparentemente simili che si comportano in modi diversi. Le relazioni fra i vari sistemi sono perfettamente chiare e comprensibili alla luce della Regola delle Fasi.

Se si ha un componente ($C=1$) e due fasi ($f=2$) si ha, applicando la (6):

$$V = C - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad (7)$$

per cui il sistema ha un solo grado di libertà.

Se si hanno due componenti ($C=2$) e tre fasi ($f=3$) si ha, applicando la (6):

$$V = C - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (8)$$

per cui anche questo sistema ha un solo grado di libertà. I due sistemi si comportano in modo simile perché sono entrambi univarianti. Lo stesso vale per ogni sistema univariante per quanto esso possa apparire diverso esteriormente da altri sistemi univarianti.

In modo simile si ha che tutti i sistemi invarianti si comportano in modo analogo e lo stesso vale per tutti i sistemi che hanno lo stesso grado di libertà.

Osservazione 7.1 *Se $C = f$ si ha $V = 2$ ovvero il grado di libertà di un sistema in cui il numero dei componenti coincide con il numero delle fasi è costante.*

Osservazione 7.2 *Se $C - f = k$ con k costante si ha $V = 2 + k$ ovvero tutti i sistemi in cui la differenza fra il numero dei componenti e il numero delle fasi è la stessa hanno comportamenti analoghi dovuti al fatto che hanno gli stessi gradi di libertà.*

La Regola delle Fasi ci permette di classificare i diversi sistemi come:

- invarianti,
- univarianti,
- bivarianti,
- multivarianti,

in base alla relazione che esiste fra il numero dei componenti e il numero delle fasi coesistenti. In più ci si aspetta che i sistemi che appartengono ad uno stesso gruppo si comportino in modo analogo.

Osservazione 7.3 *Si può affermare che una volta che si conoscano:*

- *il numero dei componenti;*
- *il numero delle fasi coesistenti;*

si è in grado di fare delle deduzioni sul comportamento generale di qualunque sistema.

Osservazione 7.4 *Si può usare la Regola delle Fasi come strumento di classificazione di grande importanza per lo studio delle variazioni dell'equilibrio che esiste fra sostanze diverse perché:*

- *consente di raggruppare un gran numero di fenomeni isolati;*
- *ha permesso la scoperta di nuove sostanze ed ha suggerito le condizioni sotto cui possono esistere;*
- *ha portato al riconoscimento di similitudini altrimenti inosservate che esistono fra sistemi diversi.*

8 Deduzione della *Regola delle Fasi*

In questa sezione si procede ad una prima deduzione della **Regola delle Fasi** come formulata da Gibbs. Ne verranno proposte altre in sezioni successive compresa una sua generalizzazione a più di due variabili fisiche.

Prima di presentare la deduzione si fanno alcune considerazioni sulle forme di energia.

Tutte le forme di energia si possono risolvere in due fattori:

- un fattore di capacità;
- un fattore di intensità.

Per la determinazione di un equilibrio solo il fattore intensità è di una qualche importanza.

Esempio 8.1 *Si considerino due corpi alla stessa temperatura T . Se li si mette a contatto questi sono in equilibrio per quanto riguarda l'energia termica indipendentemente dalla quantità di energia termica (fattore capacità) che è contenuta in ciascuno perché il fattore intensità (temperatura) è lo stesso. Se la temperatura è diversa (cioè il fattore intensità è diverso) i due corpi non sono in equilibrio e si ha un passaggio di calore da quello a temperatura*

maggiore a quello a temperatura minore fino a che non si raggiunge un equilibrio in cui i due hanno la stessa temperatura.

Ciò che vale per il calore vale per l'energia chimica.

*Se si ha una sostanza in due stati diversi o in due diverse fasi di un sistema si può avere l'equilibrio solo quando il fattore intensità dell'energia chimica è lo stesso. Tale fattore intensità lo si definisce **potenziale chimico**.*

Dall'esempio precedente si ha che un sistema è in equilibrio quando il potenziale chimico di ogni componente è lo stesso in tutte le fasi in cui il componente è presente.

Il potenziale chimico di un componente in ogni fase dipende:

- dalla composizione della fase;
- dalla pressione P ;
- dalla temperatura T o dal volume V .

Se ho C componenti e f fasi per conoscere la composizione di ciascuna fase è necessario conoscere la frazione molare di $C - 1$ componenti in ciascuna fase (dato che la somma delle frazioni molari dei C componenti deve valere uno per cui si ha una dipendenza fra le frazioni molari).

Per quanto riguarda la composizione, ogni fase ha $C - 1$ variabili per cui f fasi sono caratterizzate da $f(C - 1)$ variabili relative alla composizione. Se a queste variabili aggiungo le variabili fisiche P e T il numero totale delle variabili risulta essere:

$$V_t = f(C - 1) + 2 \quad (9)$$

Se si vuole definire in modo completo lo stato di un sistema è necessario avere tante equazioni indipendenti quante sono le variabili.

Se si hanno meno equazioni che variabili allora, in funzione di quante equazioni mancano, una o più variabili hanno valori indipendenti che vanno assegnati perché il sistema sia completamente definito.

Il numero di tali valori ci dà la variabilità o il grado di libertà di un sistema. Le equazioni indipendenti¹ che definiscono il sistema sono ottenute dalla relazione fra il potenziale chimico di un componente e la composizione della fase, la pressione e la temperatura.

Si ha inoltre equilibrio quando il potenziale chimico di ciascun componente è lo stesso in tutte le fasi in cui il componente è presente.

Se si sceglie come standard una delle fasi in cui tutti i componenti sono presenti allora in ogni altra fase all'equilibrio con questa il potenziale chimico

¹Salvo diversa specificazione le equazioni che ci interessano e che menzioneremo nei vari casi sono sempre da intendersi come indipendenti.

deve essere lo stesso che nella fase standard.

Se si hanno f fasi si hanno così $f - 1$ equazioni indipendenti per ogni componente.

Siccome i componenti sono C le equazioni sono in totale:

$$e = C(f - 1) \quad (10)$$

Si hanno pertanto $f(C - 1) + 2$ variabili e $C(f - 1)$ equazioni per cui il numero di variabili indipendenti (ovvero il grado di libertà di un sistema) è:

$$V = V_t - e = f(C - 1) + 2 - C(f - 1) = C - f + 2 \quad (11)$$

per cui il grado di libertà di un sistema è esprimibile come:

$$V = C - f + 2 \quad (12)$$

Osservazione 8.1 *Si fa notare che la (12) consente il calcolo di V dalla conoscenza di C e di f (ovvero dalla conoscenza della struttura del sistema) in modo che se V_t denota il numero totale delle variabili (di tutti i tipi, sia fisiche che chimiche, ma solo di tipo intensivo) che descrivono un sistema si possa specificare come:*

$$e = V_t - V \quad (13)$$

il numero di equazioni che è necessario scrivere per specificare il sistema mantenendo i V gradi di libertà che derivano dalla sua struttura (ovvero dal numero dei componenti e delle fasi coesistenti).

9 Ancora sulla *Regola delle Fasi* di Gibbs

Vediamo ora un approccio diverso (e più moderno) allo stesso problema. La **Regola delle Fasi** di Gibbs ([2]) permette di descrivere l'equilibrio di un sistema polifasico (in cui si hanno più fasi coesistenti) mediante un certo numero di variabili **intensive** (ovvero che non dipendono dalla estensione ovvero dalla quantità di materia presente in un sistema).

Le variabili intensive possono essere di due tipi:

- indipendenti,
- dipendenti.

Le si dice **indipendenti** se è possibile fissare i loro valori in modo arbitrario mentre le si dice **dipendenti** se assumono valori determinati da relazioni che le legano fra di loro e con le variabili indipendenti.

Le variabili intensive indipendenti permettono, quindi, di determinare lo stato di un sistema. Il loro numero v o grado di libertà o varianza (di Gibbs) è definito in funzione:

- del numero C dei componenti del sistema;
- del numero f delle fasi coesistenti del sistema.

La relazione che definisce v è la seguente:

$$V = C - f + 2 \quad (14)$$

Il valore di C lo si determina considerando il numero dei costituenti (ovvero di tutti i componenti) da cui si sottrae il numero di reazioni chimiche indipendenti che coinvolgono i costituenti ed il numero di altre condizioni di vincolo aggiuntive (quali proporzioni fisse fra costituenti come vincoli di composizione oppure condizioni di elettroneutralità).

Per verificare la regola espressa dalla (14) si può procedere come nella sezione 8 ovvero:

- si determina il numero totale delle variabili;
- si determina il numero totale delle equazioni indipendenti che le legano;
- si sottrae il secondo valore dal primo per ricavare il valore di V .

Il numero totale delle variabile è dato da:

- due variabili fisiche, pressione P e temperatura T ;
- $C - 1$ concentrazioni o frazioni molari per ogni fase per cui, dato che le fasi coesistenti sono f , si hanno $(C - 1)f$ variabili.

Si nota che si hanno $C - 1$ frazioni molari per ogni fase perché la loro somma deve valere 1 ovvero fra le frazioni molari esiste una relazione di normalizzazione che riduce di 1 il numero delle variabili indipendenti.

Il numero totale delle variabili è pertanto $(C - 1)f + 2$.

Per quanto riguarda il numero di equazioni indipendenti che legano fra di loro tali variabili si sa che ogni componente è caratterizzato da un potenziale chimico in ciascuna fase e che i potenziali chimici devono essere uguali nelle fasi in equilibrio per cui per il componente k -esimo si ha:

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^f \quad (15)$$

in modo da avere $f - 1$ equazioni indipendenti per ogni componente.

Il numero totale delle equazioni indipendenti è pertanto $C(f - 1)$ dato che i componenti sono C .

E' pertanto possibile sottrarre il numero delle equazioni indipendenti dal numero totale delle variabili che descrivono il sistema per ottenere la (14) che definisce la varianza del sistema.

Osservazione 9.1 *Se in una fase manca un componente si ha:*

- una riduzione di uno del numero delle variabili in una fase;
- una corrispondente diminuzione di uno delle equazioni perché uno dei μ_k^i non ha significato per quel componente.

10 Una generalizzazione della *Regola delle Fasi* di Gibbs

Si presenta una generalizzazione della *Regola delle Fasi* di Gibbs nel caso si abbiano più di due variabili fisiche ([1]).

Il punto di partenza è la definizione del concetto di varianza V come la differenza fra il numero di variabili V_t e il numero e di relazioni indipendenti fra tali variabili. La varianza:

$$V = V_t - e \quad (16)$$

definisce pertanto il numero di variabili indipendenti ovvero a quante variabili devono essere assegnati dei valori perché sia completamente determinato lo stato di un sistema.

La **varianza di Gibbs** V_G è una specializzazione di tale concetto che si applica sia a sistemi chiusi sia a sistemi aperti all'equilibrio e prende in considerazione solo le **variabili intensive**.

Si consideri un sistema caratterizzato da:

C componenti;

f fasi;

X variabili fisiche.

Per calcolare V_G come $V_t - e$ è necessario contare sia le variabili sia le equazioni indipendenti fra le variabili.

V_t conta sia le variabili fisiche sia le variabili chimiche. Se le variabili fisiche sono X per ogni fase ho fX **variabili fisiche** in totale. Se le variabili chimiche sono C per ogni fase ho fC **variabili chimiche** in totale. Le variabili chimiche sono le frazioni molari per ogni componente i in ciascuna fase k . Le frazioni molari sono definite come:

$$x_{ik} = \frac{n_{ik}}{\sum_i n_{ik}} \quad (17)$$

dove n_{ik} è il numero di moli del componente i nella fase k . In questo modo si ha:

$$V_t = fX + fC = f(X + C) \quad (18)$$

Si deve ora fare il conteggio delle equazioni indipendenti fra tali variabili.

Per ogni fase si ha una relazione di congruenza o di normalizzazione o di chiusura del tipo:

$$\sum_{i=1}^k x_{ik} = 1 \quad (19)$$

per cui in totale si hanno f relazioni. Fra ciascuna delle variabili fisiche si hanno $f - 1$ relazioni di uguaglianza per un totale di $(f - 1)X$ equazioni. A tali relazioni si devono sommare:

- le relazioni di equilibrio di fase, $f - 1$ per ogni componente per un totale di $(f - 1)C$;
- ρ relazioni di equilibrio di reazione del tipo $\sum_i \mu_{ir} \nu_{ir} = 0$ dove ν_{ir} è il coefficiente stechiometrico del componente i nella reazione r mentre μ_{ir} è il corrispondente potenziale chimico.

Sommando tali quantità si ha:

$$e = f + (f - 1)X + (f - 1)C + \rho \quad (20)$$

Si ha quindi:

$$V_G = V_t - e = f(X + C) - f - (f - 1)X - (f - 1)C - \rho \quad (21)$$

ovvero:

$$V_G = (C - \rho) - f + X \quad (22)$$

Se definisco $C' = C - \rho$ come il numero dei componenti indipendenti, ovvero il numero dei componenti meno il numero delle reazioni chimiche indipendenti fra di loro, ottengo:

$$V_G = C' - f + X \quad (23)$$

In molti casi si ha $X = 2$ (e le variabili fisiche intensive di solito sono P e T) per cui si ha:

$$V_G = C' - f + 2 \quad (24)$$

Se in un caso particolare si ha $V_G = 2$ è necessario fissare il valore di due delle variabili per definire completamente lo stato del sistema.

Se invece si ha $V_G = 0$ si ha che nessuna delle variabili può assumere un valore indipendentemente dalle altre senza che il sistema esca dalla condizione di equilibrio e il numero delle fasi coesistenti vari.

Esempio 10.1 *Si abbia un sistema con:*

- due fasi, $f = 2$, α e β ;
- nessuna reazione chimica $\rho = 0$;
- un componente, $C' = C = 1$.

Si ha:

$$V_G = 1 - 2 + 2 = 1 \quad (25)$$

ovvero il sistema è monovariante.

Il sistema è caratterizzato da quattro variabili fisiche ovvero T_α , T_β , P_α e P_β dato che non si hanno variabili chimiche significative. In questo caso si ha $V_t = 4$ per cui si ha:

$$e = V_t - V_G = 3 \quad (26)$$

Per descrivere il sistema mi servono tre equazioni e in più è necessario fissare il valore di una variabile indipendente per specificare completamente lo stato del sistema.

Le equazioni richieste sono le seguenti:

- equilibrio termico, $T_\alpha = T_\beta$;
- equilibrio meccanico, $P_\alpha = P_\beta$;
- equilibrio chimico, $\mu_\alpha(T_\alpha, P_\alpha) = \mu_\beta(T_\beta, P_\beta)$.

Se si considera $V_t = 2$ si considerano implicitamente le condizioni di equilibrio termico e meccanico in modo che sia:

$$e = V_t - V_G = 2 - 1 = 1 \quad (27)$$

per cui si deve scrivere soltanto la relazione fra i potenziali chimici delle due fasi.

Osservazione 10.1 *Dato un sistema:*

- si calcola $V_G = C' - f + X$ in modo da determinarne la varianza;
- si determina V_t in modo da determinare quante equazioni indipendenti si possono scrivere fra le variabili del sistema come $e = V_t - V_G$.

Osservazione 10.2 *La varianza di Gibbs è definita come:*

$$V_G = C' - f + 2 \quad (28)$$

e deve assumere valori positivi o nulli. Da tale vincolo si hanno, ad esempio, le condizioni seguenti (se $\rho = 0$ e quindi $C' = C$):

- *se $C = 1$ ovvero ho un solo componente al più posso avere tre fasi coesistenti;*
- *se $C = 2$ ovvero ho due componenti non reagenti al più posso avere quattro fasi coesistenti.*

11 Esempi di applicazione della *Regola delle Fasi* di Gibbs

Negli esempi di questa sezione si usano le seguenti relazioni:

$$V_G = C - f + X,$$

$$V_G = V_t - e,$$

$$e = V_t - V_G.$$

Gli esempi che seguono sono fatti per il caso semplice di un solo componente ovvero di $C = 1$ (e ovviamente $\rho = 0$).

Esempio 11.1 *Se si ha:*

$$f = 1,$$

$$X = 2,$$

si ha $V_G = 2$. Se ora considero $V_t = 2 + 1 = 3$ (ovvero due variabili fisiche e una chimica) ottengo $e = 3 - 2 = 1$ ovvero posso scrivere una relazione di congruenza banalmente soddisfatta.

Se invece considero solo le variabili fisiche ho $V_t = 2$ e quindi $e = 0$ per cui non posso scrivere nessuna equazione fra le variabili fisiche che, pertanto, possono variare in modo arbitrario (purché tali variazioni siano compatibili con l'esistenza all'equilibrio di una sola fase).

Esempio 11.2 *Se si ha:*

$$f = 2,$$

$$X = 2,$$

si hanno due fasi coesistenti, α e β . In questo caso si ha $V_G = 1 - 2 + 2 = 1$.
Se considero:

$$V_t = 2 \times 2 + 2 = 6 \quad (29)$$

(ovvero 2 variabili fisiche per ogni fase e due variabili chimiche) ho:

$$e = V_t - V_G = 5 \quad (30)$$

Le equazioni indipendenti che è possibile scrivere sono:

2 relazioni di congruenza banalmente verificate;

2 relazioni di equilibrio termico (ovvero che riguardano la temperatura) e meccanico (ovvero che riguardano la pressione) per le variabili fisiche;

1 relazione di equilibrio di fase.

Il fatto che sia $V_G = 1$ definisce il sistema come monovariante. In questo caso esiste una relazione, ad esempio, $P = P(T)$ per cui, se si fissa un valore per T , si ha il corrispondente valore di P all'equilibrio.

Se ora si ha:

$$f = 3,$$

$$X = 2,$$

si hanno tre fasi coesistenti, α , β e γ . In questo caso si ha $V_G = 1 - 3 + 2 = 0$.
Se considero:

$$V_t = 3 \times 2 + 3 = 9 \quad (31)$$

(ovvero 2 variabili fisiche per ogni fase e tre variabili chimiche) ho:

$$e = V_t - V_G = 9 \quad (32)$$

per cui posso scrivere le seguenti equazioni indipendenti:

3 di congruenza banalmente soddisfatte;

4 di equilibrio delle variabili fisiche;

2 di equilibrio di fase.

Se $f = 3$ ho $V_G = 0$ per cui il sistema non ha nessun grado di libertà se vi debbono poter essere tre fasi coesistenti.

Osservazione 11.1 *La varianza di Gibbs fa uso di **variabili intensive** in sistemi all'equilibrio chiusi o aperti anche in presenza di reazioni chimiche.*

Esempio 11.3 *Considero il caso ha:*

$$f = 2,$$

$$X = 2,$$

si hanno due fasi coesistenti, α e β . In questo caso si ha $V_G = 1 - 2 + 2 = 1$. Si hanno diversi modi di descrivere V_t ed e .

1⁰ modo.

Considero due variabili fisiche per ogni fase e due chimiche, una per fase. In questo modo ho $V_t = 6$ e di conseguenza $e = 6 - 1 = 5$. Le equazioni indipendenti sono:

2 di congruenza banalmente soddisfatte;

2 di equilibrio fisico (termico e meccanico) $T_\alpha = T_\beta$ e $P_\alpha = P_\beta$;

1 di equilibrio di fase.

2⁰ modo.

Considero due variabili fisiche per ogni fase ma trascuro le variabili chimiche. In questo modo ho $V_t = 4$ e di conseguenza $e = 4 - 1 = 3$. Le equazioni indipendenti sono:

2 di equilibrio fisico (termico e meccanico), $T_\alpha = T_\beta$ e $P_\alpha = P_\beta$;

1 di equilibrio di fase, $\mu_\alpha(T_\alpha, P_\alpha) = \mu_\beta(T_\beta, P_\beta)$.

3⁰ modo.

Considero due variabili fisiche per entrambe le fasi (ovvero suppongo soddisfatte le equazioni di equilibrio fisico) e trascuro le variabili chimiche. In questo modo ho $V_t = 2$ e di conseguenza $e = 2 - 1 = 1$. L'unica equazione indipendente è l'equazione di equilibrio di fase:

$$\mu_\alpha(T_\alpha, P_\alpha) = \mu_\beta(T_\beta, P_\beta).$$

In questo caso si assumono verificate le condizioni di equilibrio fisico $T_\alpha = T_\beta$ e $P_\alpha = P_\beta$.

Il seguente esempio prende in considerazione un sistema:

- binario ovvero con due componenti $C = 2$;

- bifasico ovvero con due fasi $f = 2$ (ad esempio liquido e vapore/gas).

In questo caso si indicano con:

x_1 e x_2 le frazioni molari in fase liquida;

y_1 e y_2 le frazioni molari in fase gassosa o vapore.

Fra le frazioni molari si hanno le seguenti relazioni di congruenza:

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

Esempio 11.4 *Da tali premesse si ha facilmente:*

$$V_G = (C - \rho) - f + X \quad (33)$$

Nelle condizioni date si ha:

$$\rho = 0,$$

$$C = 2,$$

$$f = 2$$

$$V_G = X.$$

Se ho $X = 2$ (ovvero P e T) ho $V_G = 2$.

Considero i vari modi.

1⁰ modo.

$$V_t = 2X + 2C = 4 + 4 = 8,$$

$$e = V_t - V_G = 6.$$

Le equazioni indipendenti sono:

2 equazioni di equilibrio fisico;

2 equazioni di congruenza;

2 equilibri di fase oppure due equilibri che coinvolgono le pressioni parziali e le frazioni molari.

2⁰ modo.

$V_t = 2X + 2 = 4 + 2 = 6$ perché considero solo le grandezze chimiche per uno dei due componenti,

$$e = V_t - V_G = 4.$$

Le equazioni indipendenti sono:

2 equazioni di equilibrio fisico;

2 equilibri di fase oppure due equilibri che coinvolgono le pressioni parziali e le frazioni molari.

In questo caso le equazioni di congruenza sono prese in considerazione implicitamente nel momento in cui si considerano due variabili chimiche e non quattro.

3^o modo.

$V_t = 2 + 2 = 4$ perché considero solo le grandezze per uno dei due componenti e due variabili fisiche,

$$e = V_t - V_G = 2.$$

Le equazioni indipendenti sono:

2 equilibri di fase oppure due equilibri che coinvolgono le pressioni parziali e le frazioni molari.

In questo caso le equazioni di congruenza sono prese in considerazione implicitamente nel momento in cui si considerano due variabili chimiche e non quattro. In modo analogo si prendono implicitamente in considerazione le equazioni di equilibrio fisico (termico e meccanico) nel momento in cui si considerano solo due variabili fisiche P e T .

12 Altri esempi di applicazione della *Regola delle Fasi* di Gibbs

In questa sezione si forniscono altre applicazioni della **Regola delle Fasi** di Gibbs.

Esempio 12.1 In questo caso si considera:

$$V_G = C - f + 2 \quad (34)$$

ovvero si ha un sistema senza reazioni chimiche. Se si ha un sistema con:

$C = n$ ovvero n componenti;

$f = 2$ ovvero due fasi, α e β ;

si ha $V_G = n$ ovvero il sistema ha n gradi di libertà. In questo caso si ha:

$$V_t = 2 + (n - 1) + (n - 1) = 2n \quad (35)$$

in cui compaiono le frazioni molari degli $n - 1$ componenti nelle due fasi. In questo modo il numero di equazioni indipendenti fra tali variabili risulta essere pari a:

$$e = V_t - V_G = 2n - n = n \quad (36)$$

Le n equazioni indipendenti che si possono scrivere sono le equazioni di eguaglianza dei potenziali chimici:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (37)$$

per $i = 1, \dots, n$.

Osservazione 12.1 Si ricorda che:

- (1) il valore di V_G per un sistema all'equilibrio descritto mediante variabili intensive lo si ricava dalla struttura del sistema ovvero dal numero dei componenti [indipendenti] e dal numero delle fasi;
- (2) il valore di V_G è pari alla differenza fra il numero V_t di tutte le variabili che si pensano significative per il sistema e il numero e delle equazioni indipendenti che si possono scrivere fra tali variabili ovvero è tale che $V_G = V_t - e$;
- (3) si può pertanto ricavare $e = V_t - V_G$ in modo da mantenere il numero di gradi di libertà V_G del sistema in esame.

Le equazioni "classiche" appartengono ai tipi seguenti:

- di equilibrio termico, coinvolgono la temperatura T_α di ogni fase α ;
- di equilibrio meccanico, coinvolgono la pressione P_α di ogni fase α ;
- di equilibrio chimico, coinvolgono i potenziali chimici $\mu_{i\alpha}$;
- di congruenza o chiusura, coinvolgono le frazioni molari $x_{i\alpha}$;
- di equilibrio di reazione, coinvolgono i potenziali chimici $\mu_{i\alpha}$ e i coefficienti stechiometrici $\nu_{i\alpha}$.

Osservazione 12.2 *Se considero l'equilibrio termico nel caso di f fasi ho f variabili T_k (con $k = 1, \dots, f$) e $f - 1$ equazioni indipendenti $T_1 = T_2 = \dots = T_f$ per cui nel bilancio variabili meno equazioni si ha:*

$$f - (f - 1) = 1 \quad (38)$$

ed è come se si considerasse una sola variabile T . Considerazioni identiche valgono nel caso si consideri l'equilibrio meccanico, ovvero le variabili che descrivono la pressione delle varie fasi e le relative condizioni di equilibrio.

Osservazione 12.3 *Se ora considero le frazioni molari posso valutare che:*

- *per ogni fase ho C componenti e una frazione molare per componente per cui ho in tutto fC frazioni molari;*
- *per ogni fase ho una equazione di congruenza per cui ho f equazioni di congruenza.*

Nel bilancio variabili meno equazioni si ha:

$$fC - f = f(C - 1) \quad (39)$$

per cui è come se per ogni fase considerassi solo $(C - 1)$ frazioni molarie in modo da prendere in considerazione in modo implicito l'equazione di congruenza.

Esempio 12.2 *Se ho un sistema che contiene acqua, vapore e ghiaccio all'equilibrio ho tre fasi e un componente per cui ho:*

$$V_G = 1 + 2 - 3 = 0 \quad (40)$$

Se come variabili considero le due variabili fisiche e tre variabili chimiche ho:

$$V_t = 5 \quad (41)$$

e quindi:

$$e = V_t - V_G = 5 - 0 = 5 \quad (42)$$

Le equazioni sono i due equilibri di fase (eguaglianze dei potenziali chimici) e le tre equazioni di congruenza banalmente soddisfatte. Se invece considero solo le due variabili fisiche ho $V_t = 2$ e perciò $e = 2$ in modo che le equazioni siano solo i due equilibri di fase.

Se invece considero un sistema che contiene aria, acqua, vapore e ghiaccio

all'equilibrio ho tre fasi (una sola fase gassosa, una liquida e una solida) e due componenti per cui ho:

$$V_G = 2 + 2 - 3 = 1 \quad (43)$$

in modo che sia:

$$e = V_t - 1 \quad (44)$$

Il fatto di avere un grado di libertà in più ci mette a disposizione una equazione in meno.

Osservazione 12.4 Se con V_t indico il numero delle variabili indipendenti e con e il numero delle equazioni indipendenti posso avere i casi seguenti:

$V_t > e$ per cui ho $V_t - e$ variabili libere ed infatti è $V_G = V_t - e$;

$V_t = e$ per cui ho $V_t - e = 0$ variabili libere ed infatti è $V_G = 0$;

$V_t < e$ impossibile pena la incompatibilità delle equazioni (data la loro indipendenza).

Esempio 12.3 Si considera la seguente reazione in fase gassosa:



Si ha:

$$C' = C - \rho = 3 - 1 = 2 \quad (46)$$

per cui si ha:

$$V_G = C' - f + 2 = 2 - 1 + 2 = 3 \quad (47)$$

Si hanno tre variabili intensive indipendenti che possono essere P , T e una frazione molare oppure P e due frazioni molari. Se come variabili considero due variabili fisiche e tre chimiche (le tre frazioni molari) ho $V_t = 5$ e quindi:

$$e = V_t - V_G = 5 - 3 = 2 \quad (48)$$

ovvero una equazione di congruenza e una di equilibrio di reazione.

Se come variabili considero solo le due variabili fisiche e due variabili chimiche (le due frazioni molari) ho $V_t = 4$ e quindi:

$$e = V_t - V_G = 4 - 3 = 1 \quad (49)$$

per cui ho solo l'equazione di equilibrio di reazione.

Esempio 12.4 *Se considero una soluzione acquosa di NaCl ho una fase e due componenti per cui ho:*

$$V_G = C - f + 2 = 2 - 1 + 2 = 3 \quad (50)$$

e come variabili posso fissare le due variabili fisiche e la frazione molare del sale.

Se invece considero $C = 4$ (ovvero considero i quattro componenti Na, Cl, H_2 e O) ho $V_G = 5$ ma come variabili devo considerare le frazioni molari dei quattro componenti e le due variabili fisiche per cui ho di nuovo una sola equazione che è la relazione di equilibrio di reazione.

Se aggiungo del ghiaccio ho due fasi e quindi:

$$V_G = C - f + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (51)$$

e come variabili intensive indipendenti posso fissare o la pressione e la frazione molare del sale o la temperatura e la frazione molare del sale. Se ho $V_t = 3$ (due variabili fisiche e una chimica) ho $e = 1$ in modo che l'equazione che posso scrivere sia quella di equilibrio di fase.

Se ora fisso $P = \bar{P}$ impongo un vincolo in più per cui ho:

$$V_G = 1 \quad (52)$$

Se come variabile intensiva indipendente prendo la temperatura ho che la frazione molare del sale dipende dalla temperatura mentre se fisso la frazione molare ho che la temperatura dipende da questa. In questo caso ho $e = 2$ e posso quindi scrivere sia il vincolo sia l'equilibrio di fase.

Esempio 12.5 *Si abbia un sistema composto da:*

- una soluzione di A e B,
- A e B solidi puri,
- in equilibrio.

In questo caso si hanno:

- due componenti ovvero $C = 2$,
- tre fasi ovvero $f = 3$.

Si ha pertanto:

$$V_G = C - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (53)$$

Se ho quattro variabili (le due fisiche e due frazioni molari) ho:

$$e = V_t - V_G = 4 - 1 = 3 \quad (54)$$

ovvero due equazioni di equilibrio di fase ed una di congruenza. Se considero tre variabili ho una equazione in meno ovvero ho solo le equazioni di equilibrio di fase.

13 La Regola delle Fasi di Duhem

La Regola delle Fasi secondo Duhem può essere enunciata nel modo seguente ([5] e [2]).

Per un numero qualunque C di componenti, per un numero qualunque f di fasi coesistenti, per un numero qualunque ρ di reazioni chimiche indipendenti se:

- si ha un sistema **chiuso**;
- si fissa il valore iniziale del numero di moli totali N_i per ogni componente i del sistema;

lo stato di equilibrio è specificato da due sole variabili indipendenti (sia di tipo intensivo sia di tipo estensivo) ovvero la varianza del sistema è pari a:

$$V_D = 2 \quad (55)$$

Osservazione 13.1 *La varianza di Gibbs determina il numero di variabili intensive che determinano l'equilibrio di un sistema qualunque mentre la varianza di Duhem determina il numero di variabili sia intensive sia estensive che determinano lo stato di equilibrio di un sistema chiuso.*

Osservazione 13.2 *Anche in questo caso si ha:*

$$\text{Varianza} = V_t - e \quad (56)$$

con la differenza che V_t considera variabili intensive ed estensive e che tale differenza ha un valore costante e pari a due.

Per derivare tale regola si procede in modo classico contando il numero delle variabili e il numero delle equazioni indipendenti fra di queste e facendo la differenza fra i due valori.

Per quanto riguarda il numero delle variabili si ha:

- due variabili fisiche, P e T ;
- per ogni fase si devono specificare le moli dei C componenti della fase.

In totale si ha $V_t = 2 + fC$.

Per quanto riguarda il numero delle equazioni indipendenti si ha:

- le eguaglianze dei potenziali chimici che danno $C(f - 1)$ equazioni;
- le equazioni di bilancio dei singoli componenti nella forma $\sum_k n_{ik} = N_i$, danno C equazioni.

In totale si ha:

$$e = C(f - 1) + C = Cf \quad (57)$$

Dalla definizione di varianza si ottiene pertanto:

$$V_D = V_t - e = 2 + Cf - Cf = 2 \quad (58)$$

Osservazione 13.3 *La proprietà $V_D = 2$ ha come conseguenza il fatto che in un sistema chiuso (con il vincolo visto sui valori N_i) si hanno sempre e solo due variabili (sia intensive sia estensive) in più delle equazioni indipendenti fra tali variabili.*

Osservazione 13.4 *Il risultato ottenuto (ovvero $V_D = 2$) non dipende dal numero di reazioni chimiche presenti nel sistema perché ogni reazione aggiunge:*

- una variabile indipendente come stato di avanzamento della reazione in ogni fase,
- un nuovo vincolo sotto forma di una relazione di equilibrio chimico della reazione in ogni fase.

14 Varianza di Gibbs e di Duhem a confronto

Per confrontare i due concetti si deve considerare un sistema chiuso. In questo caso si ha (nel caso più semplice di assenza di reazioni chimiche e di vincoli addizionali fra i componenti del sistema):

$$V_G = C - f + 2$$

$$V_D = 2$$

Le due grandezze assumono lo stesso valore se $C = f$ ovvero se il numero dei componenti coincide con il numero delle fasi. In questo caso si ha:

$$V_G = 2$$

$$V_D = 2$$

In altri casi, nel passaggio dalla V_G alla V_D si ha una variazione del numero di gradi di libertà del sistema che possono aumentare o diminuire.

Si ha un aumento del numero di gradi di libertà se $f - 2 \leq C < f$ dato che in questo caso si ha:

$$0 \leq V_G < 2 \quad (59)$$

Si ha una diminuzione del numero di gradi di libertà se $C > f$ dato che in questo caso si ha:

$$V_G > 2 \quad (60)$$

In entrambi i casi è come se, nel passaggio ad un sistema chiuso con un vincolo sui valori N_i per ogni componente, si introducessero:

- (1) C vincoli aggiuntivi del tipo $\sum_{k=1}^f n_{ik} = N_i$ per $i = 1, \dots, C$;
- (2) f variabili estensive (che non sono considerate nella V_G) aggiuntive, una per ogni fase.

Osservazione 14.1 *Come variabili estensive si possono considerare i volumi delle singoli fasi oppure il numero di moli totali delle singole fasi in modo da avere f variabili estensive (ovvero f gradi di libertà) in oà.*

Osservazione 14.2 *Si fa notare che nella:*

$$V_G = C - \rho - f + 2 \quad (61)$$

si ha:

$C \geq 1$ cioè si ha almeno un componente,

$f \geq 1$ cioè si ha almeno una fase.

Vediamo ora un esempio in cui si usano entrambe le definizioni di varianza.

Esempio 14.1 *Si usano la:*

$$V_G = C - f + 2 \quad (62)$$

e la $V_D = 2$.

Si considera un sistema con un solo componente ovvero con $C = 1$ in modo che sia $V_G = 3 - f$. Siccome deve essere $V_G \geq 0$ si ha $f \leq 3$.

Si considerano i casi seguenti:

(1) $f = 1$, ovvero una sola fase;

(2) $f = 2$, ovvero due fasi;

(3) $f = 3$, ovvero tre fasi.

Nel caso $f = 1$ si ha $V_G = 2$ per cui $e = V_t - V_G = 0$ e le due varianze coincidono. Per descrivere il sistema posso usare nei due casi le variabili fisiche P e T .

Nel caso $f = 2$ si ha $V_G = 1$ per cui come variabile intensiva indipendente si può scegliere o la pressione P o la temperatura T . Il numero delle equazioni indipendenti è in questo caso:

$$e = V_t - V_G = 2 - 1 = 1 \quad (63)$$

Nel caso in cui T è indipendente si ha $T = T(P)$ nell'altro caso si ha $P = P(T)$. Come variabile estensiva si può usare il numero totale di moli in una delle due fasi in modo da soddisfare la richiesta della varianza di Duhem.

Nel caso $f = 3$ si ha $V_G = 0$ in modo che non si abbia alcun grado di libertà. Il numero di equazioni indipendenti è:

$$e = V_t - V_G = 2 - 0 = 2 \quad (64)$$

e tali equazioni sono le equazioni di equilibrio di fase. Come variabili estensive si possono scegliere i numeri totali di moli in due delle fasi in modo da avere $V_D = 2$.

Esempio 14.2 Considero ora il caso seguente:

$C = 2$ ovvero due componenti;

$f = 2$ ovvero due fasi α e β .

Nella fase α ho le frazioni molari x_1 e x_2 tali che $x_1 + x_2 = 1$.

Nella fase β ho le frazioni molari y_1 e y_2 tali che $y_1 + y_2 = 1$.

Se calcolo V_G ho $V_G = 2$. Se come variabili considero P, T, x_1, y_1 ho $V_t = 4$ per cui ho:

$$e = V_t - V_G = 4 - 2 = 2 \quad (65)$$

e le equazioni che posso scrivere sono le equazioni di equilibrio di fase. In questo caso ho $V_G = V_D$.

Osservazione 14.3 I casi che mi interessano sono:

(1) $V_G > V_D$

$$(2) \quad V_G < V_D$$

Nel primo caso ho dei vincoli in più che mi derivano dalle ipotesi sulle quantità N_i mentre nel secondo caso ho gradi di libertà in più che derivano da variabili estensive che posso usare per descrivere il sistema.

Esempio 14.3 *Considero ora il caso seguente:*

$C = 2$ ovvero due componenti;

$f = 3$ ovvero tre fasi α , β e γ .

In questo caso $V_G = C - f + 2 = 2 - 3 + 1 = 1$. Se considero $V_t = 5$ (due variabili fisiche e tre frazioni molari indipendenti) ho:

$$e = V_t - V_G = 5 - 1 = 4 \quad (66)$$

Tali equazioni sono due equilibri di fase per ciascun componente. Per Duhem devo considerare una variabile estensiva in più per avere i due gradi di libertà richiesti da tale regola.

15 Richiami di termodinamica

Nel caso di:

- un sistema chiuso,
- con trasformazioni reversibili o irreversibili di prima specie (ovvero di tipo meccanico),

si può definire la seguente relazione:

$$dU = TdS - PdV \quad (67)$$

dove U (energia interna), S (entropia) e V (volume) sono funzioni di stato (di tipo estensivo). Nel caso di **trasformazioni reversibili** si ha:

$$TdS = \delta Q,$$

$$PdV = \delta W,$$

(dove Q indica il calore scambiato e W il lavoro scambiato fra il sistema e l'esterno). Nel caso di **trasformazioni irreversibili di prima specie** si ha:

$$TdS < \delta Q,$$

$$PdV < \delta W.$$

In generale si può scrivere:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_s \quad (68)$$

dove δS_s è una misura di irreversibilità. Dalla (68) si ricava:

$$\delta Q = TdS - \delta S_s < TdS \quad (69)$$

Si richiamano ora i principali criteri di equilibrio.

Dalla:

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - T\delta S_s - PdV \quad (70)$$

si ottiene:

$$(dU)_{S,V} = -T\delta S_s \leq 0 \quad (71)$$

(in cui a secondo membro compare il lavoro extra meccanico ovvero non dovuto a variazioni di volume) per cui si hanno i due casi seguenti:

$$(dU)_{S,V} < 0 \text{ verso l'equilibrio;}$$

$$(dU)_{S,V} = 0 \text{ all'equilibrio.}$$

Nel primo caso l'energia interna decresce e all'equilibrio raggiunge il valore minimo.

Per ragioni pratiche si definiscono le seguenti grandezze termodinamiche come funzioni di stato:

- entalpia $H = U + PV$;
- energia libera di Gibbs $G = H - TS = U + PV - TS$

La funzione di stato G ci permette di studiare le condizioni di equilibrio di sistemi aperti sotto il vincolo di P e T costanti.

Se si considera la $G = H - TS = U + PV - TS$ e si considerano due stati 1 e 2 si può scrivere:

$$\text{- nello stato 1 } G_1 = U_1 + P_1V_1 - T_1S_1$$

$$\text{- nello stato 2 } G_2 = U_2 + P_2V_2 - T_2S_2$$

ovvero:

$$G_2 - G_1 = U_2 + P_2V_2 - T_2S_2 - (U_1 + P_1V_1 - T_1S_1) \quad (72)$$

Sotto le ipotesi:

$$(1) \quad T_1 = T_2 = T,$$

$$(2) \quad P_1 = P_2 = P,$$

e usando la definizione $dU = \delta Q - \delta W$ (previa integrazione) la (72) può essere riscritta come:

$$G_2 - G_1 = Q - W + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) \quad (73)$$

ovvero come:

$$W - P(V_2 - V_1) = -(G_2 - G_1) + Q - T(S_2 - S_1) \quad (74)$$

e infine come, essendo $Q \leq T(S_2 - S_1)$ dalla (69) per una trasformazione finita a T costante:

$$W - P(V_2 - V_1) \leq -(G_2 - G_1) \quad (75)$$

Se si definisce come $W^* = W - P(V_2 - V_1)$ il lavoro non meccanico (ovvero non dovuto a variazioni di volume) si ha:

$$W^* \leq -(G_2 - G_1) \quad (76)$$

in cui si ha il segno di $<$ per trasformazioni irreversibili (di prima specie) e il segno di $=$ per trasformazioni reversibili.

Se considero trasformazioni infinitesime ho:

$$\delta W^* \leq -dG \quad (77)$$

per cui se $\delta W^* = 0$ (ovvero se si ha solo lavoro di pressione del tipo PdV) si ha:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (78)$$

in cui si ha il segno di $<$ per trasformazioni verso l'equilibrio e il segno di $=$ all'equilibrio.

E' possibile pertanto affermare che in un sistema all'equilibrio per T e P costanti la funzione di stato G assume il valore minimo all'equilibrio.

Si ricorda che le ipotesi sotto cui tale condizione è verificata sono le seguenti:

- sistema chiuso,
- irreversibilità di prima specie (ovvero sistema a composizione costante)
- P e T costanti.

In un sistema chiuso in cui si hanno trasformazioni reversibili o irreversibili di tipo meccanico o di prima specie si definiscono le seguenti funzioni di stato:

- energia interna U :

$$dU = TdS - PdV \quad (79)$$

- entalpia H :

$$H = U + PV \quad (80)$$

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \quad (81)$$

- energia libera di Gibbs G :

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (82)$$

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT \quad (83)$$

Le grandezze U , G e H sono variabili di stato per cui le loro variazioni dipendono solo dagli stati iniziale e finale di una trasformazione e non dal cammino che la trasformazione compie fra i due stati.

Vediamo ora il caso di **sistemi a composizione variabile** ovvero il caso di:

- sistemi chiusi con trasformazioni irreversibili di composizione o irreversibilità di seconda specie;
- sistemi aperti ovvero con scambio di massa con l'esterno.

Per descrivere un sistema in questo caso si devono usare:

- due variabili di stato,
- variabili che descrivono la composizione del sistema.

Per capire il procedimento che porta alla definizione, in questi casi, del concetto di **potenziale chimico** si considera un sistema composto da:

- una fase (omogenea);
- C componenti, ogni componente presente nella fase in n_i moli, $i = 1, \dots, C$.

Si hanno due casi.

1) Le quantità n_i sono costanti.

In questo caso si può scrivere che $U = U(S, V)$ e quindi:

$$dU = TdS - PdV \quad (84)$$

2) Le quantità n_i sono variabili.

In questo caso si può scrivere che $U = U(S, V, n_i)$. Le n_i possono variare a seguito di scambi con l'esterno o a seguito di scambi fra i componenti.

Si sfrutta ora il fatto che U è una variabile di stato ovvero dU è un differenziale esatto per scrivere:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} dn_i \quad (85)$$

Dal confronto con la (84) è facile vedere come sia:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \quad (86)$$

e:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P \quad (87)$$

Se si definisce il potenziale chimico del componente i -esimo nell'unica fase presente come:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (88)$$

la (85) può essere riscritta come:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (89)$$

La relazione (89) è valida per sistemi chiusi o aperti con irreversibilità di prima e di seconda specie ovvero sia di tipo meccanico sia legate a variazioni di composizione.

Nel caso di f fasi distinte si ha:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^f \sum_{i=1}^C \mu_{ik} dn_{ik} \quad (90)$$

dove:

- μ_{ik} indica il potenziale chimico del componente i -esimo nella fase k -esima;
- n_{ik} indica la quantità del componente i -esimo nella fase k -esima.

E' possibile usare G invece di U . Vediamo come.

Si considera lo stesso caso di una fase (omogenea) e C componenti. Si hanno i due casi seguenti:

- composizione costante $G = G(T, P)$;
- composizione variabile $G = G(T, P, n_i)$.

Nel primo caso si ha:

$$dG = -SdT + VdP \quad (91)$$

Nel secondo caso si ha (dG è un differenziale esatto):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (92)$$

Dal confronto con la (91) è facile vedere come sia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (93)$$

e:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (94)$$

Se si definisce il potenziale chimico del componente i -esimo nell'unica fase presente come:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad (95)$$

la (92) può essere riscritta come:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (96)$$

nella quale l'ultimo addendo del secondo membro tiene conto delle variazioni di composizione. La (96) è valida per un sistema:

- ad una fase e C componenti;
- chiuso o aperto;
- con irreversibilità sia di prima sia di seconda specie.

Nel caso di f fasi distinte si ha:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^f \sum_{i=1}^C \mu_{ik} dn_{ik} \quad (97)$$

dove:

- μ_{ik} indica il potenziale chimico del componente i -esimo nella fase k -esima;
- n_{ik} indica la quantità del componente i -esimo nella fase k -esima.

Se si considera un sistema con una sola fase per i potenziali chimici si hanno le seguenti definizioni:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (98)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (99)$$

E' possibile dimostrare che le due definizioni coincidono partendo dalla:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (100)$$

sommando ad entrambi i membri il termine $d(PV - TS)$ e arrivando, sulla base della definizione $G = U + PV - TS$, alla:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (101)$$

Si passa ora ad analizzare il caso degli equilibri di fase in termini di grandezze intensive.

In questo caso si considera un sistema:

- chiuso,
- binario ovvero con due componenti,
- bifasico ovvero con due fasi coesistenti (ad esempio liquido L e vapore V);
- con trasferimenti fra le fasi, ovvero con irreversibilità di seconda specie;
- a T e P costanti.

All'equilibrio si ha:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (102)$$

Dalla:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^f \sum_{i=1}^C \mu_{ik} dn_{ik} \quad (103)$$

valida per k fasi e C componenti si ha, per P e T costanti:

$$\mu_{1V}dn_{1V} + \mu_{2V}dn_{2V} + \mu_{1L}dn_{1L} + \mu_{2L}dn_{2L} = 0 \quad (104)$$

Nel caso presente si hanno infatti due fasi e due componenti.

Se il sistema è chiuso (e in assenza di reazioni chimiche fra i componenti) si ha:

$$n_1 = \text{cost} \text{ ovvero } n_{1V} + n_{1L} = \text{cost},$$

$$n_2 = \text{cost} \text{ ovvero } n_{2V} + n_{2L} = \text{cost},$$

Da tali relazioni si ricava facilmente:

$$dn_{1V} = -dn_{1L},$$

$$dn_{2V} = -dn_{2L},$$

in modo che la (104) possa essere riscritta come:

$$(\mu_{1V} - \mu_{1L})dn_{1V} + (\mu_{2V} - \mu_{2L})dn_{2V} = 0 \quad (105)$$

Poichè la (105) deve essere valida per ogni dn_{1V} e dn_{2V} (che sono fra di loro indipendenti) deve essere:

$$\mu_{1V} = \mu_{1L}$$

$$\mu_{2V} = \mu_{2L}$$

Le relazioni suddette valgono in generale per ogni componente e per qualunque numero di fasi per cui si ha:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (106)$$

per ogni componente i e per ogni coppia di fasi coesistenti α e β .

Si è visto cosa accade all'equilibrio. Si passa ora ad esaminare cosa accade per un sistema che evolve verso una condizione di equilibrio.

In una tale situazione si ha:

$$(dG)_{T,P} < 0 \quad (107)$$

ovvero:

$$(\mu_{1V} - \mu_{1L})dn_{1V} + (\mu_{2V} - \mu_{2L})dn_{2V} < 0 \quad (108)$$

La (108) è sicuramente soddisfatta se si ha, per entrambi i componenti:

$$(\mu_{iV} - \mu_{iL})dn_{iV} < 0 \quad (109)$$

ovvero:

- se $dn_{iV} > 0$ deve essere $\mu_{iV} < \mu_{iL}$,
- se $dn_{iV} < 0$ deve essere $\mu_{iV} > \mu_{iL}$.

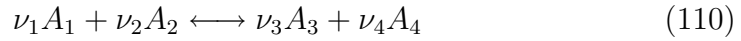
Da tali relazioni si vede come si abbia un trasferimento dalla fase a potenziale chimico maggiore a quella a potenziale chimico minore. Si ha l'equilibrio fra le due fasi quando i potenziali chimici si eguagliano per ogni componente. La forza motrice per il trasferimento di materia è pertanto la differenza di potenziale chimico e non la differenza di concentrazione sebbene in molti casi la direzione di diminuzione delle due grandezze sia coincidente.

Vediamo ora l'equilibrio di reazione in termini di variabili intensive.

Si considera un sistema:

- monofase,
- chiuso,
- a T e P costanti,
- sede di una reazione chimica.

La reazione chimica può essere rappresentata come:



dove i ν_i sono i coefficienti stechiometrici che sono convenzionalmente negativi per i reagenti (A_1 e A_2) e positivi per i prodotti (A_3 e A_4). In questo caso la condizione di equilibrio:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (111)$$

considerando che si ha:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (112)$$

può essere scritta come:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (113)$$

in cui i dn_i non sono indipendenti ma sono collegati fra di loro mediante il grado di avanzamento della reazione che può essere definito come:

$$\chi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad (114)$$

con $0 \leq \chi \leq \chi_{max}$. Nella (114) n_i^0 rappresenta la quantità iniziale del componente i -esimo. Dato che χ è positivo o nullo si ha che:

- se $\nu_i < 0$ deve essere $n_i < n_i^0$ per cui i reagenti si consumano nella reazione;
- se $\nu_i > 0$ deve essere $n_i > n_i^0$ per cui i prodotti si producono nella reazione.

Nel caso presente si ha:

$$\chi = \frac{n_{A_1} - n_{A_1}^0}{\nu_{A_1}} = \frac{n_{A_2} - n_{A_2}^0}{\nu_{A_2}} = \frac{n_{A_3} - n_{A_3}^0}{\nu_{A_3}} = \frac{n_{A_4} - n_{A_4}^0}{\nu_{A_4}} \quad (115)$$

Differenziando la (114) si ha:

$$d\chi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (116)$$

ovvero:

$$dn_i = \nu_i d\chi \quad (117)$$

per cui la condizione di equilibrio risulta essere:

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\chi = 0 \quad (118)$$

ovvero (essendo $d\chi$ arbitrario ma non nullo):

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (119)$$

La (119) esprime la condizione di equilibrio per un sistema reagente con una sola fase e C componenti.

Si hanno in genere due condizioni:

- una condizione in cui il sistema è all'equilibrio $(dG)_{T,P} = 0$,
- una condizione in cui il sistema si muove verso l'equilibrio $(dG)_{T,P} < 0$.

Nel nostro caso la seconda condizione si può esprimere come:

$$d\chi \sum_i \mu_i \nu_i < 0 \quad (120)$$

in cui:

$$d\chi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (121)$$

Nella (121) se ho:

$\nu_i < 0$ e $dn_i < 0$ (reagenti),

$\nu_i > 0$ e $dn_i > 0$ (prodotti),

ho $d\chi > 0$ per cui la reazione procede da sinistra a destra per cui deve essere:

$$\sum_i \mu_i \nu_i < 0 \quad (122)$$

Se si distinguono i reagenti R (come i componenti con $\nu_i < 0$) dai prodotti P (come i componenti con $\nu_i > 0$) si ha:

$$\sum_P \mu_i |\nu_i| - \sum_R \mu_i |\nu_i| < 0 \quad (123)$$

ovvero:

$$\sum_R \mu_i |\nu_i| > \sum_P \mu_i |\nu_i| \quad (124)$$

come condizione perché la reazione proceda da sinistra a destra. All'equilibrio si ha una eguaglianza.

Vediamo ora il caso più generale di un sistema:

- chiuso,
- ad una sola fase,
- a T e P costanti,
- con più reazioni simultanee.

In questo caso si procede nel modo seguente:

- si determina il numero ρ di reazioni indipendenti presenti nel sistema;
- si calcola l'equilibrio delle sole reazioni indipendenti;
- per ogni reazione indipendente si procede come se le altre non esistessero.

Si noti che se una reazione è all'equilibrio in una fase deve esserlo in tutte le fasi coesistenti.

Per ogni reazione indipendente si ha una condizione di equilibrio $(dG)_{T,P} = 0$ ovvero:

$$\sum_{i=1}^C \mu_i dn_i = 0 \quad (125)$$

per una singola fase. Essendo le reazioni indipendenti posso scrivere:

$$dn_i = \sum_{r=1}^{\rho} dn_{ir} = \sum_{r=1}^{\rho} \nu_{ir} d\chi_r \quad (126)$$

dove:

χ_r è il grado di avanzamento della reazione r -esima;

$$dn_{ir} = \nu_{ir} d\chi_r.$$

La condizione di equilibrio può pertanto essere riscritta come:

$$\sum_{i=1}^C \mu_i \sum_{r=1}^{\rho} \nu_{ir} d\chi_r = 0 \quad (127)$$

dal momento che i ed r sono indipendenti è possibile scambiare le due sommatorie in modo da ottenere:

$$\sum_{r=1}^{\rho} \left(\sum_{i=1}^C \mu_i \nu_{ir} \right) d\chi_r = 0 \quad (128)$$

Si è definita una relazione del tipo:

$$\sum_{r=1}^{\rho} \alpha_r d\chi_r = 0 \quad (129)$$

per la cui validità generale (data anche la indipendenza dei vari $d\chi_r$) è necessario che sia $\alpha_r = 0$ per ogni r . In questo modo si hanno le relazioni seguenti:

$$\sum_{i=1}^C \mu_i \nu_{ir} = 0 \quad (130)$$

(per $r = 1, \dots, \rho$) che esprimono la condizione di equilibrio per un sistema composto da una sola fase ma in cui sono presenti più reazioni indipendenti.

16 L'equazione di Gibbs-Duhem

In questa sezione viene presentata e discussa l'equazione di Gibbs-Duhem ([3]).

Si suppone di avere:

- una fase omogenea,
- k sostanze diverse con n_i moli per ogni sostanza.

Se le quantità n_i sono costanti si può scrivere $U = U(S, V)$ come:

$$dU = TdS - PdV \quad (131)$$

Se le quantità n_i sono variabili si può scrivere $U = U(S, V, n_i)$ sotto forma di un differenziale totale:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} dn_i \quad (132)$$

Dal confronto fra le due relazioni si ha:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \quad (133)$$

e:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P \quad (134)$$

Se si definisce il potenziale chimico del componente i -esimo nell'unica fase presente come:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (135)$$

la (132) può essere riscritta come:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (136)$$

in cui le variabili μ_i sono variabili intensive come P e T mentre le S , V e n_i sono variabili estensive.

A questo punto posso definire l'energia libera di Gibbs come:

$$G = U + PV - TS \quad (137)$$

in modo che sia, considerando la definizione di dU nel caso delle n_i costanti:

$$dG = -SdT + VdP \quad (138)$$

dato che $G = G(T, P)$. Se le grandezze n_i sono variabili si ha $G = G(T, P, n_i)$ come funzione di stato in modo che dG sia un differenziale esatto e si possa scrivere:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (139)$$

E' facile vedere come sia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \quad (140)$$

e:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \quad (141)$$

Se si definisce il potenziale chimico del componente i -esimo nell'unica fase presente come:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (142)$$

la (139) può essere riscritta come:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (143)$$

17 Ancora sui criteri di equilibrio

E' possibile fornire i criteri di equilibrio per un sistema in funzione delle proprietà estensive. Se si considera l'entropia S per un sistema isolato si può scrivere:

$$\sum_i dS_i \geq 0 \quad (144)$$

dove la sommatoria è estesa a tutte le parti del sistema in esame in modo che questi sia considerabile come isolato.

All'equilibrio l'entropia deve essere massima, compatibilmente con i valori di U e di V .

Se come sistema isolato si considera un sistema in contatto con un termostato a temperatura T costante si ha:

$$dS + dS_t \geq 0 \quad (145)$$

come somma dell'entropia del sistema e dell'entropia del termostato. In questo caso si ha:

$$dS_t = -\frac{\delta q}{T} \quad (146)$$

dove δq è il calore scambiato con il termostato alla temperatura T . Usando la $\delta q = dU + dW$ si ha che possibile riscrivere la (145) come:

$$dS + -\frac{dU + dW}{T} \leq 0 \quad (147)$$

Dato che T è costante si ha:

$$d(U - TS) \leq -dW \quad (148)$$

Se $dW = 0$ (ovvero se non si esegue lavoro sul sistema) e si considera che $A = U - TS$ si ha che A all'equilibrio assume il valore minimo.

Se nella (148) si somma ad entrambi i membri il termine $d(PV)$ e si usa la definizione $G = U - TS + PV$ si ottiene:

$$dG \leq -dW + d(PV) \quad (149)$$

Se P è costante $-dW + d(PV)$ è il lavoro non di volume dW' per cui posso riscrivere la (149) come:

$$dG \leq -dW' \quad (150)$$

Se $dW' = 0$ e sia T sia P sono costanti allora ho:

$$dG \leq 0 \quad (151)$$

per cui il criterio di equilibrio è:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (152)$$

in modo che all'equilibrio la G abbia il valore minimo.

E' possibile definire le condizioni di equilibrio sulla base di proprietà intensive.

In questo modo si definiscono:

- un equilibrio termico se T è la stessa in tutto il sistema;
- un equilibrio meccanico se P è la stessa in tutto il sistema.

Si possono anche definire condizioni di equilibrio che coinvolgono i trasferimenti fra le fasi. Si possono avere più fasi in equilibrio termico alla stessa T . In questo caso ogni fase è un sistema aperto perché scambia materia con le fasi circostanti. La condizione di equilibrio è che sia:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (153)$$

per ogni sostanza i e per ogni coppia di fasi adiacenti α e β . Due fasi adiacenti o coesistenti sono due fasi fra le quali la sostanza in esame può passare liberamente.

A questo punto si riprendono le seguenti relazioni:

$$(a) \quad dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$(b) \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

La (a) è una relazione differenziale ed equivale alla seguente relazione integrale:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (154)$$

Per vedere come ciò sia possibile si parte dalla (a) e si aumenta la massa delle fasi in modo da avere T e V costanti insieme alle proporzioni relative dei componenti (in modo che i μ_i siano costanti). In questo modo la (a) per integrazione diretta diventa:

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V + \sum_i \mu_i \Delta n_i \quad (155)$$

Partendo da valori iniziali U , S , V e n_i (variabili estensive) se si moltiplicano le dimensioni del sistema per k alla fine si hanno le quantità kU , kS , kV e kn_i in modo che sia:

$$\Delta U = kU - U = (k - 1)U,$$

$$\Delta S = kS - S = (k - 1)S,$$

$$\Delta V = kV - V = (k - 1)V,$$

$$\Delta n_i = kn_i - n_i = (k - 1)n_i.$$

In tal modo sostituendo nella (155) si ha:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (156)$$

Il procedimento seguito si basa sul fatto che:

- le variabili intensive quali P e T non dipendono dalla massa del sistema,
- le proprietà estensive sono direttamente proporzionali alla massa del sistema.

Da ciò discende che si ha una relazione fra le variazioni simultanee delle variabili intensive che non possono essere indipendenti.

Con considerazioni analoghe e sfruttando la definizione $G = U + PV - TS$ si ottiene la seguente relazione integrale;

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (157)$$

in cui la sommatoria è estesa a tutte le sostanze o componenti presenti nella fase.

Da tale relazione si ottiene, differenziando:

$$dG = \sum_i \mu_i n_i + \sum_i d\mu_i n_i \quad (158)$$

Confrontando tale relazione con la (b) (e considerando che essendo G una variabile di stato le due variazioni devono coincidere) si ottiene:

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (159)$$

La (159) è la equazione di Gibbs-Duhem e stabilisce una relazione fra le variazioni simultanee delle variabili intensive T , P e μ_i .

Se in una fase ho n componenti ho $n + 2$ variabili intensive ma solo $n + 1$ possono variare indipendentemente.

18 La regola delle fasi

In questa sezione si riprende l'analisi della Regola delle Fasi di Gibbs ([3]) partendo da considerazioni empiriche.

Due fasi α e β in equilibrio sono tali che valgono le seguenti relazioni:

$$T_\alpha = T_\beta = T, \text{ equilibrio termico;}$$

$$P_\alpha = P_\beta = P, \text{ equilibrio meccanico;}$$

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \text{ per ogni sostanza } i \text{ che può passare liberamente da } \alpha \text{ a } \beta \text{ o viceversa.}$$

Se ho una sostanza pura lo stato di ogni fase è individuato completamente dai valori di P e di T da cui derivano tutte le proprietà intensive della fase e quindi anche i valori del potenziale chimico $\mu_\alpha(T, P)$ e $\mu_\beta(T, P)$. In generale si ha che:

- lo stato di α dipende da T_α e P_α ,
- lo stato di β dipende da T_β e P_β ,
- lo stato delle due fasi dipende dalle quattro variabili.

Al'equilibrio si hanno le seguenti uguaglianze:

$$T_\alpha = T_\beta = T,$$

$$P_\alpha = P_\beta = P,$$

$$\mu_\alpha = \mu_\beta,$$

per cui solo una delle quattro variabili può variare in modo arbitrario e quindi il sistema ha un solo grado di libertà.

Se si ha un solo componente e tre fasi α , β e γ coesistenti si hanno:

- sei variabili di stato, due per ogni fase;
- sei equazioni di equilibrio indipendenti, due di equilibrio termico, due di equilibrio meccanico e due di equilibrio di fase.

Il sistema non ha alcun grado di libertà e nessuna delle variabili può variare in modo indipendente dalle altre pena la scomparsa di almeno una delle fasi coesistenti.

A questo punto si hanno due casi:

- (1) il sistema contiene componenti che non reagiscono ovvero siamo in assenza di reazioni chimiche;
- (2) il sistema contiene componenti che reagiscono ovvero siamo in presenza di reazioni chimiche.

Nel caso (1) si hanno C componenti e f fasi. Lo stato di ciascuna fase dipende dalle variabili P , T e dalle variabili che descrivono la composizione della fase. Nel caso di C componenti la composizione dipende da $C - 1$ variabili per cui il numero totale delle variabili è:

$$V_t = f(C - 1 + 2) = f(C + 1) \quad (160)$$

Le variabili individuano lo stato delle fasi ma non la loro quantità dato che sono variabili intensive.

Se il sistema è in equilibrio completo fra le suddette variabili si hanno le seguenti equazioni indipendenti:

$f - 1$ equazioni indipendenti di equilibrio termico;

$f - 1$ equazioni indipendenti di equilibrio meccanico;

$f - 1$ equazioni indipendenti di equilibrio del potenziale chimico per ogni componente.

Da tali considerazioni si ha che il numero totale delle equazioni indipendenti è:

$$e = (f - 1) + (f - 1) + C(f - 1) = (f - 1)(C + 2) \quad (161)$$

Si noti che nella condizione di equilibrio:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (162)$$

(valida per il componente i e una coppia qualunque di fasi coesistenti α e β) i potenziali chimici dipendono dalla temperatura e dalla pressione di ciascuna fase e dalle frazioni molari di tutti i componenti meno uno nelle due fasi. Tale ultima dipendenza deriva dalle equazioni di congruità che impongono che, in ciascuna fase, la somma delle frazioni molari dei componenti sia uguale a 1. A questo punto si ha che il numero delle variabili deve essere maggiore o uguale al numero delle equazioni indipendenti (altrimenti alcune delle equazioni sarebbero incompatibili data l'indipendenza) ovvero deve essere:

$$V_t \geq e \quad (163)$$

ossia:

$$f(C + 1) \geq (f - 1)(C + 2) \quad (164)$$

e infine:

$$C + 2 - f \geq 0 \quad (165)$$

Dalla (165) si vede subito che si hanno i casi seguenti:

- se $C = 1$ il massimo numero di fasi coesistenti all'equilibrio è tre;
- se $C = 2$ il massimo numero di fasi coesistenti all'equilibrio è quattro;
- se, in modo duale, fisso f ricavo il massimo numero di componenti che possono stare fra di loro in equilibrio.

Se voglio trasformare la (165) in una eguaglianza posso definire la **varianza** V_G ovvero il **numero di gradi di libertà** di un sistema come la differenza fra il numero di variabili e il numero di equazioni indipendenti fra tali variabili in modo che sia:

$$V_G = f(C + 1) - (f - 1)(C + 2) \quad (166)$$

ovvero:

$$V_G = C - f + 2 \quad (167)$$

La varianza V_G definisce il numero di variabili del sistema i cui valori possono essere scelti liberamente e devono essere fissati se si vuole individuare lo stato del sistema.

Vediamo ora alcuni semplici casi di applicazione della regola.

- (a) Se ho $C = 1$ e $f = 2$ ho $V_G = 1$ ovvero il sistema è mono variante per cui posso scegliere la T delle due fasi ma no anche la pressione P che dipende dalla natura della sostanza considerata.
- (b) Se ho $C = 2$ e $f = 2$ ho $V_G = 2$ ovvero il sistema è bivariante in modo che per fissare completamente lo stato del sistema posso fissare due variabili quali la pressione P e la frazione molare di uno dei due componenti in una delle due fasi.

Osservazione 18.1 *Se un componente manca in una fase si ha:*

- una variabile di composizione in meno in quella fase,
- una equazione di equilibrio di fase in meno.

La condizione di bilanciamento rimane pertanto inalterata.

Osservazione 18.2 *La Regola delle Fasi di Gibbs considera come variabili indipendenti i potenziali chimici in modo che lo stato di una fase dipenda da:*

- due variabili fisiche,
- C potenziali chimici, uno per ogni componente,

ovvero in tutto da $C + 2$ variabili per ogni fase. All'equilibrio il valore di ciascuna di tali variabili è lo stesso in tutte le fasi per cui lo stato del sistema è individuato da $C + 2$ variabili.

Le possibili variazioni di tali variabili in ciascuna fase sono legate da equazioni di Gibbs-Duhem del tipo:

$$-S_\alpha dT + V_\alpha dP + \sum_i n_{i\alpha} d\mu_i = 0 \quad (168)$$

e tali equazioni sono f , una per ciascuna delle fasi coesistenti. Si ha pertanto che la varianza di Gibbs è definita come:

$$V_G = C + 2 - f \quad (169)$$

ovvero come la differenza fra il numero delle variabili e il numero delle equazioni indipendenti fra tali variabili.

Osservazione 18.3 *Per la validità del ragionamento precedente si assume che:*

- P sia la stessa sui due lati di ciascuna interfaccia fra due fasi (equilibrio meccanico);

- T sia la stessa sui due lati di ciascuna interfaccia fra due fasi (equilibrio termico);
- oltre alle variabili di composizione le variabili P e T sono sufficienti per individuare lo stato d un sistema.

Vediamo ora il caso (2) ovvero il caso dei componenti che reagiscono fra di loro.

Si indicano con:

N il numero delle specie chimiche o costituenti;

R il numero delle reazioni chimiche indipendenti fra tali variabili;

f il numero delle fasi coesistenti.

Nel conteggio del numero delle variabili si hanno:

f valori di T ;

f valori di P ;

$f(N - 1)$ variabili di composizione.

Il numero totale delle variabili è pertanto uguale a $2f + f(N - 1) = f(N + 1)$. Nel conteggio del numero delle equazioni indipendenti fra tali variabili si hanno:

$f - 1$ eguaglianze di T ;

$f - 1$ eguaglianze di P ;

$N(f - 1)$ eguaglianze di potenziale chimico;

R equazioni di equilibrio di reazione della forma $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$.

Il numero totale dell equazioni indipendenti pertanto è $2(f - 1) + N(f - 1) + R = (f - 1)(N + 2) + R$. Se anche in questo caso definisco la varianza V_G come la differenza fra il numero delle variabili e il numero delle equazioni indipendenti fra le variabili ho:

$$V_G = f(N - 1) - (N + 2)(f - 1) - R \quad (170)$$

ovvero:

$$V_G = (N - R) - f + 2 \quad (171)$$

Se indico con $C = N - R$ il numero dei componenti di un sistema con N costituenti e R reazioni chimiche indipendenti, posso scrivere la (171) come:

$$V_G = C - f + 2 \quad (172)$$

in modo analogo al caso precedente.

Si noti che gli equilibri di reazione sono R e non FR perché se una reazione è di equilibrio in una fase deve esserlo in tutte le altre se le $N(f-1)$ condizioni di eguaglianza dei potenziali chimici fra le varie fasi sono soddisfatte.

Vediamo ora con un esempio l'effetto di **vincoli aggiuntivi** che possono essere visti come relazioni fra le variabili in modo che ogni vincolo riduce di uno il valore di V_G .

Esempio 18.1 *Supponiamo di avere un sistema con:*

- liquido A ,
- vapore di A ,
- aria alla pressione standard.

Primo modo.

Se trascuro l'aria ho $C = 1$ e $f = 2$ ovvero $V_G = C + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$ ovvero il sistema è mono variante.

Secondo modo.

Se considero l'aria ad una pressione fissata ho $C = 2$ e $f = 2$ più un vincolo su P ovvero $V_G = C + 2 - f - 1 = 2 + 2 - 2 - 1$ ovvero il sistema è di nuovo mono variante.

Secondo modo.

Se considero l'aria ad una pressione fissata e come composta da ossigeno e azoto in proporzioni fisse e note ho $C = 3$ e $f = 2$ più un vincolo su P e uno sul rapporto fra ossigeno e azoto

In questo caso si ha $V_G = C + 2 - f - v = 3 + 2 - 2 - 2 = 1$ ovvero il sistema è di nuovo mono variante a causa della presenza dei due vincoli aggiuntivi.

Un vincolo aggiuntivo può pertanto essere:

- un valore fissato di pressione P ;
- un valore fissato di temperatura T ;
- un rapporto fissato ad un valore noto fra due concentrazioni.

Esempio 18.2 Vediamo ora un altro esempio di applicazione della Regola delle Fasi. Si considera un sistema in cui si hanno le sostanze A , B e C legate da una relazione di equilibrio $A = B + C$. In questo caso si vede facilmente come il numero di componenti sia:

$$C = N - R = 3 - 1 = 2 \quad (173)$$

in modo che sia:

$$V_G = C - f + 2 \quad (174)$$

ovvero:

$$V_G = 4 - f \quad (175)$$

Si hanno i casi seguenti.

- (1) se ho la sola fase vapore o gas ho $C = 2$ e $f = 1$ ovvero $V_G = 3$ per cui come variabili libere ho T , P e una frazione molare.
- (2) Se considero il sistema ottenuto partendo da A puro e riscaldandolo fino alla temperatura voluta ho un vincolo in più in cui le pressioni parziali di B e C sono uguali per cui ho:

$$V_G = C + 2 - f - 1 = 2 + 2 - 1 - 1 = 2 \quad (176)$$

Se non considero la dissociazione ho $C = 1$ e $R = 0$ per cui ho:

$$V_G = C + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2 \quad (177)$$

- (3) Se considero la fase vapore e una fase liquida con A puro ho $C = 2$ e $f = 2$ ottengo:

$$V_G = C + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (178)$$

Se preparo il tutto da A puro ho un vincolo in più relativo alle pressioni parziali per cui ho $V_G = 1$.

- (4) Se considero un vapore con tre componenti A , B e C in equilibrio con un liquido contenente le stesse componenti fra le quali ho una reazione chimica posso scrivere:

$$C = 2$$

$$V = C + 2 - f = 2$$

In questo caso se parto da A puro non ho più il vincolo di uguaglianza delle pressioni parziali di B e di C .

Osservazione 18.4 La Regola delle Fasi di Gibbs non riguarda la quantità delle fasi presenti all'equilibrio ma solo le loro proprietà intensive.

Riferimenti bibliografici

- [1] Elisabetta Arato. Corso di Termodinamica dei Sistemi Aperti. 2009. Materiali didattici.
- [2] Gian Luigi Bendazzoli. Equilibri di fase. 2007. Internet version.
- [3] Kenneth Denbigh. *I principi dell'equilibrio chimico*. Casa Editrice Ambrosiana, 1971.
- [4] Alex Findlay. *The Phase Rule and its applications*. Longmans, Green and Co, 1911.
- [5] Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine. *Modern Thermodynamics From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley & Sons, 1998.