

## GLI EQUILIBRI FISICI (CAMBIAMENTI DI STATO)

EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON:  $dP / dT = \Delta H / (T \Delta V)$

### 1) CAMBIAMENTO DI FASE DI UNA SOSTANZA PURA

**EQUILIBRIO LIQUIDO-GAS** (vaporizzazione:  $X_{(l)} \leftrightarrow X_{(g)}$ ):

Si ha  $\Delta G = 0$  (equilibrio) se  $\Delta G^\circ_{\text{vap}} = -RT \ln k^\circ$ , per cui  $\ln P_v = \ln k^\circ = -\Delta G^\circ_{\text{vap}} / (RT) = -\Delta H^\circ_{\text{vap}} / (RT) + \Delta S^\circ_{\text{vap}} / R$  perciò  $P_v$  dipende da  $T$  e la temperatura di ebollizione ( $P_v = P_{\text{ext}}$ ) è  $T_{\text{eb}} = \Delta H^\circ_{\text{vap}} / (\Delta S^\circ_{\text{vap}} - R \ln P_{\text{ext}})$

**EQUILIBRIO LIQUIDO-SOLIDO** (congelamento:  $X_{(l)} \leftrightarrow X_{(s)}$ ):

Si ha  $\Delta G = 0$  se  $\Delta H = T \Delta S$ , perciò la temperatura di congelamento è  $T_{\text{cong}} = \Delta H_{\text{cong}} / \Delta S_{\text{cong}}$  variando la pressione si ha:  $\Delta G^\circ_{\text{cong}} = -V_m(P_2 - P_1)$ , perciò:  $T_{\text{cong}} = [\Delta H^\circ_{\text{cong}} + V_m(P_2 - P_1)] / \Delta S^\circ_{\text{cong}}$

### 2) CAMBIAMENTO DI FASE DI UN SOLVENTE

**EQUILIBRIO SOLVENTE IN SOLUZIONE - SOLVENTE GASSOSO** ( $S_{(\text{sol})} \leftrightarrow S_{(\text{g})}$ )

Essendo  $G_{T(\text{sol})} = G^\circ_{T(\text{sol})} + RT \ln x$ ,  $G_{T(\text{g})} = G^\circ_{T(\text{g})} + RT \ln P_v$ , si ha  $\Delta G = 0$  (equilibrio) se  $\Delta G^\circ_{\text{vap}} = -RT \ln (P_v(x)/x_s)$ ,  $\ln (P_v(x)/x_s) = \ln k^\circ = -\Delta G^\circ_{\text{vap}} / (RT) = -\Delta H^\circ_{\text{vap}} / (RT) + \Delta S^\circ_{\text{vap}} / R$ , da cui si ottiene:  $\ln (P_v(x)/x_s) = \ln P_v$  (LEGGE DI RAOULT); perciò  $P_v$  dipende da  $T$  e la temperatura di ebollizione ( $P_v = P_{\text{ext}}$ ) è  $T_{\text{eb}} = \Delta H^\circ_{\text{vap}} / (\Delta S^\circ_{\text{vap}} - R \ln P_{\text{ext}} - R \ln x_s)$ , da cui si ottiene:  $\Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}} = (RT_{\text{eb}} T_{\text{eb}} / \Delta H^\circ_{\text{vap}}) \ln x_s$

Approssimando in soluzioni molto diluite:  $\Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}} = [RT_{\text{eb}}^2 \text{M.M.}_{(S)} / (1000 \Delta H^\circ_{\text{vap}})] m_x$

per cui  $k_{\text{eb}}$  (COSTANTE EBULLIOSCOPICA) =  $RT_{\text{eb}}^2 \text{M.M.}_{(S)} / (1000 \Delta H^\circ_{\text{vap}})$

**EQUILIBRIO SOLVENTE IN SOLUZIONE - SOLVENTE PURO** (OSMOSI,  $S_{(\text{sol})} \leftrightarrow S_{(l)}$ )

Essendo  $G_{T(\text{sol})} = G^\circ_T + RT \ln x_s$  e  $G_{T(l)} = G^\circ_T + V_m(P_2 - P_1)$ , si ha  $\Delta G = 0$  (equilibrio) se  $RT \ln x_s = V_m(P_2 - P_1)$ , per cui  $P_1 - P_2 = \pi$  (PRESSIONE OSMOTICA) =  $-(RT / V_m) \ln x_s$

### 3) CAMBIAMENTO DI FASE DI UN SOLUTO MOLECOLARE

**EQUILIBRIO SOLUTO IN SOLUZIONE - SOLUTO PURO** ( $X_{(\text{sol})} \leftrightarrow X_{(\text{g})}$ )

Essendo  $G_{T(\text{sol})} = G^\circ_{T(\text{sol})} + RT \ln x$ ,  $G_{T(\text{g})} = G^\circ_{T(\text{g})} + RT \ln P_v$ , si ha  $\Delta G = 0$  (equilibrio) se  $\Delta G^\circ_{\text{vap}} = -RT \ln (P_v(x)/x_x)$ ,  $\ln (P_v(x)/x_x) = \ln k^\circ = -\Delta G^\circ_{\text{vap}} / (RT)$  (LEGGE DI HENRY) =  $-\Delta H^\circ_{\text{vap}} / (RT) + \Delta S^\circ_{\text{vap}} / R$  (essendo sempre  $\Delta H^\circ_{\text{vap}} > 0$ , la solubilità  $[X]$  di un gas diminuisce se aumenta la temperatura).

**EQUILIBRIO SOLUTO SOLIDO - SOLUTO IN SOLUZIONE** ( $X_{(s)} \leftrightarrow X_{(\text{sol})}$ )

Essendo  $G_{T(s)} \approx G^\circ_{T(s)}$ ,  $G_{T(\text{sol})} = G^\circ_{T(\text{sol})} + RT \ln x$ , si ha  $\Delta G = 0$  (equilibrio) se  $\Delta G^\circ_{\text{solub}} = -RT \ln [X]$ ,  $\ln [X] = \ln k^\circ = -\Delta G^\circ_{\text{solub}} / (RT) = -\Delta H^\circ_{\text{solub}} / (RT) + \Delta S^\circ_{\text{solub}} / R$ ;  $[X]$  è la solubilità in soluzione satura.

### 4) SOLUBILIZZAZIONE DI COMPOSTI IONICI

( $AB_{(s)} \leftrightarrow aA_{(\text{sol})}^+ + bB_{(\text{sol})}^-$ )  
in questo caso all'equilibrio il PRODOTTO DI SOLUBILITA' è  $k_{\text{ps}} = e^{-\Delta G^\circ_{\text{T}} / RT} = [A]^a [B]^b$

### 5) RIPARTIZIONE TRA SOLVENTI

( $X_{(\text{sol}1)} \leftrightarrow X_{(\text{sol}2)}$ )  
Essendo  $G_{T(\text{sol})} = G^\circ_{T(\text{sol})} + RT \ln x$ , si ha  $\Delta G = 0$  (equilibrio) se  $\Delta G^\circ_{\text{ripart}} = -RT \ln (M_1/M_2)$ ,

$\ln (M_1/M_2) = \ln k = -\Delta G^\circ_{\text{ripart}} / (RT) = -\Delta H^\circ_{\text{solub}} / (RT) + \Delta S^\circ_{\text{solub}} / R$ ;  $M_1/M_2$  è il coefficiente di ripartizione.

in base alla legge di Hess, si ottiene:  $\Delta G^\circ_{\text{ripart}} = \Delta G^\circ_{\text{solub}2} - \Delta G^\circ_{\text{solub}1}$  (il coefficiente di ripartizione dipende dalle solubilità di  $X$  nei due solventi, e all'equilibrio la concentrazione di  $X$  è maggiore dove è più solubile)

**REGOLA DELLE FASI** (o DI GIBBS): è una relazione matematica tra il numero dei parametri indipendenti ( $V = \text{VARIANZA}$ ), numero delle specie chimiche che costituiscono il sistema ( $C$ ) e numero delle fasi in equilibrio ( $F$ ).

$V = C - F + 2$  (i parametri possono essere  $P, T, [x]$ )

esempi: 1 sostanza, equilibrio liquido-gas  $\Rightarrow V = 1 - 2 + 2 = 1$

$P = f(T)$

1 sostanza al punto triplo, equilibrio solido-liquido-gas  $\Rightarrow V = 1 - 3 + 2 = 0$

$P$  e  $T$  definiti

2 sostanze in soluzione liquida  $\Rightarrow V = 2 - 1 + 2 = 3$

$P, T, [x]$  indipendenti

2 sostanze in soluzione, equilibrio soluto-solido  $\Rightarrow V = 1 - 2 + 2 = 2$

$T = f(P, [x])$

2 sostanze in soluzione eutettica equilibri soluto-solido e solvente-solido  $\Rightarrow V = 2 - 3 + 2 = 1$

$T = f(P), [x] = f(P)$

La regola delle fasi si può applicare a sistemi chimici, se si tiene conto delle reazioni chimiche indipendenti ( $R$ ), che cioè non possono essere ottenute combinando altre reazioni presenti nel sistema:  $V = C - F - R + 2$

esempi:  $H_2O$

liquido  $\leftrightarrow$  vapore

$V = 1$  (basta conoscere una sola variabile)

$P = f(T)$

“ solido  $\leftrightarrow$  liquido  $\leftrightarrow$  vapore

$V = 0$  (le variabili non variano a piacere)

$f(T, P) = 0$

soluzione acquosa liquido  $\leftrightarrow$  vapore

$V = 2$  (due variabili indipendenti)

$P, T$

## L'INFLUENZA DEI PARAMETRI SULL'EQUILIBRIO

### VARIAZIONE DEL VOLUME

1) In reazioni gassose, una variazione del volume non varia  $k$ , ma provoca uno spostamento:

se  $\Delta v_g > 0$ , aumento del volume  $\Rightarrow$  spostamento verso destra; diminuzione del volume  $\Rightarrow$  spostamento verso sinistra

se  $\Delta v_g = 0$ , variazione del volume  $\Rightarrow$  nessun effetto.

se  $\Delta v_g < 0$ , aumento del volume  $\Rightarrow$  spostamento verso sinistra; diminuzione del volume  $\Rightarrow$  spostamento verso destra

- 2) L'effetto è lo stesso in reazioni eterogenee con sostanze gassose, ma  $\Delta v_g$  è solo la variazione di moli delle specie gassose.  
3) L'effetto è lo stesso in reazioni in soluzione, ma  $V$  è quello della soluzioni (dipende dalla quantità del solvente) e  $\Delta v$  è solo la variazione di moli dei soluti che partecipano alla reazione.

Nelle reazioni di dissociazione con aumento del numero di moli,  $\alpha$  è tanto più grande quanto più è diluita la soluzione.

#### VARIAZIONE DELLA PRESSIONE

- 1) Nelle reazioni gassose, una variazione del volume comporta una variazione inversa della pressione.  
2) Nelle reazioni con fasi condensate, l'effetto della pressione è pressochè nullo.

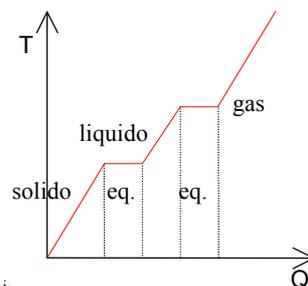
#### VARIAZIONE DEL NUMERO DI MOLI

- 1) Variando la quantità in moli di specie gassose o di soluti, varia la concentrazione (o la pressione) e quindi  $Q$ , per cui:  
- aggiunta di reagenti o sottrazione di prodotti  $\Rightarrow$  diminuzione di  $Q \Rightarrow$  spostamento verso destra.  
- sottrazione di reagenti o aggiunta di prodotti  $\Rightarrow$  aumento di  $Q \Rightarrow$  spostamento verso sinistra.  
2) Variando la quantità in moli di specie solida o liquida pura,  $Q$  non varia e quindi non c'è nessuno spostamento del sistema.

#### EFFETTO DEL CALORE

Il calore, poichè varia l'energia interna del sistema, ha questi effetti:

- se varia ( $E_v + E_r + E_t$ )  $\Rightarrow$  varia la temperatura  $\Rightarrow$  varia la costante di equilibrio  $k$
  - se varia  $E_c \Rightarrow$  varia la composizione del sistema  $\Rightarrow$  varia il quoziente di reazione  $Q$
- 1) negli equilibri dove son presenti sostanze gassose e/o soluti, variano sia  $Q$  che  $k$
- fornendo calore  $\Rightarrow$  aumenta la temperatura e la reazione si sposta in senso endotermico.
  - sottraendo calore  $\Rightarrow$  diminuisce la temperatura e la reazione si sposta in senso esotermico.
- 2) negli equilibri contenenti solo sostanze solide e liquide pure, se  $T = T_i$ , varia solo  $Q$
- fornendo calore  $\Rightarrow$  la temperatura rimane costante e la reazione si sposta in senso endotermico.
  - sottraendo calore  $\Rightarrow$  la temperatura rimane costante e la reazione si sposta in senso esotermico.
- se  $T \neq T_i$ , varia solo  $k$  e quindi la temperatura, ma la reazione non avviene prima di raggiungere  $T_i$ .



**PRINCIPIO DI LE CHATELIER** (o DELL'EQUILIBRIO MOBILE): se le condizioni di un sistema in equilibrio vengono alterate, il sistema si evolve in modo tale da minimizzare tale alterazione.

**RESA DI REAZIONE:** è il rapporto tra il numero di moli di un reagente che si devono trasformare per raggiungere l'equilibrio e il numero di moli iniziale del reagente stesso. Per aumentarla:

- si aumenta la temperatura se la reazione è endotermica, si abbassa se è esotermica.
- si aumenta il volume del sistema se la reazione ha  $\Delta v > 0$ , si diminuisce se ha  $\Delta v < 0$ .
- si aumenta a volume costante il numero di moli di un altro reagente che non sia solido o liquido puro.

**EQUILIBRI SIMULTANEI:** sono equilibri che si instaurano nella stessa soluzione o nella stessa fase gassosa.

- se non hanno componenti in comune, non c'è influenza.
- se hanno componenti in comune, si influenzano l'un l'altro in base al Principio di Le Chatelier.