

# Equilibri eterogenei

L'energia libera è funzione della Pressione, Temperatura e Composizione

$G = G(P, T, n_i)$  il differenziale completo è

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

$$\left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j} = \text{Energia Libera Parziale Molare o Potenziale chimico } \mu_i$$

$$dG = \left( \frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Ricordando che:  $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$

si ha che  $V = \left( \frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_i}$  e  $-S = \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, n_i}$

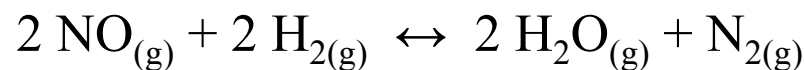
In una trasformazione a P e T costanti  $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

Il potenziale chimico  $\mu_i$  è una grandezza intensiva  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

## Equilibrio omogeneo

Una reazione chimica in cui tutte le specie chimiche presenti all'equilibrio si trovano nella stessa **fase** viene detto equilibrio omogeneo.

*Una fase è costituita da una porzione percettibile di materia fisicamente e chimicamente omogenea, separabile con mezzi fisici dalle altre fasi del sistema.*



$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}$$

## Equilibrio eterogeneo

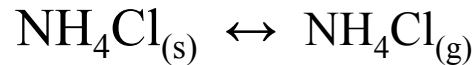
Ogni qual volta si stabilisce un equilibrio della stessa specie chimica presente in diverse fasi



## Equilibrio chimico eterogeneo



Lo si può studiare come un equilibrio eterogeneo + un equilibrio chimico che avvengono contemporaneamente alla stessa temperatura costante.

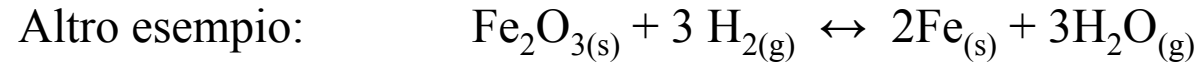


$$K'_P = \frac{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}}{P_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ma essendo  $P_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  costante a  $T = \text{Cost.}$   
lo si può inglobare nella  $K'_P$  e l'equilibrio è quindi descritto mediante la costante:

$$K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}$$

*Negli equilibri chimici eterogenei tra fase gassosa e fasi solide compaiono nell'espressione del  $K_P$  solo le pressioni delle specie chimiche gassose*



$$K'_P = \frac{P_{\text{Fe}_{(s)}}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}^3}{P_{\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}} \cdot P_{\text{H}_{2(g)}}^3}$$

$P_{\text{Fe}_{(s)}}$  e  $P_{\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}}$  sono costanti a  $T = \text{cost}$  quindi

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}^3}{P_{\text{H}_{2(g)}}^3}$$

***Anche in questo equilibrio chimico eterogeneo tra fase gassosa e fasi solide nel  $K_P$  compaiono solo le pressioni delle specie chimiche gassose***

# Equilibri chimici eterogenei

## Fasi di un sistema eterogeneo

Una fase di un sistema eterogeneo è costituita da una o più porzioni percettibili di materia fisicamente e chimicamente omogenea, separabile con mezzi fisici dalle altre fasi del sistema.

*Lo studio di un equilibrio eterogeneo si concretizza nella determinazione del numero di parametri intensivi ( $P$ ,  $T$ ,  $C_j$ ) che intervengono nell'equilibrio e che possono essere variati a piacere senza alterare l'equilibrio stesso e il numero delle fasi.*

## Gradi di libertà o varianza di un sistema eterogeneo in equilibrio

Indica il numero di parametri intensivi i cui singoli valori possono essere variati a piacere e indipendentemente l'uno dall'altro senza alterare il preesistente equilibrio ( $n^\circ$  delle fasi) del sistema.

# Legge di Gibbs o regola delle fasi

Consideriamo un sistema in equilibrio, costituito da:

- $f$  fasi
- da  $C$  specie chimiche fra le quali non esistono equilibri di reazione, e ammettiamo per comodità di calcolo che in ognuna delle  $f$  fasi compaiano tutte le  $C$  specie;
- e le uniche variabili fisiche intensive siano: la temperatura ( $T$ ) e la pressione ( $P$ );

Per descrivere la composizione di ciascuna delle  $f$  fasi sono sufficienti i valori delle frazioni molari di  $(C - 1)$  specie ( $\sum x_i = 1$ ), il numero totale delle variabili chimiche indipendenti relative alle  $f$  fasi è :  $f(C - 1)$

aggiungiamo a queste anche le due variabili  $T$  e  $P$ , anche loro indipendenti si ha:

$$[f(C - 1) + 2]$$

Se il sistema è in equilibrio, il potenziale chimico di ciascuna delle  $C$  specie è uguale in ciascuna delle  $f$  fasi e si determinano  $C(f - 1)$  uguaglianze indipendenti intercorrenti fra le  $[f(C - 1) + 2]$  variabili.

La **varianza** sarà allora:  $[f(C - 1) + 2] - [C(f - 1)]$

$$\mathbf{V = C + 2 - f}$$

valida per un sistema in equilibrio, a certi valori di temperatura e di pressione, costituito da **C specie chimiche indipendenti** distribuite in **f fasi**

## Legge di Gibbs o regola delle fasi:

La varianza di un sistema costituito da  $C$  componenti indipendenti, comunque distribuiti fra  $f$  fasi e per il quale le uniche variabili fisiche siano temperatura e pressione, è data dalla differenza fra il numero di detti componenti indipendenti aumentato di 2 (T e P variabili) ed il numero delle fasi.

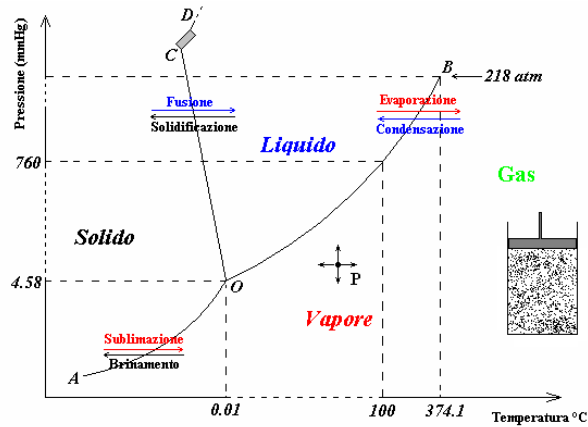
$$V = C + 2 - f$$

$C$  = n° di componenti indipendenti ovvero il n° dei componenti chimici del sistema meno le costanti di equilibrio e le relazioni stechiometriche indipendenti che legano le concentrazioni delle specie chimiche;

$2$  = Variabili termodinamiche P e T

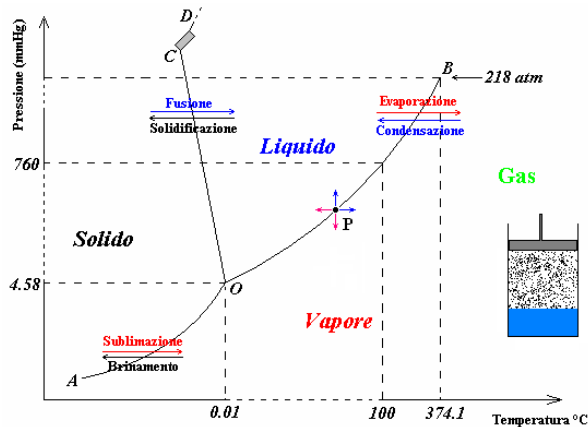
$f$  = n° delle fasi

## Analisi grafica della varianza e dei gradi di libertà del sistema



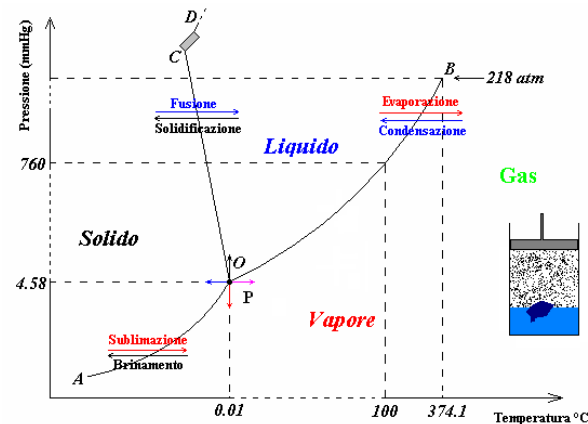
Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua è sottoforma di vapore è alla pressione P e alla temperatura T;

$V = C + 2 - f = (1 + 2 - 1) = 2$  (sistema bivariante) si possono entro valori limitati sia la pressione che la temperatura e il numero delle fasi rimangono costanti (sempre come vapore).



Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua liquida è in equilibrio con il vapore alla pressione P e alla temperatura T;

$V = C + 2 - f = (1 + 2 - 2) = 1$  (sistema monovariante) si può variare un solo parametro, l'altro varia di conseguenza in modo da mantenere il sistema bifasico.



Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua liquida è in equilibrio con il ghiaccio e il suo vapore alla pressione 4.58 torr e alla temperatura 0.01 °C;

$V = C + 2 - f = (1 + 2 - 3) = 0$  (sistema zerovariante) non si può variare alcun parametro, perché come si varia un qualsiasi parametro sparisce una fase perdendo la condizione di sistema trifasico.



# Calcolo dei componenti indipendenti di un equilibrio eterogeneo e calcolo della varianza in base alla legge di Gibbs

## Esempio 1:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla temperatura T in recipiente chiuso e inizialmente vuoto  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solido



*Il n° di componenti indipendenti si ottiene dal n° dei componenti chimici del sistema meno le costanti di equilibrio e le relazioni stechiometriche indipendenti che legano le concentrazioni delle specie chimiche*

specie chimiche:	3	$\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{HCl}$
relazioni di equilibrio:	1	$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}$
relazioni stechiometriche	1	$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$

**componenti indipendenti**    **1**    (= 3 - (1 + 1)) il componente indipendente è  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$

$$V = C + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1 \quad \text{Sistema monovariante}$$

Si può variare uno solo dei parametri intensivi P, T o  $C_i$ , gli altri due, perché rimangano costanti il numero delle fasi (2), varieranno di conseguenza

**Esempio 2:**

due quantità scelte a caso di  $\text{NH}_3$  e di  $\text{HCl}$  vengono poste in un recipiente chiuso di adatto volume e inizialmente vuoto, alla stessa temperatura  $T$  del caso precedente



*Il  $n^\circ$  di componenti indipendenti si ottiene dal  $n^\circ$  dei componenti chimici del sistema meno le costanti di equilibrio e le relazioni stechiometriche indipendenti che legano le concentrazioni delle specie chimiche*

specie chimiche: 3  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ,  $\text{NH}_3$  ,  $\text{HCl}$

relazioni di equilibrio: 1  $K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$

relazioni stechiometriche 0

**componenti indipendenti** 2 ( $= 3 - (1 + 0)$ ) i componenti indipendenti sono:  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$

$$V = C + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2 \quad \text{Sistema bivariante}$$

Si possono variare 2 dei parametri intensivi  $P$ ,  $T$  o  $C_i$ , gli altri due, perché rimangono costanti il numero delle fasi (2), varieranno di conseguenza

### Esempio 3:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla temperatura T in recipiente chiuso e inizialmente vuoto  $\text{CaCO}_3$  solido

Inizialmente si ha solo  $\text{CaCO}_{3(s)}$  per decomposizione si formano il  $\text{CaO}_{(s)}$  e il  $\text{CO}_{2(g)}$



Componenti chimici      3       $\text{CaCO}_3$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{CO}_2$

Relazioni di equilibrio      1       $K_P = P_{\text{CO}_2}$

Relazioni stechiometriche      0

**Componenti indipendenti**       $3 - (1 + 0) = 2$       uno dei due componenti solidi e il componente gassoso

**Variabili termodinamiche**      2 ( P e T )

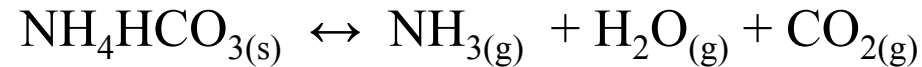
**n° delle fasi**      3 ( due solide e una gassosa )

$$V = C + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1 \quad \text{Sistema monovariante}$$

### Esempio 4:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla temperatura T in recipiente chiuso e inizialmente vuoto  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ .

l'  $\text{NH}_3(\text{g})$ , l'  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  e la  $\text{CO}_2(\text{g})$  si formano per decomposizione secondo la seguente reazione:



Componenti chimici            4         $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$

Relazioni di equilibrio        1         $K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}$

Relazioni stechiometriche    2         $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{O}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2]$

**Componenti indipendenti**    4 - (1 + 2) = 1    il componente indipendente è  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$

**Variabili termodinamiche**    2 ( P e T )

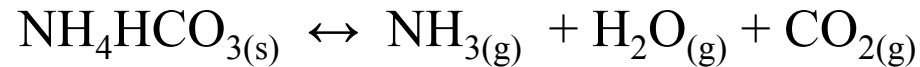
**n° delle fasi**                2 ( una solida e una gassosa)

$$V = C + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1 \quad \textit{Sistema monovariante}$$

### Esempio 4a:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla stessa temperatura  $T$  dell'esempio precedente, in recipiente chiuso e inizialmente vuoto  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  e  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

L'  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  e la  $\text{CO}_2(\text{g})$  si formano per decomposizione secondo la seguente reazione:



Componenti chimici            4         $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ,  $\text{NH}_3$  ,  $\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{CO}_2$

Relazioni di equilibrio        1         $K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}$

Relazioni stechiometriche    1         $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2]$

**Componenti indipendenti**     $4 - (1 + 1) = 2$     i componenti indipendenti sono:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  e  $\text{NH}_3(\text{g})$

**Variabili termodinamiche**    2 ( P e T )

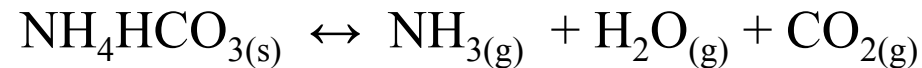
**n° delle fasi**                2 ( una solida e una gassosa)

$$V = C + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2 \quad \text{Sistema bivalente}$$

### Esempio 4b:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla stessa temperatura  $T$  dell'esempio precedente, in recipiente chiuso e inizialmente vuoto  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  in quantità non specificate.

La  $\text{CO}_2(\text{g})$  si forma per decomposizione secondo la seguente reazione:



Componenti chimici            4         $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$

Relazioni di equilibrio        1         $K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}$

Relazioni stechiometriche    0

**Componenti indipendenti**     $4 - (1 + 0) = 3$     i componenti indipendenti sono:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

**Variabili termodinamiche**    2 ( P e T )

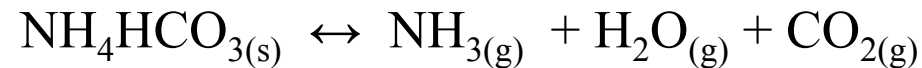
**n° delle fasi**                2 ( una solida e una gassosa)

$$V = C + 2 - f = 3 + 2 - 2 = 3 \quad \textit{Sistema trivariante}$$

### Esempio 4c:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla stessa temperatura  $T$  dell'esempio precedente, in recipiente chiuso e inizialmente vuoto  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  e,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  e  $\text{CO}_2(\text{g})$  in quantità non specificate.

Si raggiunge il seguente equilibrio:



Componenti chimici            4         $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$

Relazioni di equilibrio        1         $K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}$

Relazioni stechiometriche    0

**Componenti indipendenti**     $4 - (1 + 0) = 3$     i componenti indipendenti sono:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

**Variabili termodinamiche**    2 ( P e T )

**n° delle fasi**                2 ( una solida e una gassosa)

$$V = C + 2 - f = 3 + 2 - 2 = 3 \quad \textit{Sistema trivariante}$$