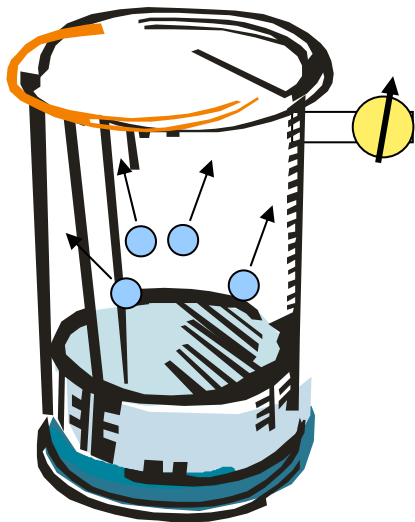


I sistemi a un componente

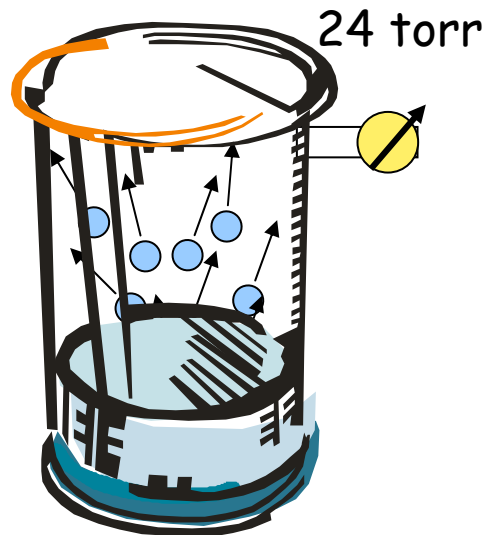
Gli equilibri tra le fasi

$$P = f(T)$$

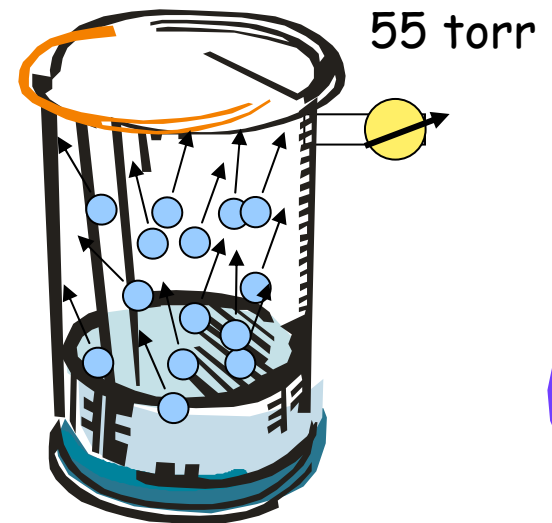
all'inizio



equilibrio a 25°C

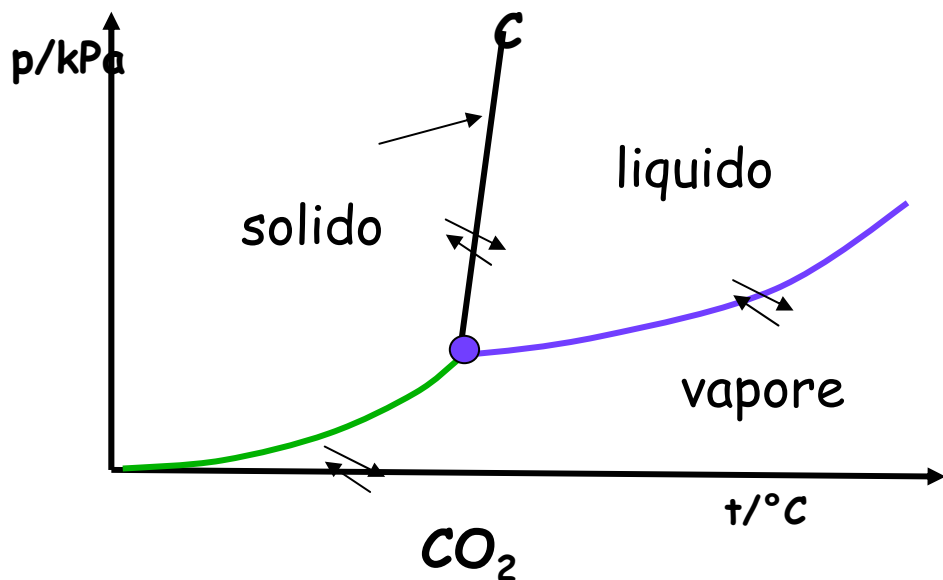


equilibrio a 40°C



I liquidi vaporizzano in un recipiente chiuso, fino a quando le due fasi liquida e vapore si equilibrano ad un valore della pressione che dipende dalla temperatura

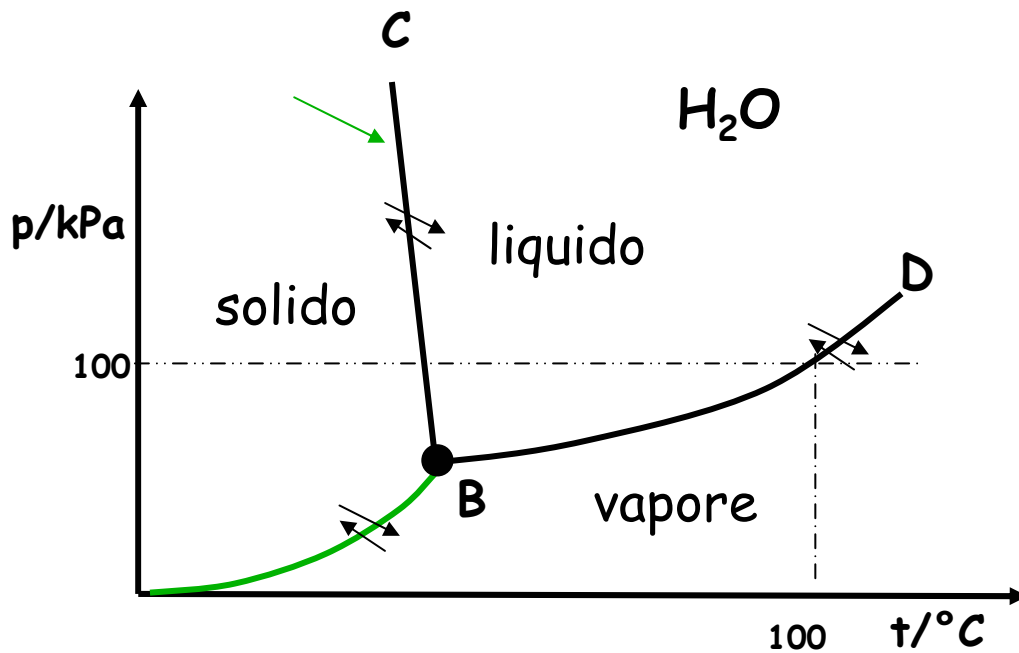
Sistemi ad un componente



Gli equilibri solido - vapore,
solido - liquido e liquido - vapore

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T\Delta V_t}$$

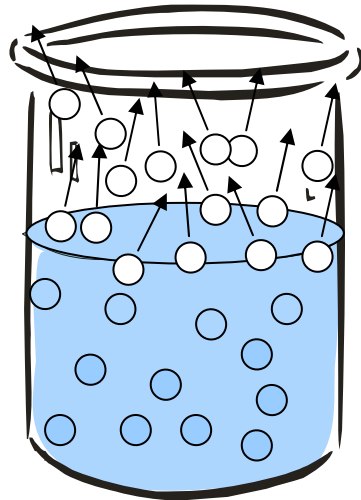
equazione di Clapeyron



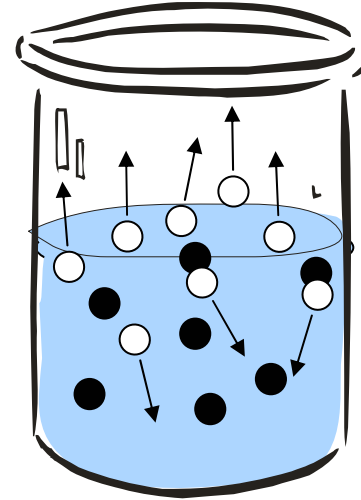
La presenza del soluto non volatile deprime la pressione di vapore saturo del solvente



- soluto
- solvente



solvente puro



soluzione

La presenza del soluto non volatile riduce il numero di particelle del solvente che sfuggono dalla superficie verso la fase vapore. La pvs si abbassa rispetto a quella del solvente puro.

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$x_A + x_B = 1$$

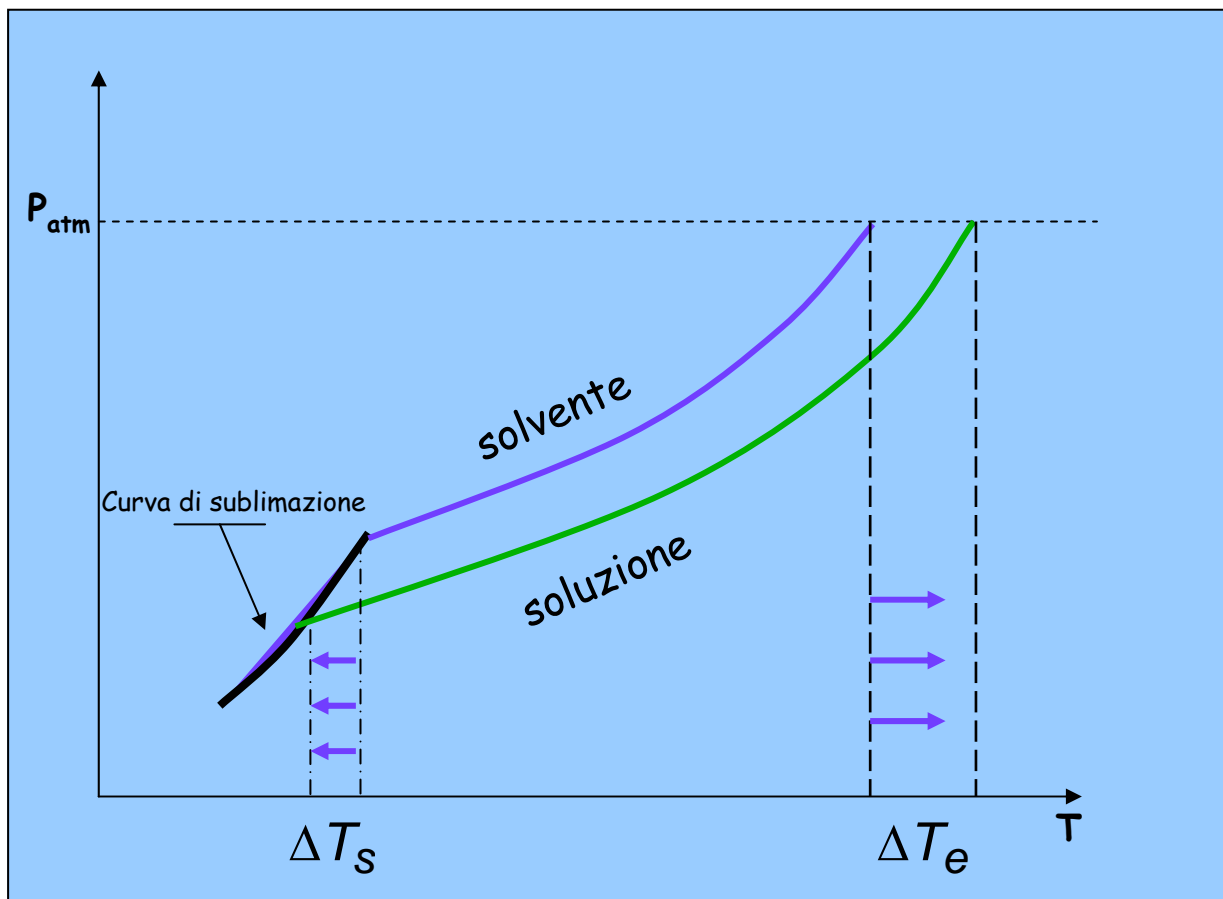
$$p_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*}$$

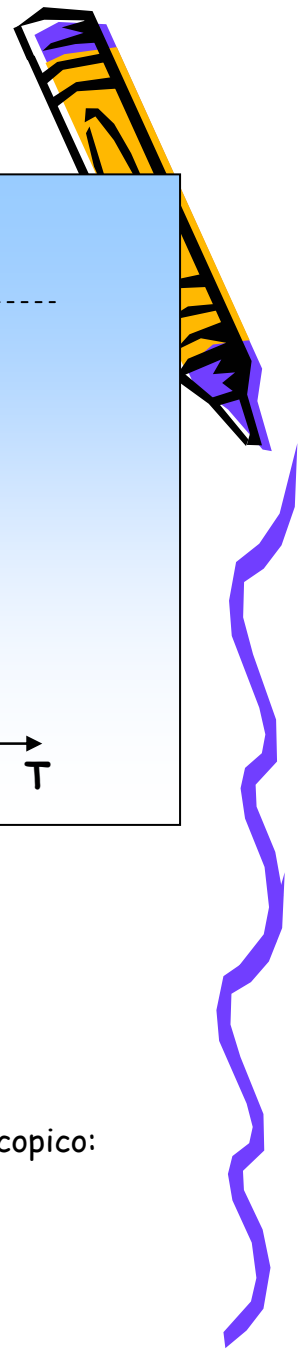
L'abbassamento relativo della pvs del solvente nella soluzione di un soluto non volatile è data dalla frazione molare del soluto



Ad una data temperatura la pvs della soluzione è sempre inferiore a quella del solvente. L'intersezione della curva di vaporizzazione del liquido con la curva di sublimazione si verifica a temperatura più bassa (abbassamento crioscopico), quella con la quota della pressione Ambiente si verifica a temperatura più alta (innalzamento ebullioscopico).



L'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico



La pendenza delle curve di equilibrio è data dall'equazione di Clapeyron - Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T\Delta V_t}$$

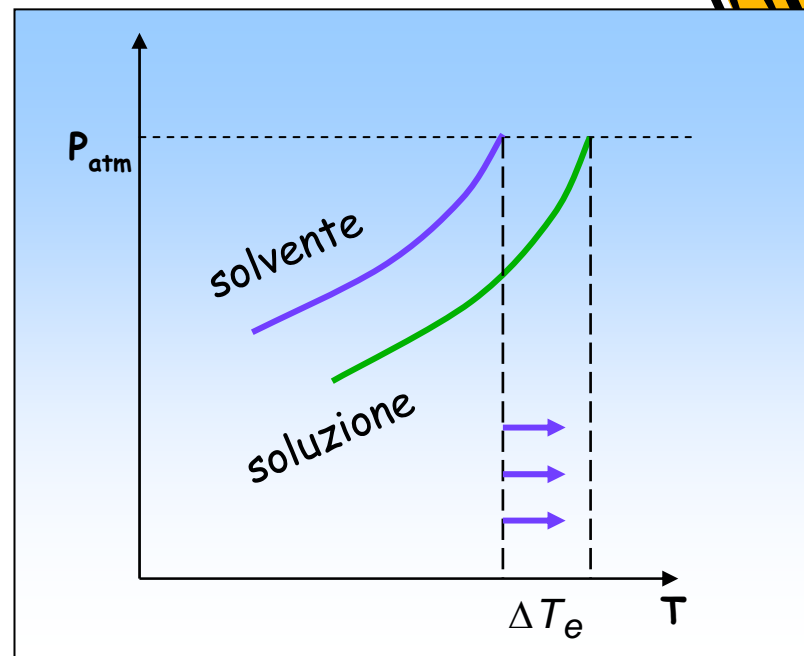
equazione di Clapeyron

Se l'innalzamento ebullioscopico non è molto rilevante (soluzione diluita) sarà $T_e \approx T_e$, le due curve di equilibrio del solvente e della soluzione si possono considerare rettilinee e parallele, e si può avere:

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_v = \frac{RT}{p^*}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{p^* - p}{\Delta T_e} = \frac{\Delta H_{ev} p^*}{RT_{eb}^2}$$

$$x_s = \frac{P^* - p}{p^*}$$
$$\Delta T_e \frac{\Delta H_{vap}}{RT_e^2} = x_s \rightarrow \Delta T_e = \frac{RT_e^2}{\Delta H_{vap}} x_s$$



Un ragionamento del tutto simile conduce all'espressione relativa all'abbassamento crioscopico:

$$\Delta T_c \frac{\Delta H_{fus}}{RT_c^2} = x_s \rightarrow \Delta T_c = \frac{RT_s^2}{\Delta H_{vap}} x_s$$



Costante ebullioscopica e costante crioscopica

In una soluzione diluita, si può porre:

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{solv}}} \approx \frac{n_s}{n_{\text{solv}}} = \frac{m}{1000} MM_{\text{solv}}$$
$$k_e = \frac{RT_e^2 MM_{\text{solv}}}{1000 \Delta H_e} \rightarrow k_c = \frac{RT_c^2 MM_{\text{solv}}}{1000 \Delta H_f}$$

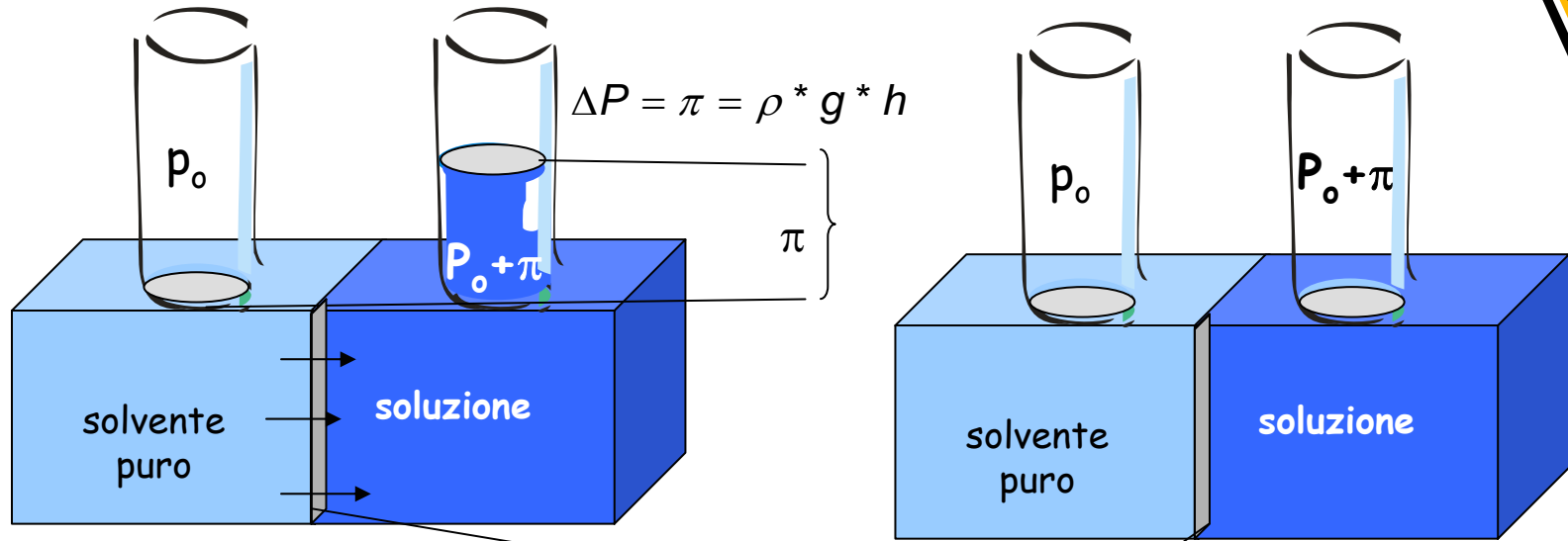
Le misure crioscopiche (o ebullioscopiche) rivelano se le particelle di un soluto si siano associate o dissociate in soluzione, poiché le variazioni misurate (che dipendono dal numero effettivo delle particelle presenti) possono differire da quelle prevedibili in base alla formula teorica:

$$\Delta T_c = i * k_c m$$

$$\Delta T_e = i * k_e m$$



Osmosi



La pressione idrostatica che occorre applicare alla soluzione per mantenere l'equilibrio con il solvente puro attraverso la membrana semipermeabile prende il nome di **pressione osmotica** (simbolo π).

membrana semipermeabile
ossia permeabile solo al solvente

L'uguaglianza del potenziale chimico (funzione di Gibbs molare parziale) nei due compartimenti ci permette di trattare il fenomeno in termini quantitativi:

$$\pi * V = n_s RT$$

$$\pi = i * cRT$$



Come reagisce l'equilibrio chimico alle variazioni di temperatura



Nota la costante di equilibrio ad una certa temperatura è possibile determinare la costante di equilibrio ad una temperatura diversa.

$$-\frac{\Delta G_r^0}{RT} = \ln K$$

$$\frac{d(\Delta G_r^0 / T)}{dT} = -\frac{\Delta H_r^0}{T^2}$$

equazione di Gibbs - helmholtz

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad \text{Equazione di van't Hoff}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d \ln K}{dT} < 0 \text{ - per le reazioni esotermiche } \Delta H_r^0 < 0 \\ \frac{d \ln K}{dT} > 0 \text{ - per le reazioni endotermiche } \Delta H_r^0 > 0 \end{array} \right.$$

- Per le reazioni esotermiche l'equilibrio si sposta verso i reagenti all'innalzamento della temperatura, mentre
- per le reazioni endotermiche, all'aumentare della temperatura, la reazione si sposta verso i prodotti

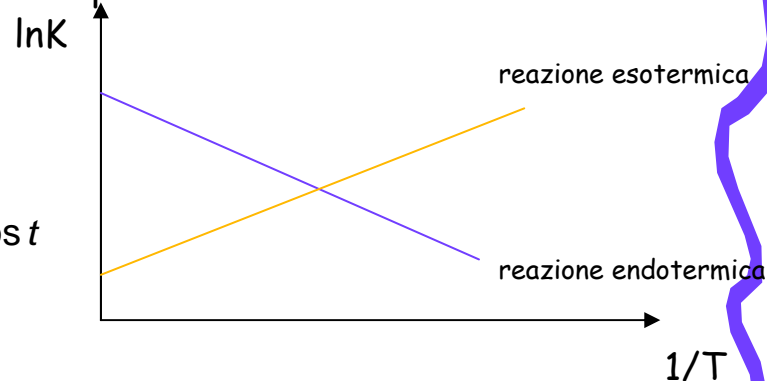
Integrando l'equazione si ha:

$$\int d \ln K = \int \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} dT$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \frac{1}{T} + \text{cost}$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Come reagisce l'equilibrio chimico alle variazioni di pressione

La costante di equilibrio K è dipendente da ΔG° e ΔG° è funzione della temperatura e delle specie reagenti e prodotti. Variando la pressione alla quale si compie l'esperienza ΔG° non varia e di conseguenza la K è indipendente dalla pressione

$$\left(\frac{\delta K}{\delta p}\right)_T = 0$$

Questo non implica che non cambiano le quantità delle singole specie all'equilibrio ma semplicemente che non varia la costante di equilibrio.

- Equilibri gassosi - principio di Le Chatelier

Come reagisce l'equilibrio chimico alla presenza di un catalizzatore

Il catalizzatore fa variare la velocità di reazione e non influisce sulla posizione di equilibrio. Il pregio del catalizzatore consiste nella tendenza ad accelerare le reazioni, senza influenzare in alcun modo la posizione dell'equilibrio.

