

# equilibri eterogenei

Un sistema eterogeneo è in equilibrio quando in ogni sua parte è stato raggiunto l'equilibrio:

- (a) *termico* (temperatura uguale dappertutto);
- (b) *meccanico* (pressione uniformemente distribuita);
- (c) *chimico* per tutte le reazioni che avvengono nel sistema.

le velocità di molte reazioni, con sostanze **solide**, sono molto lente  
→ richiedono molto tempo per raggiungere l'equilibrio

In genere un sistema eterogeneo è caratterizzato dalle variabili (di stato) *temperatura, pressione e concentrazione* di ciascun componente in ciascuna fase. **VARIABILI NON INDIPENDENTI TRA LORO**

$$P \cdot V = nRT \quad \text{legge dei gas}$$

Il numero di variabili necessarie per definire univocamente lo stato del sistema viene detto *varianza* o *grado di varianza* del sistema ( $v$ )

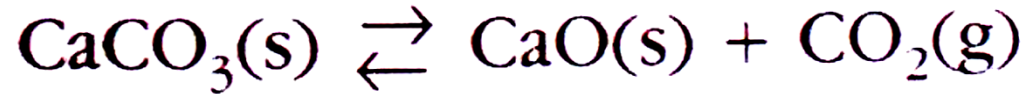
**Regola di Gibbs (o delle fasi)** mette in relazione il *grado di varianza* con il numero delle fasi  $f$  che possono essere in equilibrio

$$v = n - f + 2$$

Dove  $n$  è il numero di componenti indipendenti del sistema.

$n$  rappresenta quindi il *numero* delle specie chimiche presenti diminuito del numero di relazioni stechiometriche tra le concentrazioni delle stesse

Esempio



$$v = n - f + 2$$

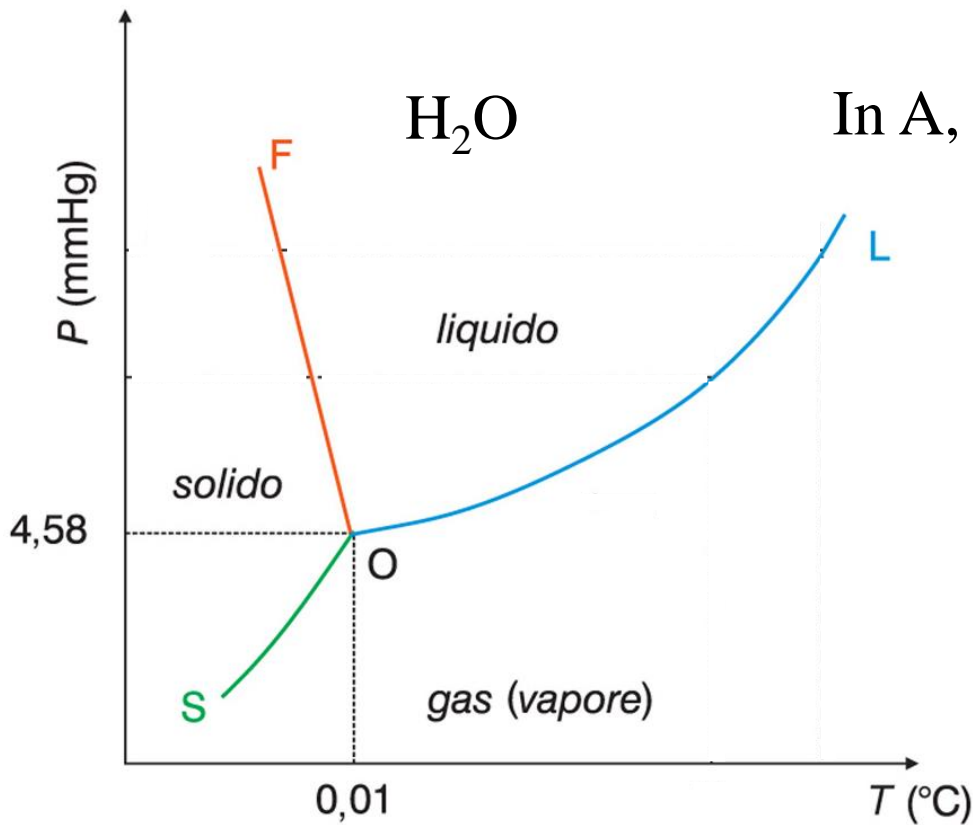
$$f = 2(\text{solide}) + 1(\text{gas}) = 3$$

$n$  = numero di componenti indipendenti del sistema.

$$n = 1_{(\text{CaCO}_3)} + 1_{(\text{CaO})} + 1_{(\text{CO}_2)} - 1_{(\text{CaCO}_3=\text{CaO}+\text{CO}_2)} = 3 - 1 = 2$$

$$v = 2 - 3 + 2 = 1$$

In questo caso, se la reazione avviene in un recipiente chiuso di volume  $V$ , le variabili sono due ( $T$  e  $P$ ), ma solo una è indipendente.



In A, è presente solo vapore acqueo.

$$f = 1_{(\text{vap})}$$

$$n = 1_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$v = n - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

il sistema è *bivariante* perché si possono variare a piacere P e T senza alterare il l'equilibrio (solo vapore)

In B<sub>1</sub> la fase liquida è in equilibrio con la fase vapore.

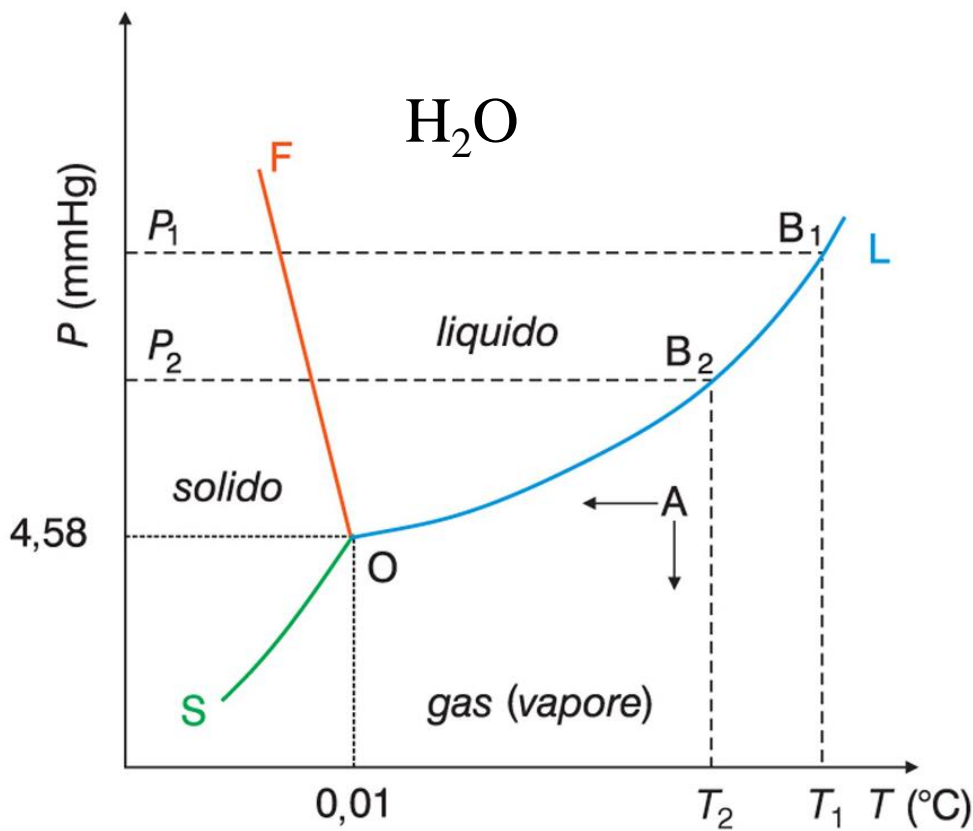
$$f = 1_{(\text{liq})} + 1_{(\text{vap})} = 2$$

$$n = 1_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$v = n - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Sistema *monovariante*: si può variare a piacere solo una variabile senza alterare il l'equilibrio preesistente liquido-vapore.

Es. se faccio variare la P da P<sub>1</sub> a P<sub>2</sub> la temperatura deve cambiare da T<sub>1</sub> a T<sub>2</sub>



Quindi le curve OL, OF e OS in cui è presente un equilibrio tra due fasi (*bifasiche*) il sistema è *monovariante*

Nel punto triplo O si ha equilibrio tra fase solida, liquida e vapore.

$$f = 1_{(s)} + 1_{(liq)} + 1_{(vap)} = 3$$

$$n = 1_{(H_2O)}$$

$$v = n - f + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

Sistema *zerovariante*: non si può variare alcuna variabile senza alterare il l'equilibrio preesistente (solido-liquido; solido-vapore; liquido-vapore).

# Sistemi ad un Componente

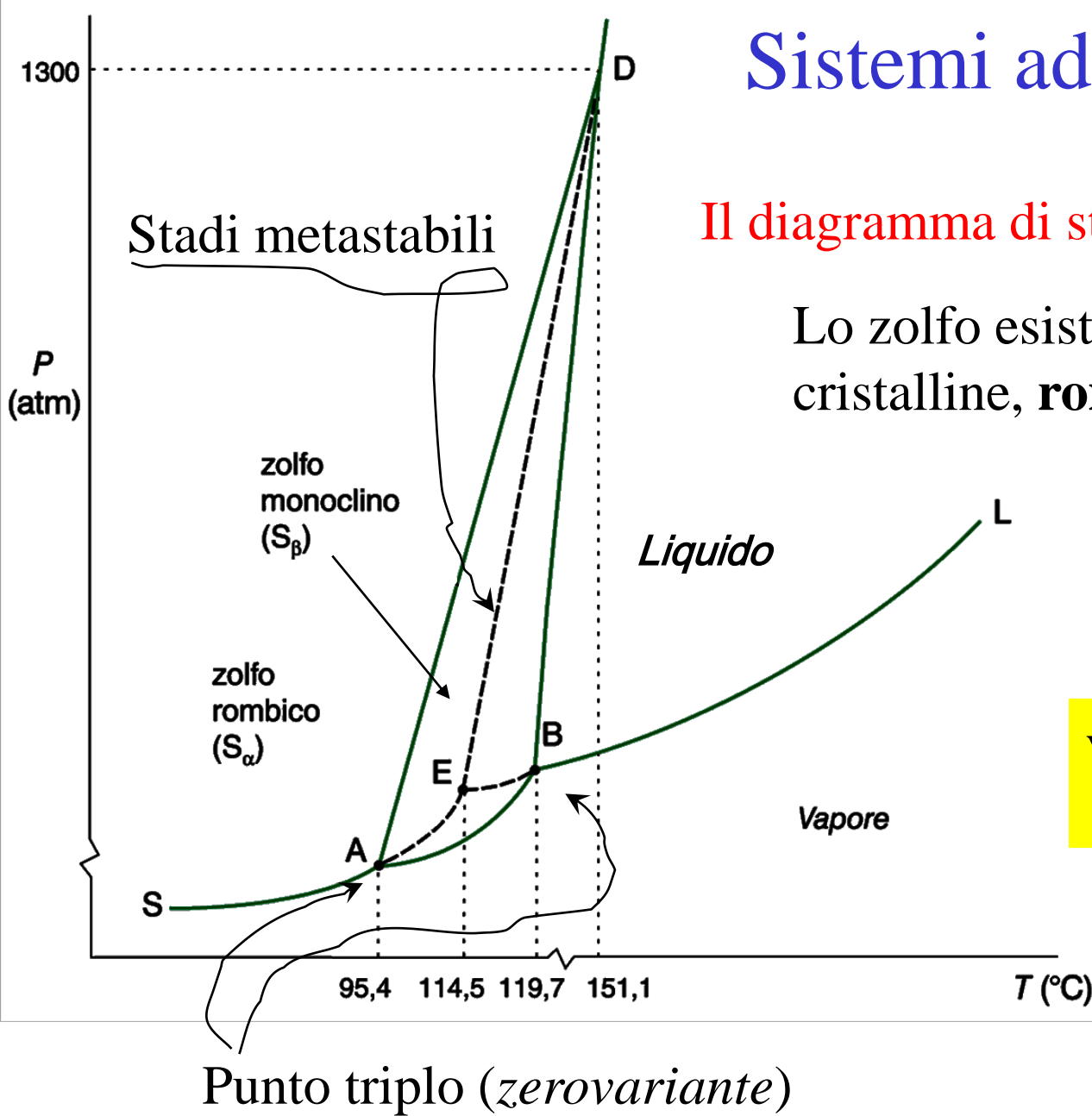
Il diagramma di stato  $P = P(T)$  dello zolfo

Lo zolfo esiste in due forme cristalline, **rombica e monoclina**,

Può avere quattro fasi: due solide, una liquida e una gassosa

$$v = n - f + 2 = 1 - f + 2 = 3 - f$$

numero massimo di fasi in equilibrio è 3 (punto triplo) quando  $v = 0$  (sistema invariante),



Punto triplo (*zerovariante*)

# Sistemi a due componenti.

## Miscela binarie liquide.

In un sistema a due ( $n = 2$ ) componenti indipendenti, il grado di *varianza* è dato da

$$v = 2 - f + 2 = 4 - f$$

In questi sistemi le variabili sono T, P e la  $x$  (concentrazione o frazione molare di uno dei componenti)

Per evitare diagrammi 3D si usano diagrammi 2D a  $P = \text{cost.}$  (1 atm)

Fissando una variabile la **regola delle fasi** diventa:  $v = n - f + 1 = 3 - f$

Così la varianza è due quando è presente una sola fase, uno per due fasi e zero quando ne sono presenti tre

consideriamo gli equilibri liquido-vapore in sistemi a due componenti

I due liquidi possono essere:

- (a) immiscibili;
- (b) miscibili;
- (c) parzialmente miscibili.

*(a) Sistemi a due liquidi immiscibili;*

i due liquidi costituiscono due strati separati con il liquido a maggiore densità nello strato inferiore

L'acqua è immiscibile con il mercurio, con idrocarburi, con solventi organici (benzene, solfuro di carbonio, tetracloruro di carbonio, cloroformio), con gli eteri, con gli oli.



Quando i due liquidi (A e B) sono in equilibrio con il vapore,  
**sono presenti tre fasi, due liquide e una gassosa.**

$$v = 4 - f = 4 - 3 = 1 \quad (\text{il sistema è } \textit{monovariante})$$

Se lascio variare T, la P e la composizione sono imposte.

Tensione di vapore  $P = P_A^\circ + P_B^\circ$  Per questa miscela  
la  $T_{\text{ebollizione}} < [T_{\text{eb}}(\text{A}), T_{\text{eb}}(\text{B})]$

La composizione del vapore alla T è data da:

$$P_A^\circ \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \quad P_B^\circ \cdot V = n_B \cdot R \cdot T \quad \longrightarrow \quad \frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^\circ}{P_B^\circ}$$

$n_A/n_B$  dipende solo dalle tensioni di vapore, inoltre essendo

$$x_A = \frac{P_A^\circ}{P} \quad x_B = \frac{P_B^\circ}{P} \quad \text{il vapore è più ricco del componente più volatile}$$

**(b) Sistemi a due liquidi miscibili;**

Consideriamo due liquidi A e B miscibili allo stato liquido, in equilibrio con il vapore ( $f = 2$ )

$$v = 4 - f = 4 - 2 = 2$$

*bivariante* → due sole variabili indipendenti  
(tra: T, P e  $x_{\text{composizione}}$ )

viene usato diagramma bidimensionale,  $T = f(x_{\text{comp}})$  a  $P = \text{cost. (1 atm)}$

Così

$$v = 3 - f = 3 - 2 = 1, \text{ monovariante}$$

*le composizioni della fase liquida e di quella vapore in equilibrio, sono ben definite a ogni temperatura*

se A e B hanno comportamento ideale  
(legge di Raoult);

$$P_A = P_A^\circ \cdot x_A \quad \text{e} \quad P_B = P_B^\circ \cdot x_B$$

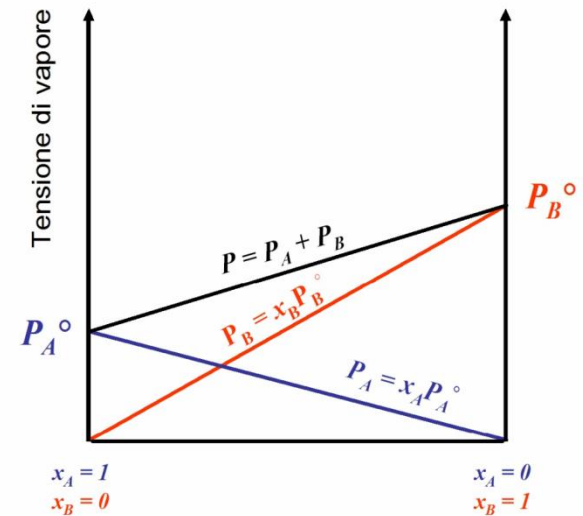
con  $x_A$  e  $x_B$  = frazioni molari fase liquida

nella fase gas

$$P_A = P \cdot y_A \quad \text{e} \quad P_B = P \cdot y_B$$

dove P = pressione totale

$y_A$  e  $y_B$  = frazioni molari fase gas.



$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A^\circ \cdot x_A}{P_B^\circ \cdot x_B} = \frac{P \cdot y_A}{P \cdot y_B} = \frac{y_A}{y_B} \quad \longrightarrow \quad \frac{P_A^\circ \cdot x_A}{P_B^\circ \cdot x_B} = \frac{y_A}{y_B}$$

$$\text{Se } P_A^\circ > P_B^\circ \quad \longrightarrow \quad x_A/x_B < y_A/y_B$$

Il vapore è più ricco del componente più volatile, A, rispetto al liquido

Le soluzioni presentano 3 diversi comportamenti:

(a) ideale (la legge di Raoult);

(b) con deviazioni negative (massimo nelle temperature di ebollizione);

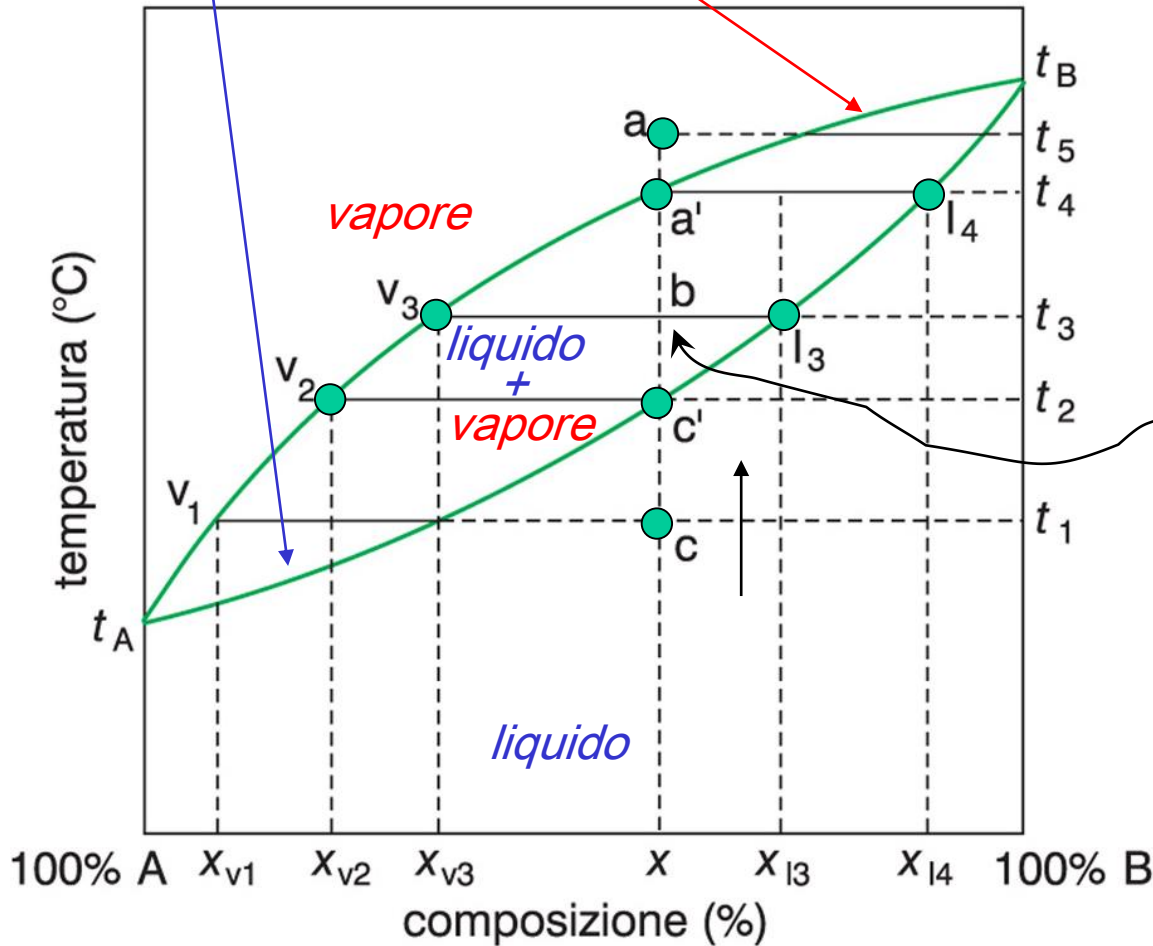
(c) con deviazioni positive (minimo nelle temperature di ebollizione ).

Il diagramma  $T = F(x_{\text{comp}})$  a  $P = \text{cost. (1 atm)}$  viene costruito determinando *sperimentalmente*, per ogni composizione  $x$ , la temperatura a cui inizia l'ebollizione e la composizione  $y$  del vapore ottenuto a tale temperatura.

Si riportano così due curve: quella inferiore che dà le temperature di ebollizione (*curva liquido*) e quella superiore che dà la composizione del vapore (*curva vapore*).

(curva liquido) (curva vapore).

(a) caso ideale



la regola della leva

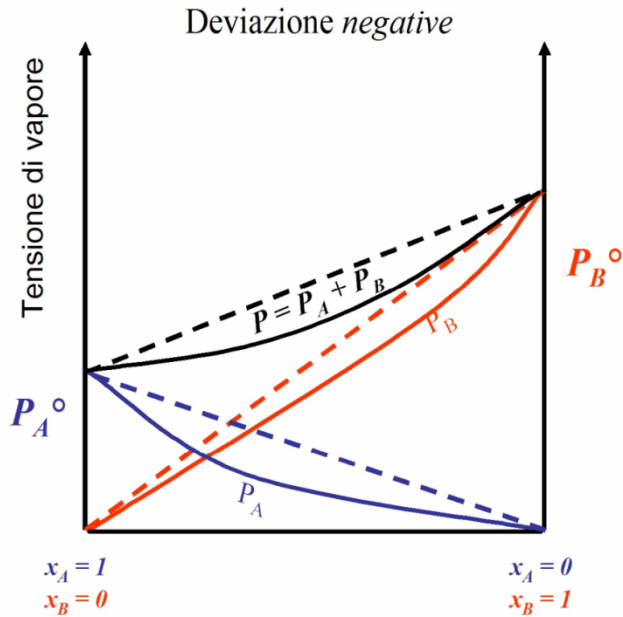
$$\frac{m_v}{m_l} = \frac{\overline{bl_3}}{\overline{bv_3}}$$

più b è vicino alla curva di una fase, maggiore è la massa di questa fase nella miscela

Se il vapore viene separato dalla miscela (ebollizione) viene eseguita la *distillazione frazionata*

Si ottiene A puro dal distillato e B puro come residuo

(b) soluzioni con deviazioni negative  
(massimo nelle temperature di ebollizione);

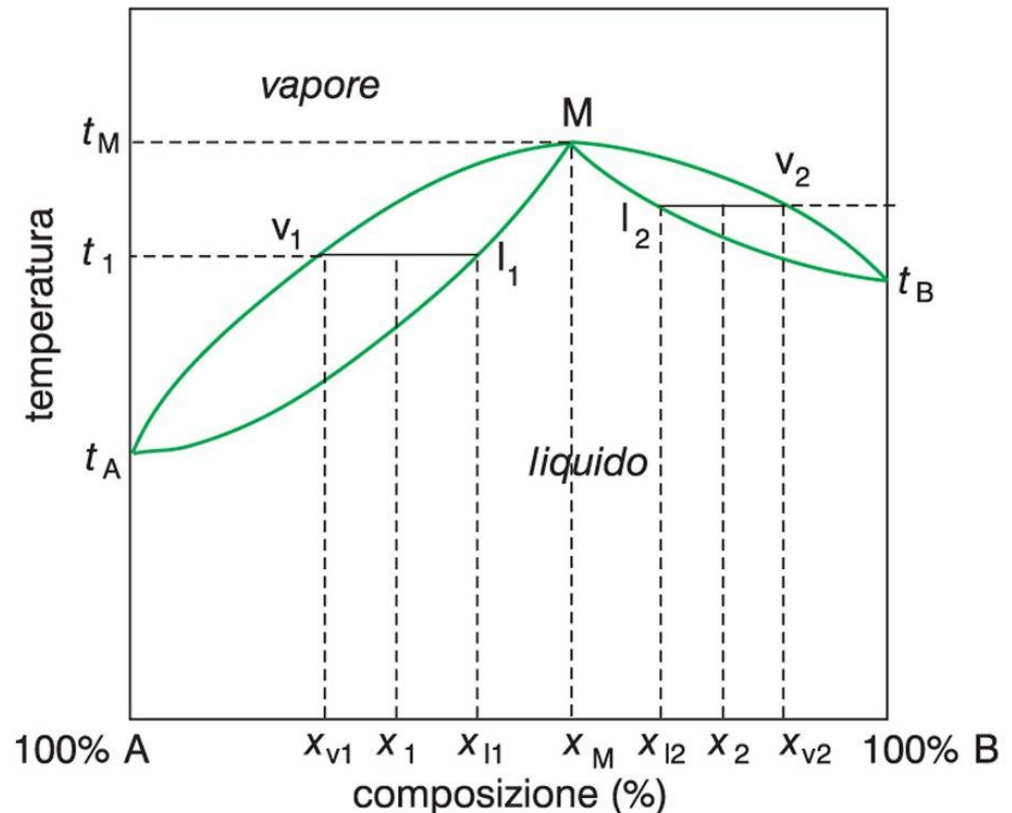


Interazione attrattive tra **A — B**  
*maggiori* delle interazioni attrattive  
tra **A — A** e tra **B — B**

$$E(A-B) \gg [E(A-A); E(B-B)]$$

Quasi tutte le soluzioni *acqua - acido*  
*(acido cloridrico, solfidrico, nitrico, etc.)*

La curva dei punti di ebollizione a pressione costante presenta un massimo M, a cui corrisponde una composizione  $x_M$  (azeotropica)



non è possibile separare per distillazione frazionata A da B

La distillazione frazionata porta :

- 1) Partendo dal lato sinistro ( $x_1$ ), ad ottenere A puro come *distillato* e la miscela *azeotropica* come **residuo**
- 2) Partendo dal lato destro ( $x_2$ ), ad ottenere B puro come *distillato* e la miscela *azeotropica* come **residuo**

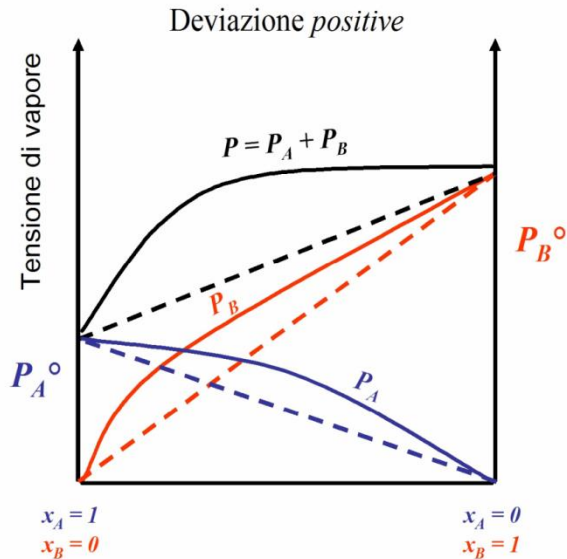
La miscela *azeotropica*

$\text{H}_2\text{O}/\text{HCl} \rightarrow T_{\text{eboll}} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$  con  $x = 20,4\%$  in HCl,.

$\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 \rightarrow T_{\text{eboll}} = 120,7 \text{ }^\circ\text{C}$  con  $x = 67\%$  in  $\text{HNO}_3$

non è possibile ottenere, per distillazione soluzioni più concentrate dell'*azeotropo*.

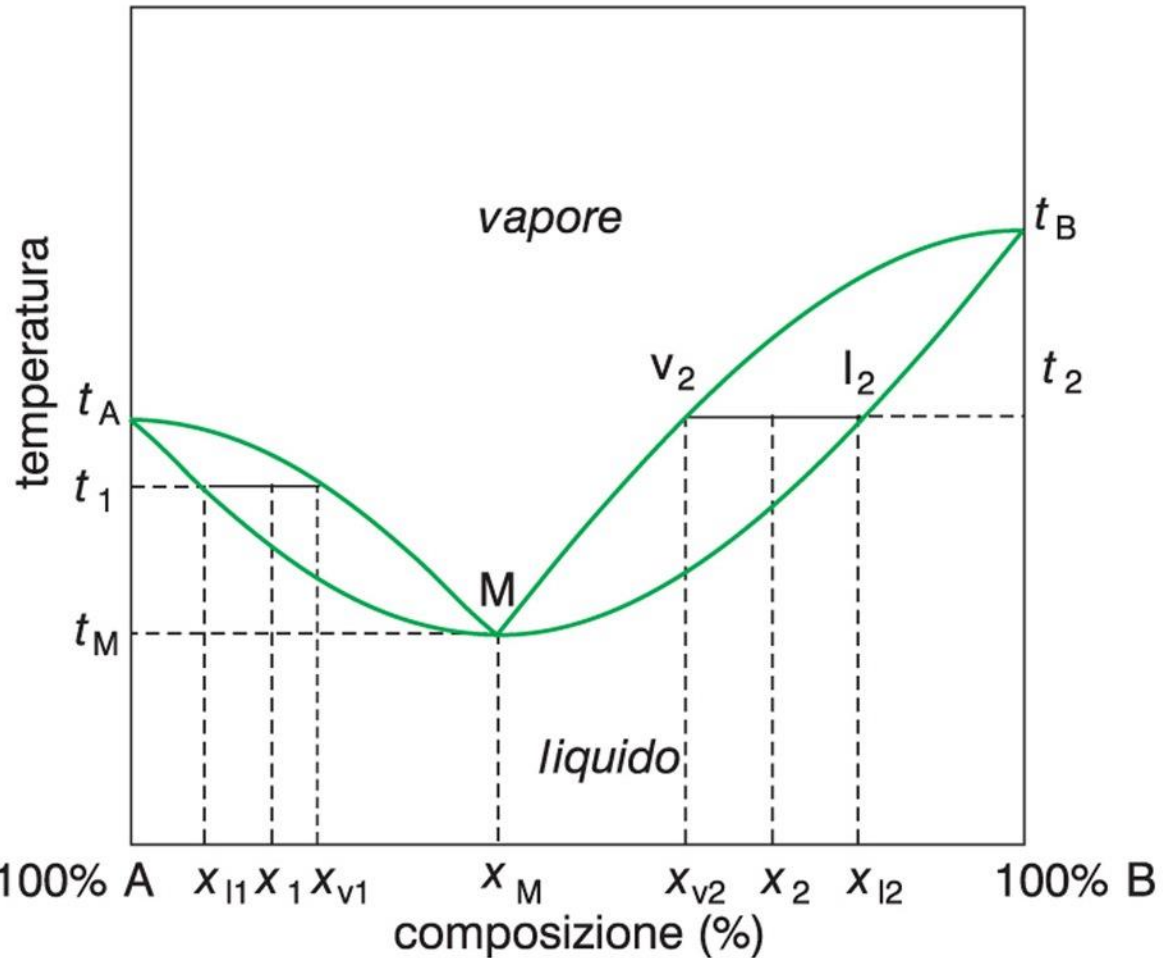
(c) soluzioni con deviazioni positive  
(minimo nelle temperature di ebollizione).



Interazione attrattive tra A — B  
*minore* delle interazioni attrattive  
tra A — A e tra B — B

$$E(A-B) \ll [E(A-A); E(B-B)]$$

*eptano - etere etilico* ; *acqua - alcol etil.*  
*acetone - etere etilico*





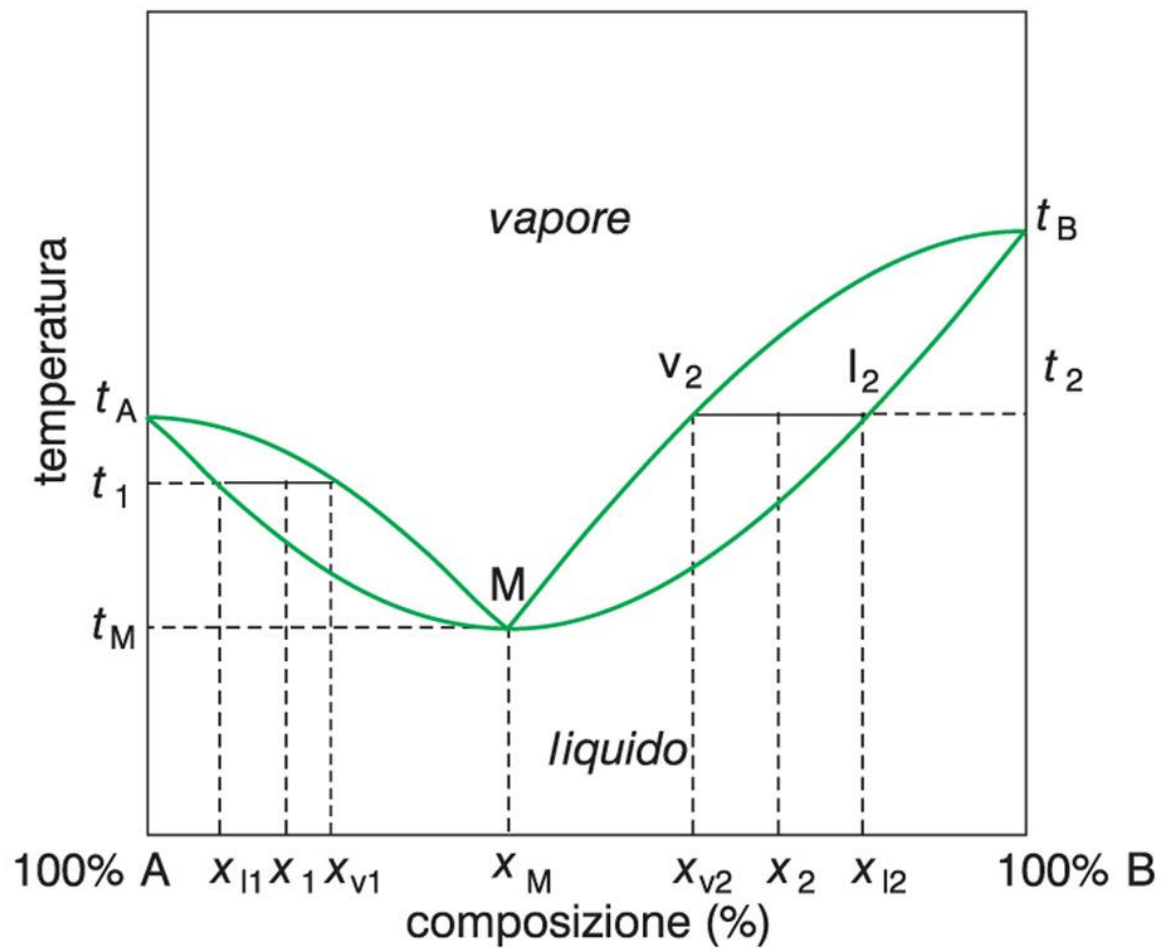
non è possibile separare per distillazione frazionata A da B

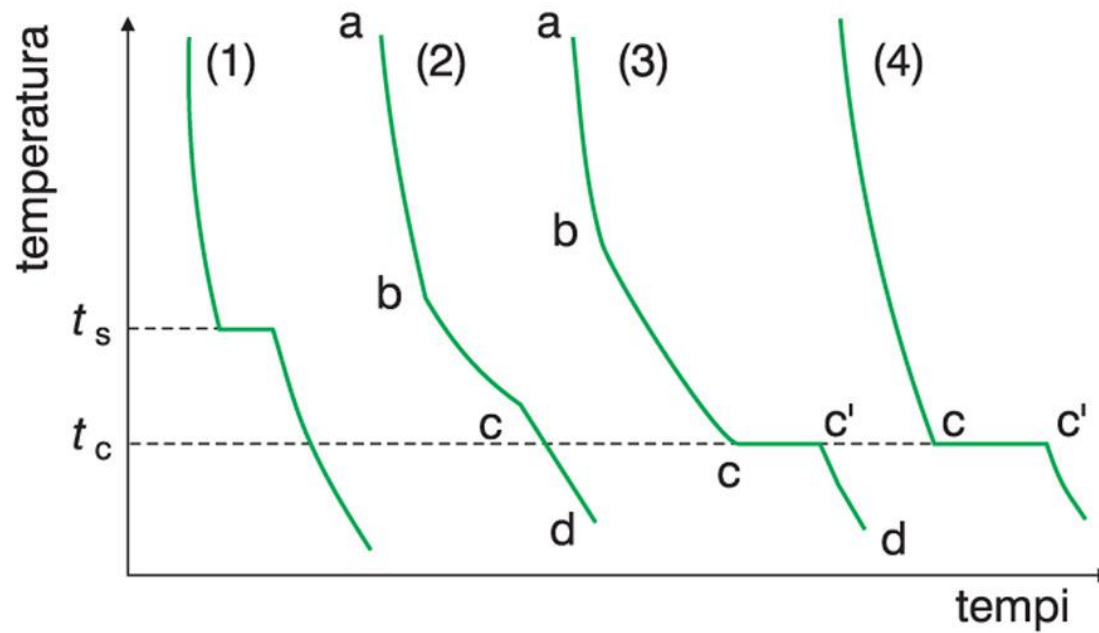
La distillazione frazionata porta :

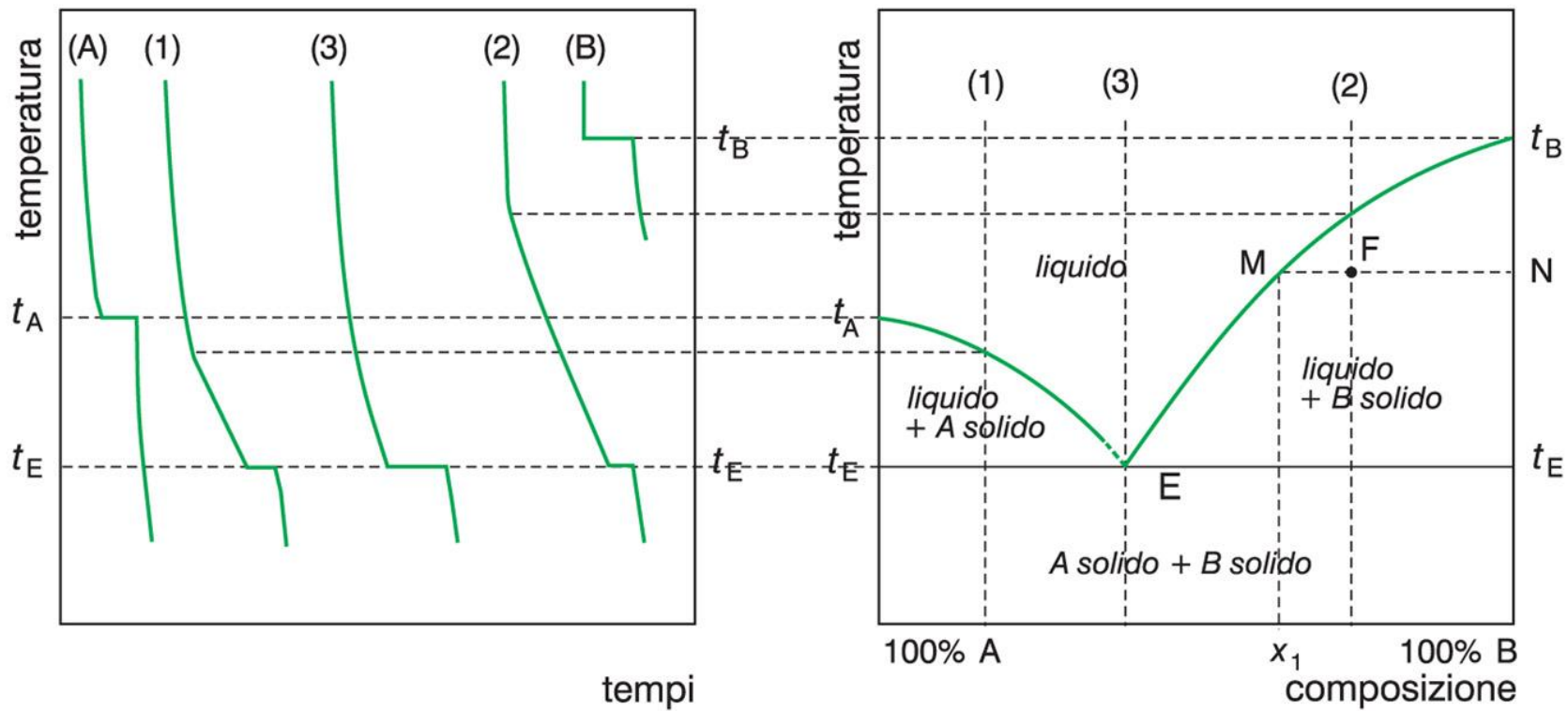
- 1) Partendo dal lato sinistro ( $x_1$ ), ad ottenere A puro come **residuo** e la miscela *azeotropica* come *distillato*
- 2) Partendo dal lato destro ( $x_2$ ), ad ottenere B puro come **residuo** e la miscela *azeotropica* come *distillato*

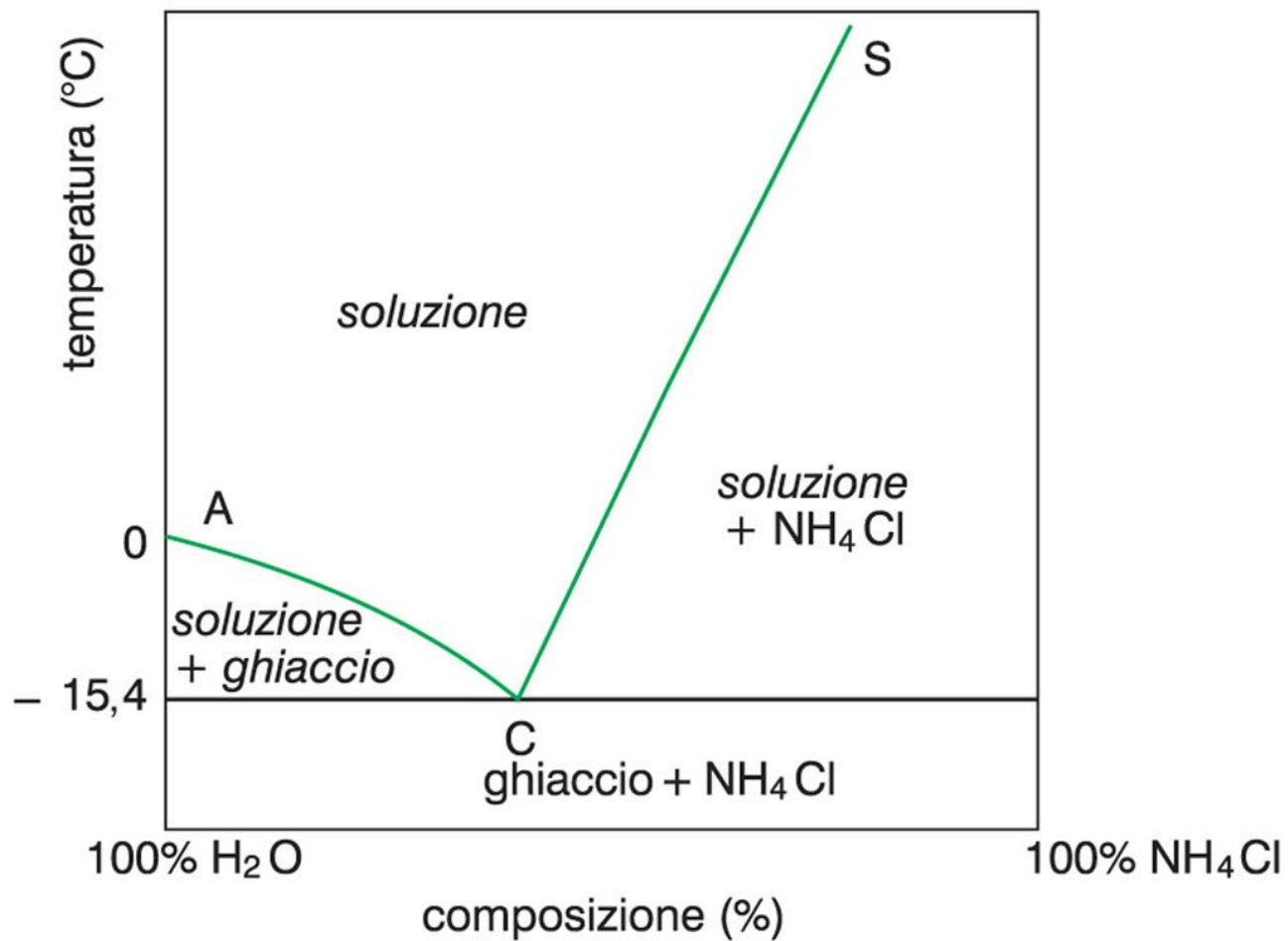
Si comportano in questo modo le miscele etanolo/benzene, metanolo/cloroformio, acetone/tetracloruro di carbonio, acqua/etanolo

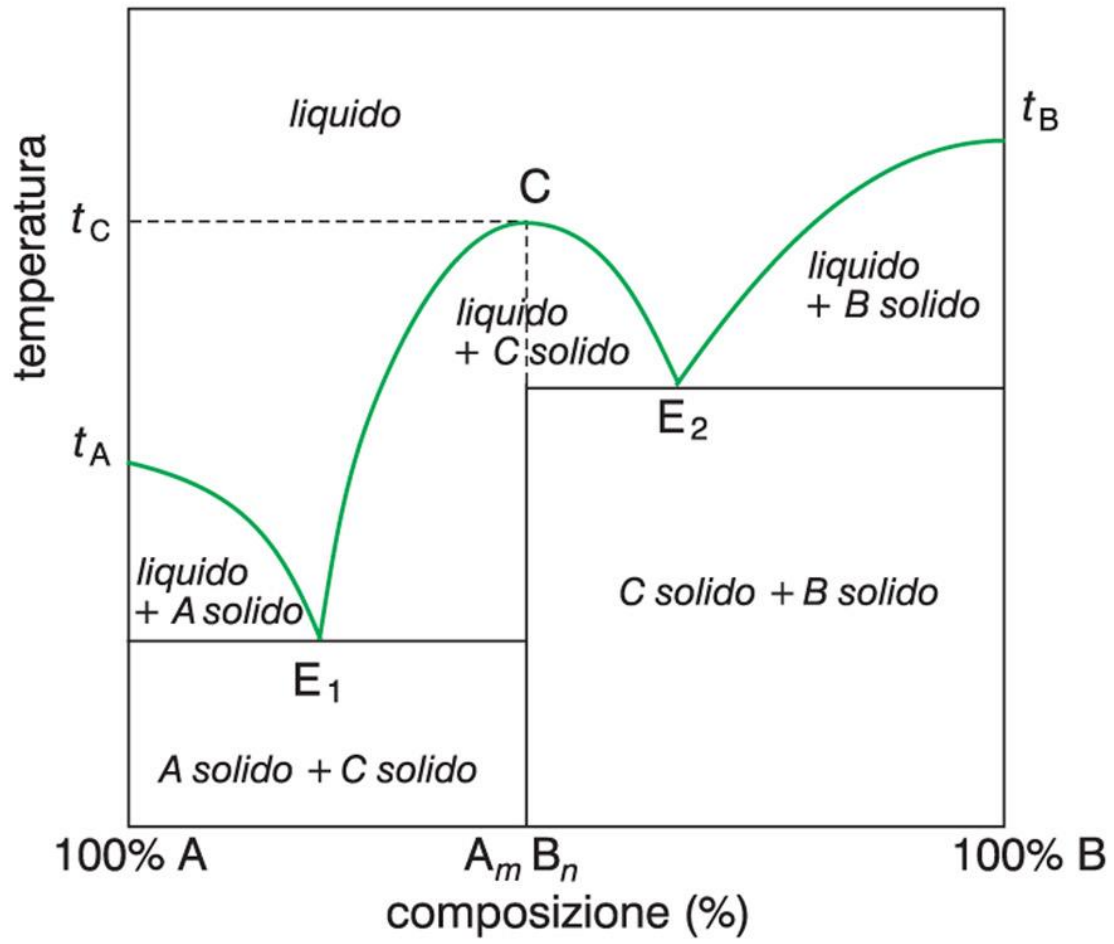


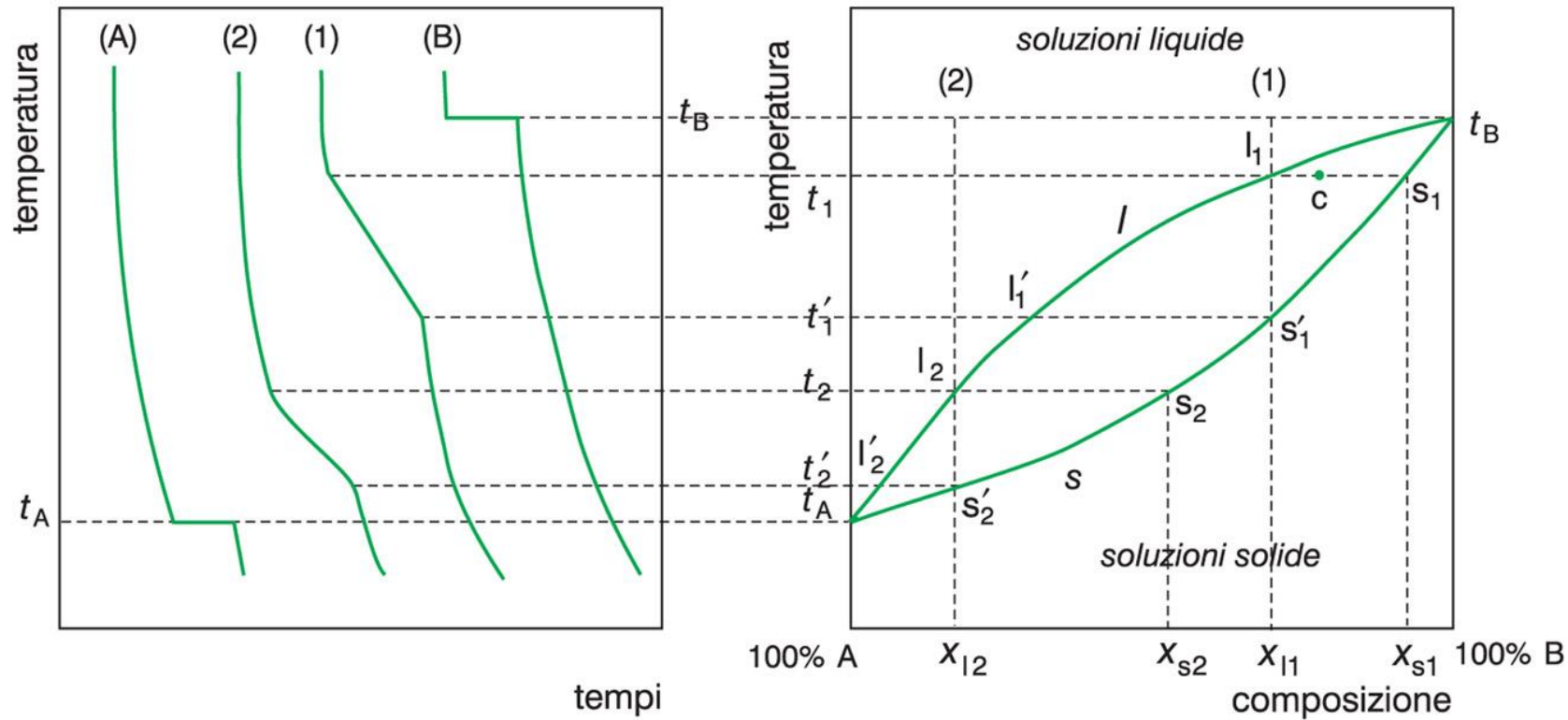




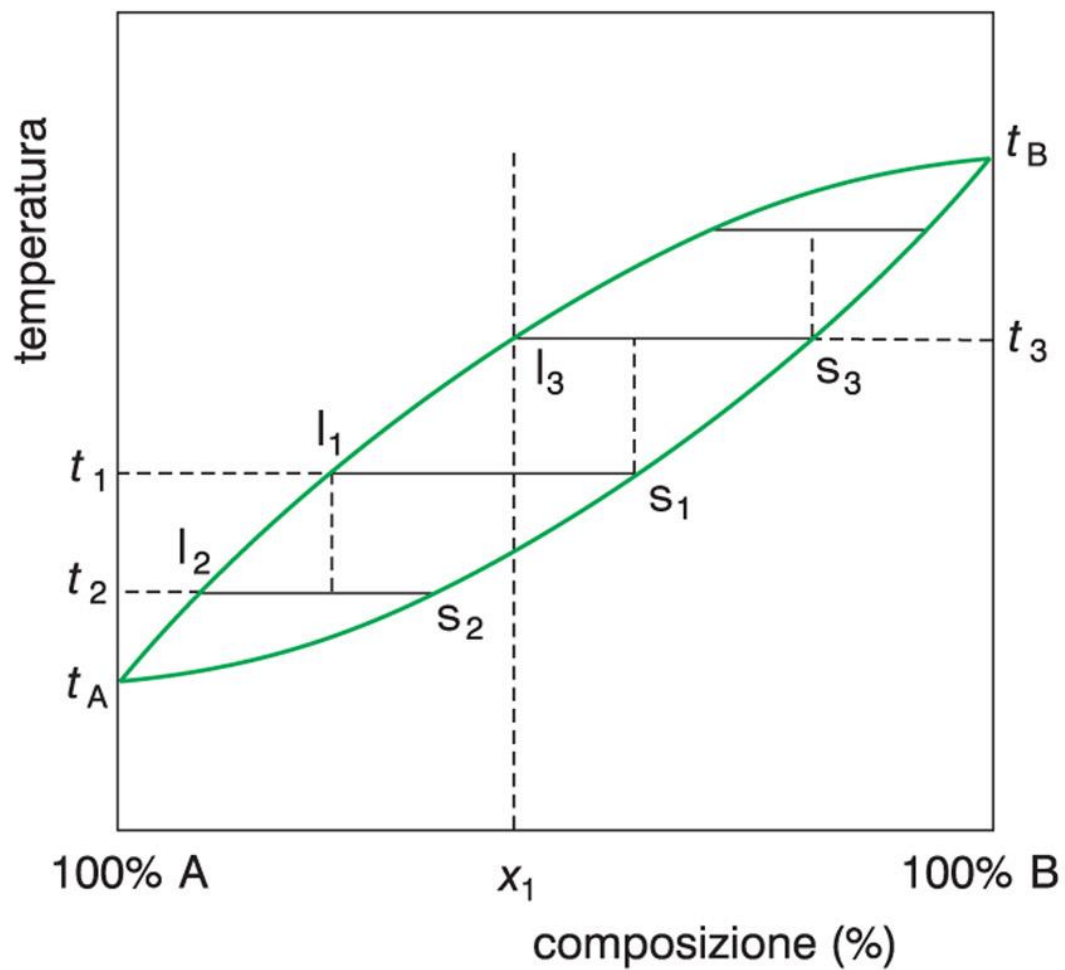












Miscela frigorifera	% di sale	% di ghiaccio	$t_E / ^\circ\text{C}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$	20	80	-15,4
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$	25	75	-21,3
$\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59	41	-57,4

**Tabella 11.1**

Esempi di alcune miscele frigorifere con la relativa temperatura eutettica.