

## Equilibri di fase di sostanze pure

L'esperienza di tutti i giorni ci mostra che le sostanze possono trovarsi in tre principali stati di aggregazione: solido, liquido, gas. Per certi valori di pressione e di temperatura osserviamo che una sostanza si trova in uno stato di aggregazione ben definito. Se vogliamo che questo stato cambi dobbiamo agire sulla pressione o sulla temperatura per provocare un passaggio di stato. Per esempio l'acqua è allo stato solido per temperature sotto lo zero, allo stato vapore sopra 100 °C e allo stato liquido nell'intervallo 0-100°C. Alle temperature indicate osserviamo la presenza contemporanea di due fasi. Cerchiamo adesso di utilizzare quanto imparato finora per capire quali grandezze termodinamiche sono utili per lo studio delle trasformazioni di fase di sostanze pure.

Definiamo **fase** una porzione di sostanza uniforme per composizione e stato di aggregazione.

Definiamo **transizione di fase** il passaggio spontaneo da una fase a un'altra.

È evidente che la stabilità delle fasi non dipende dalla quantità di sostanza, per cui conviene lavorare in funzione delle variabili intensive  $P, T$  piuttosto che  $n, V$ . Teniamo quindi pressione e temperatura costanti e cerchiamo un criterio per stabilire in quale fase si troverà la nostra sostanza, ovvero quale sarà la fase più stabile dal punto di vista termodinamico. Cercare un criterio di stabilità significa chiedersi in quale direzione avverrà un processo spontaneo, per cui è necessario partire dal secondo principio della termodinamica. In condizioni  $P, T = \text{cost}$  il secondo principio è convenientemente espresso tramite una disuguaglianza che coinvolge la variazione dell'energia libera di Gibbs del solo sistema; in un processo spontaneo deve accadere che

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

Questa equazione mostra che la condizione di equilibrio si realizza quando  $G$  raggiunge il valore minimo compatibile con le condizioni sperimentali imposte di  $P, T$  costanti. Se il sistema non è all'equilibrio avverrà un processo spontaneo durante il quale  $G$  diminuirà fino a raggiungere il suo minimo. Ricordiamo che  $G = H - TS$  per cui in una trasformazione a temperatura costante  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  e, nel caso in cui anche la pressione è tenuta costante dall'ambiente, il  $\Delta H$  rappresenta il calore scambiato con l'ambiente. Quindi l'entropia dell'ambiente entra comunque in gioco; il vantaggio della formulazione del secondo principio attraverso l'energia libera è che la variazione di entropia dell'ambiente viene espressa attraverso la variazione di quantità del sistema. Anche processi in cui l'entropia del sistema diminuisce, come la solidificazione, possono diventare spontanei se compensati da un adeguato aumento di entropia dell'ambiente.

### Criterio di equilibrio tra le fasi

Il criterio fondamentale per stabilire se una certa sostanza pura in determinate condizioni di  $P, T$  si trova nella fase solida, liquida o gassosa si basa sull'energia libera della sostanza nelle varie fasi. Supponiamo che un sistema si trovi nella sua fase liquida in certe condizioni  $P, T$ . Se l'energia libera di tale fase è la minima rispetto alle altre fasi, allora il sistema sarà in equilibrio e non avverrà alcun processo. Se invece l'energia libera minima compete per esempio alla fase solida, allora avverrà un processo spontaneo di solidificazione con formazione della fase solida.

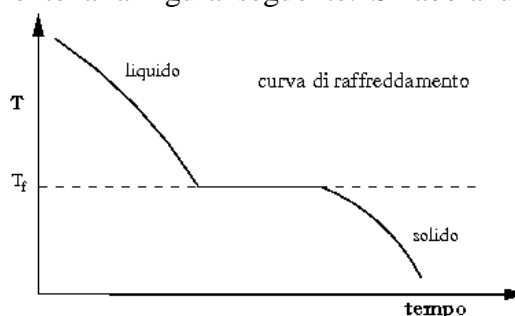
**Per ogni coppia  $P, T$ , la fase osservata sarà quella  
cui compete l'energia libera minore delle altre fasi**

Ad esempio se poniamo dell'acqua liquida a 1 atm di pressione e alla temperatura di -5 °C, si assisterà ad un processo di solidificazione con formazione di ghiaccio. Se adesso portiamo il ghiaccio a +10 °C questo fonde per dare luogo a acqua liquida. Nell'interpretazione termodinamica di tali fenomeni, significa che a -5 °C l'energia libera minima compete alla fase solida, mentre che a +10 °C l'energia libera minima compete alla fase liquida. Questo implica inevitabilmente che dovrà esistere una temperatura intermedia tra -5 °C e +10 °C per la quale l'energia libera molare del

liquido e del solido dovranno essere identici. Per questa temperatura (una volta definita la pressione) e solo per questa potremo osservare la presenza simultanea delle due fasi solida e liquida. E' ben noto che, alla pressione di 1 atm, questa temperatura è 0 °C.

La materia passa dalla fase con energia libera più alta a quella dove è più bassa, ovvero **nei processi spontanei la materia fluisce dove il l'energia libera è minore**. Il fatto che la stabilità delle fasi dipenda dalla coppia  $P,T$  è determinato dalla diversa dipendenza di  $G(s)$   $G(l)$   $G(g)$  da  $P$  e  $T$ , come verrà discusso più dettagliatamente nel seguito.

Supponiamo di fare un piccolo esperimento, con riferimento alla figura seguente. Si abbia un sistema composto di una sostanza allo stato liquido in certe condizioni  $P,T$ . Si supponga adesso di togliere calore gradualmente al sistema e si registra la temperatura al passare del tempo. Si osserva un raffreddamento del sistema (curva in alto) fino a che la  $T$  rimane stabile per un certo intervallo temporale, in cui si osserva una graduale solidificazione con contemporanea presenza di liquido e solido. Poiché tale transizione di fase è esotermica, il calore sviluppato compensa il calore sottratto al sistema e la temperatura rimane costante. Questa particolare  $T$  alla quale si osserva la compresenza di due fasi, viene detta temperatura di transizione (in questo caso di fusione). Una volta scomparso il liquido a vantaggio del solido, il sistema ricomincia a raffreddare. Se adesso iniziassimo a scaldare il sistema solido riottenremmo la stessa curva in senso inverso, osservando il processo di fusione esattamente alla stessa temperatura di prima. *La temperatura di transizione corrisponde alla situazione in cui l'energia libera delle due fasi è identica*. Se adesso conducessimo lo stesso esperimento a una diversa pressione, otterremmo lo stesso andamento di  $T$  nel tempo, ma la curva orizzontale sarebbe a una diversa altezza. Deduciamo quindi che *la temperatura di transizione dipende dalla pressione*.



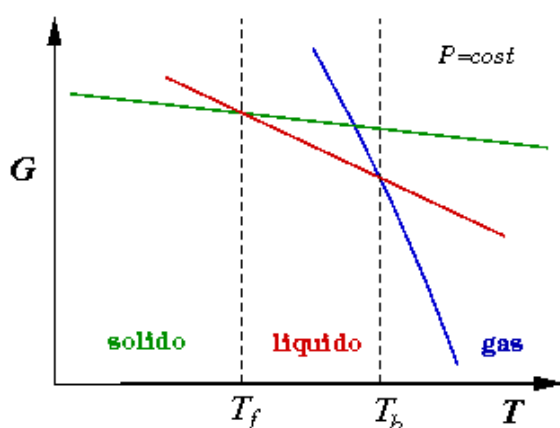
La simultanea presenza di due fasi a una ben definita temperatura (che non può essere decisa dall'operatore) ci permette di trarre una ulteriore conclusione:

**Per ogni sostanza ci saranno coppie  $P,T$  per le quali l'energia libera di due fasi è uguale; in queste condizioni si osserva la presenza contemporanea delle due fasi in qualsiasi proporzione.**

## Dipendenza della stabilità delle fasi dalla temperatura

La dipendenza del potenziale chimico di sostanze pure dalla temperatura è espressa dalla relazione

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$



che ci permette di tracciare un grafico approssimato  $G$  in funzione di  $T$ , a meno di una costante additiva. Poiché l'entropia è sempre positiva,  $G$  diminuisce sempre con  $T$ , ma la pendenza dipende dalla fase, nell'ordine  $\text{gas} > \text{liquidi} > \text{solidi}$ , come schematizzato nella figura accanto. Inoltre il valore di  $G$  deve essere tale per cui alle temperature di transizione ci deve essere equivalenza tra i potenziali chimici delle due fasi compresenti. Questa condizione ci permette di stimare la costante additiva. Partendo da una temperatura molto bassa e scaldando il sistema a

$P=\text{cost}$ , si osserva la sequenza solido  $\rightarrow$  liquido  $\rightarrow$  gas in coerenza col diverso andamento di  $\mu$  per le tre fasi possibili. Quindi se ci troviamo tra  $T_f$  e  $T_b$  ed osservassimo una fase solida, vuol dire che il sistema non è in equilibrio perché se il solido fonde l'energia libera del sistema diminuisce e l'entropia dell'universo aumenta.

È chiaro che  $G$  dipende anche dalla pressione per cui ci saranno dei valori di  $P$  per i quali  $G$  del liquido viene spostato più in alto di quanto avvenga per le altre due fasi. In questo caso accade che il liquido non è mai la fase più stabile, e si osserva direttamente la sequenza solido  $\rightarrow$  gas (sublimazione).

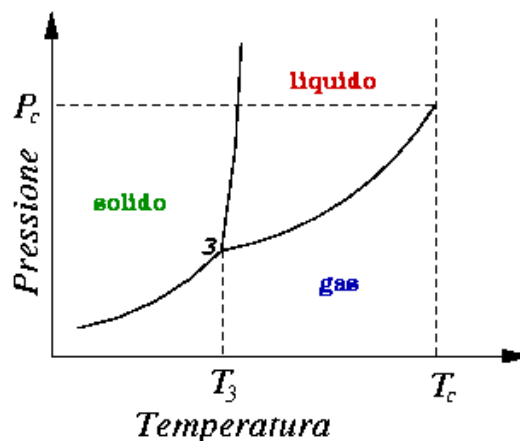
Va anche ricordato che le sostanze mostrano in genere più di una fase cristallina, come per esempio l'acqua che presenta più di 5 fasi solide.

Come considerazione generale possiamo dire che alte temperature favoriscono fasi con entropia più elevata, in accordo con l'espressione dell'energia libera  $G = H - TS$  dove appare che il peso dell'entropia nella  $G$  è proporzionale alla temperatura.

Nelle transizioni di fase ci sono anche gli aspetti cinetici, per cui possono esistere fasi metastabili che però si trasformano nelle fasi stabili in tempi lunghissimi. Questo è tanto più frequente per equilibri tra due diverse fasi solide. Il caso più noto riguarda il carbonio per il quale la fase più stabile è il diamante a pressioni molto elevate e la grafite in condizioni ambientali normali. La velocità di trasformazione da diamante a grafite è però lentissima per cui i diamanti formati a elevate profondità rimangono tali per milioni di anni anche in superficie.

## Diagrammi di stato

Il diagramma di stato mostra in un piano  $P,T$  le regioni in cui le diverse fasi sono stabili, ovvero le regioni in cui una fase è quella stabile. Queste regioni sono separate da curve dette limiti di fase, corrispondenti a coppie  $P,T$  per le quali due fasi coesistono in equilibrio. In accordo con quanto detto sopra, a basse pressioni la fase stabile è il gas mentre aumentando  $P$ , la temperatura determina quale tra solido e liquido è la fase stabile. La curva liquido/gas esprime la tensione di vapore (o pressione del vapore saturo) del liquido in funzione di  $T$ . Questa corrisponde alla pressione del vapore sulla superficie di un liquido, in condizioni di equilibrio. Questa quantità è molto importante perché esprime la volatilità della sostanza, cioè la sua tendenza a vaporizzare. L'andamento è sempre crescente con  $T$ . Le tre curve hanno un unico punto in comune (indicato con 3) in cui si osserva la coesistenza di tutte e tre le fasi. Questo punto è detto punto triplo e si realizza per un'unica coppia di valori  $P,T$ . Per l'acqua il punto triplo si realizza a  $T_3=273.16$  K e ad una pressione assai bassa  $P_3=6.11$  mbar. Il punto triplo individua la temperatura e la pressione più basse alla quale un liquido può esistere.



Riscaldando a pressione costante per  $P > P_3$  si ottiene un passaggio di stato nella sequenza solido  $\rightarrow$  liquido  $\rightarrow$  gas, mentre se la pressione è minore di  $P_3$  allora la presenza del liquido non si osserva qualunque sia la temperatura, e si osserva invece la transizione solido  $\rightarrow$  gas (sublimazione).

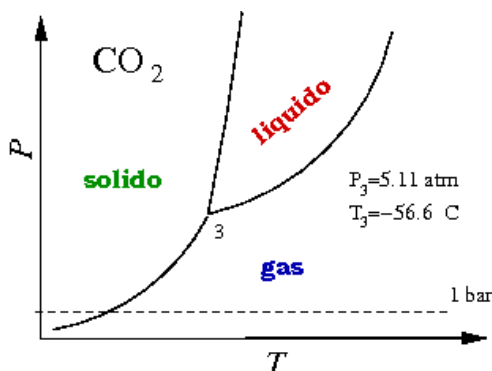
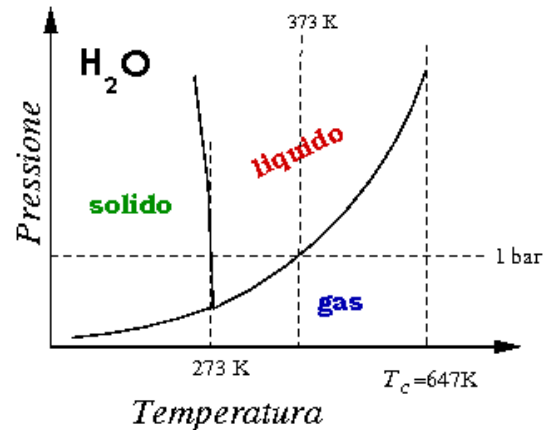
Il grafico mostra anche la **temperatura critica  $T_C$  al di sopra della quale non si osserva mai coesistenza tra fasi**, qualunque sia la pressione, ma la sostanza mostra sempre un'unica fase, di densità anche elevata nel caso di alte pressioni. La pressione critica  $P_C$  corrisponde al valore della tensione di vapore del liquido alla temperatura critica; per pressioni superiori a  $P_C$  la fase vapore non è stabile.

Si noti infine che l'intervallo di temperatura entro cui il liquido può esistere va da  $T_3$  a  $T_C$ .

Va inoltre ricordato che nelle condizioni che determinano la coesistenza di fasi (le curve limite) l'equilibrio tra le fasi è dinamico, nel senso che i processi diretto e inverso hanno la stessa velocità, per cui non si osserva nessun cambiamento macroscopico. Ad esempio un punto qualunque lungo la curva di confine liquido-vapore rappresenta uno stato di equilibrio dinamico in cui condensazione e vaporizzazione procedono alla stessa velocità.

## Diagramma di stato dell'acqua

Il diagramma di stato dell'acqua è mostrato nella figura accanto. La sua caratteristica singolare è la pendenza della curva solido-liquido, che è diversa dal normale. Infatti, mentre usualmente la temperatura di fusione aumenta con la pressione, per l'acqua questa diminuisce con la pressione. La ragione di questa anomalia sta nel fatto che per l'acqua il volume molare diminuisce nella fusione, mentre per le altre sostanze aumenta. Comunque l'elevata pendenza della curva indica che per far cambiare di poco la temperatura di fusione occorre applicare altissime pressioni. La curva orizzontale indica la pressione di 1 bar, il suo incrocio con le curve di confine corrisponde alle ben note  $T_f$  e  $T_b$  dell' $H_2O$ .

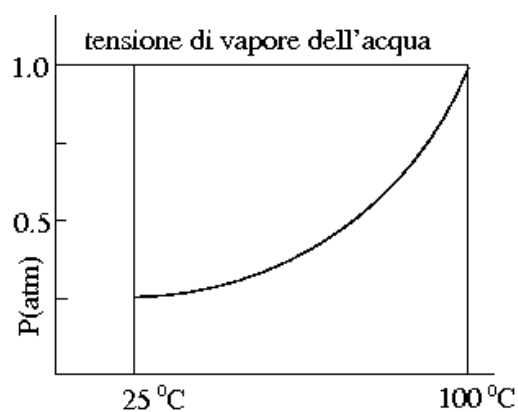


## Diagramma di stato dell'anidride carbonica

Per il suo ruolo di gas serra, l'anidride carbonica merita una specifica discussione. Nel grafico accanto si può notare che le curve di confine sono qualitativamente simili alla maggioranza delle sostanze. L'inclinazione della curva solido-liquido è positiva indicando che temperatura di fusione cresce con la pressione. Il punto triplo (217 K, 5.11 bar) cade molto al di sopra della pressione ordinaria, per cui il liquido non esiste alla pressione atmosferica, qualunque sia la temperatura.

Alla pressione di 1 bar la  $CO_2$  può esistere solo come gas o come solido (detto ghiaccio secco). La temperatura di sublimazione è di circa  $-78^\circ C$ . Per ottenere anidride carbonica liquida è necessario esercitare una pressione di almeno 5.11 bar.

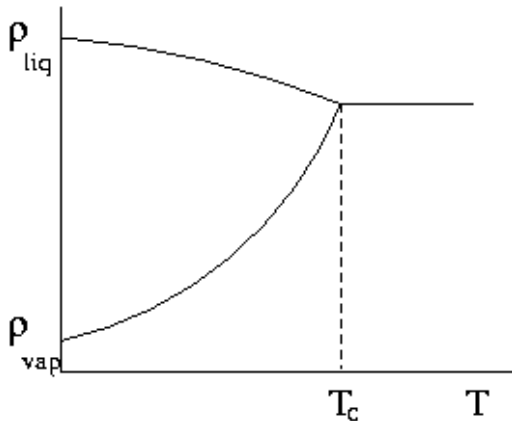
## Riscaldamento in un recipiente aperto e chiuso



Quando si riscalda un liquido in un recipiente aperto si osserva sempre una **vaporizzazione** alla superficie. Aumentando la sua temperatura aumenta anche la tensione di vapore del liquido, fino a che essa raggiunge lo stesso valore della pressione esterna esercitata dai gas dell'ambiente (si osservi la figura accanto riferita all'acqua). La vaporizzazione avviene allora non solo in superficie, ma in tutta la massa del gas e si formano bolle di vapore all'interno del liquido. Questo fenomeno viene chiamato **ebollizione**. La figura accanto riporta una parte del ramo che separa liquido da gas delle curve del diagramma di fase dell'acqua, e indica come varia la

tensione di vapore con la temperatura.

Quando il riscaldamento di un liquido avviene in un recipiente chiuso a volume costante si osserva la fase liquida con sovrastante una certa quantità di vapore, la cui pressione è uguale alla tensione di vapore del liquido a quella temperatura. Man mano che la temperatura aumenta si



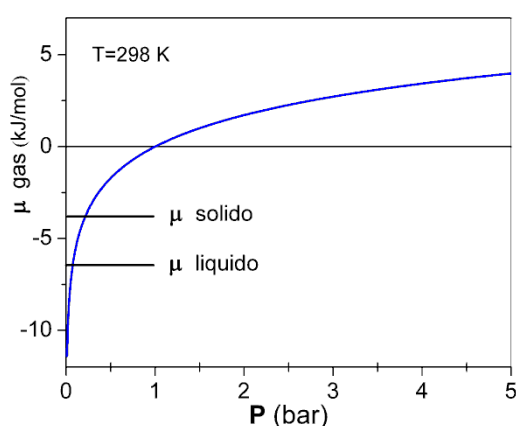
osserva che la quantità di liquido diminuisce a vantaggio della quantità di vapore, dato che la tensione di vapore aumenta con  $T$ . Quindi la densità del vapore aumenta mentre la densità del liquido diminuisce leggermente per effetto della dilatazione termica (vedi figura a fianco). Continuando a riscaldare avverrà che le densità delle due fasi saranno sempre più vicine, fino a che, alla temperatura critica, esse diventano uguali. Dato che le due fasi erano caratterizzate proprio dalla diversa densità, alla temperatura critica si osserva un'unica fase, che viene detta fluido supercritico.

Ci possiamo chiedere perché un liquido in un recipiente chiuso (o aperto) è sempre sovrastato da una certa quantità del suo vapore. Questo vale anche per il solido. Perché il vapore ha questa proprietà? La ragione va cercata nella pronunciata dipendenza del potenziale chimico del vapore dalla pressione. Infatti, il vapore (considerato un gas perfetto) che sovrasta il liquido ha un potenziale chimico dato da

$$\mu_g = \mu^0 + RT \ln(P / P^0)$$

Dove  $P^0$  è la pressione standard di 1 bar e  $\mu^0$  è il potenziale chimico standard, cioè alla pressione standard. Come mostrato nella figura seguente, il valore di  $\mu_g$  va da  $-\infty$  a  $+\infty$  per valori della pressione da 0 a  $+\infty$ . Quindi ci sarà sempre una pressione  $P_{eq}$  per la quale si realizza la condizione di equilibrio tra la fase gassosa e condensata di una sostanza pura,  $\mu_g = \mu_l$ , cioè che il potenziale chimico del gas sovrastante sia uguale a quello del liquido o solido

$$\mu_l(T) = \mu^0 + RT \ln(P_{eq} / P^0)$$



**La pressione che soddisfa a questa equazione è la tensione di vapore del liquido alla temperatura  $T$ .**

Nella figura accanto è mostrato un esempio di una sostanza a 298K la cui fase liquida è la più stabile. Si noti infatti, che delle due linee orizzontali, quella del liquido sta più in basso. Il punto d'intersezione tra la curva del potenziale chimico del gas con la linea del potenziale chimico del liquido indica il valore della tensione di vapore della sostanza alla temperatura di 298K.

Questa grande escursione di potenziale chimico non si realizza per liquidi e solidi, per cui un solido in un certo volume maggiore del suo volume proprio, avrà un gas che lo sovrasta, ma non un liquido. In pratica la proprietà dei gas di sovrastare la loro fase liquida e solida deriva dalla capacità dei gas di rarefarsi, per cui la densità del vapore sovrastante il liquido può essere anche molto bassa, con conseguente basso potenziale chimico. I

liquidi che a una certa temperatura hanno alta tensione di vapore si dicono liquidi volatili ed hanno basse temperature di ebollizione.

Una conseguenza del fenomeno della tensione di vapore è che nell'aria c'è sempre una certa quantità di vapore acqueo, dato che la fase liquida dell'acqua è presente nei mari, fiumi etc. Quindi nella meteorologia si parla di umidità dell'aria che si esprime in percentuale di vapore rispetto alla pressione del vapore saturo. Per esempio una umidità dell'aria del 60% significa che la pressione del vapore acqueo è uguale alla tensione di vapor saturo (a quella temperatura) moltiplicato per 0.6.

## Equilibri di fase di miscele

Consideriamo sistemi termodinamici caratterizzati dalla presenza di più componenti chimici in ogni fase presente all'equilibrio. Supponiamo che le sostanze miscelate non reagiscano tra loro (assenza di reazioni chimiche). Lo stato termodinamico di una sostanza pura è definito univocamente dalle variabili termodinamiche  $n, V, P, T$  che soddisfano l'equazione di stato di quella sostanza contenuta nel sistema. Per definirne lo stato di un sistema a molti componenti bisogna aggiungere delle variabili di composizione, per ciascun componente chimico nella miscela, per esempio le frazioni molari. Il valore di una grandezza termodinamica della miscela è determinato dai contributi dei diversi componenti chimici. In questa sezione tratteremo solo di miscele a due componenti (miscele binarie).

### Volumi molari parziali

Il volume molare dell'acqua liquida è  $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$  per cui, essendo il volume una grandezza estensiva, se ad una certa quantità di acqua si aggiunge una mole di acqua il volume aumenta giusto di  $18 \text{ cm}^3$ . Se invece si aggiunge una mole di acqua ad una grande quantità di etanolo il volume della soluzione aumenta solo di circa  $14 \text{ cm}^3$ . Se infine si aggiunge la stessa quantità di acqua ad una soluzione equimolare di acqua + etanolo il volume aumenta di circa  $17 \text{ cm}^3$ .

Questa semplice esperienza mostra che ogni sostanza non ha un volume proprio indipendente da ciò che la circonda, ma il volume occupato dipende dall'intorno chimico, ovvero dalle molecole che circondano le molecole della sostanza in esame. Una proprietà di una sostanza pura (per es. il volume molare) non può essere attribuita alla stessa sostanza quando viene miscelata con un'altra sostanza. Se tra le sostanze miscelate si instaurano forze attrattive è probabile che il volume aumenti meno di quanto ci saremmo aspettati e che la densità aumenti rispetto alle sostanze pure. **Se mescoliamo un volume  $V_1$  di acqua con un volume  $V_2$  di etanolo, il volume della miscela NON sarà  $V_1 + V_2$ , ma assumerà un valore che dipenderà fortemente dalle interazioni tra le due diverse molecole.** Per una miscela binaria A + B, accade che

$$V \neq n_A V_{mA} + n_B V_{mB}$$

dove  $V_{mA}$  e  $V_{mB}$  sono i volumi molari delle sostanze pure. Ci sono anche casi in cui se si aggiunge una piccola quantità di sostanza a una soluzione, il volume della soluzione dopo l'aggiunta risulta minore di quello prima dell'aggiunta.

Per trattare correttamente il volume delle miscele in funzione delle quantità delle due sostanze viene introdotto il concetto di *volume molare parziale*. Il volume molare parziale è variazione di volume osservata per aggiunta di una mole di sostanza ad una grande quantità di una sostanza pura o miscela. Esso è anche il contributo che una mole di sostanza apporta al volume totale della miscela. La specificazione della grande quantità implica che la composizione della miscela è cambiata pochissimo per l'aggiunta di una mole di una sostanza definita.

Sulla base di queste definizioni, il volume totale di una miscela si potrà esprimere come

$$V = V_A n_A + V_B n_B$$

dove  $V_A$  e  $V_B$  sono i volumi molari parziali delle sostanze A e B nella miscela.  $V_A$  rappresenta il contributo di una mole di sostanza A al volume totale. Come visto nell'esempio dell'acqua e dell'etanolo, i volumi molari parziali dipendono, oltre che da  $P$  e  $T$ , anche dalla quantità relativa dei due componenti. In una miscela binaria la composizione è definita dalla frazione molare del componente A:  $x_A = n_A / (n_A + n_B) = n_A / n$  ;  $x_B = 1 - x_A$ .

### Il potenziale chimico

Le relazioni per i volumi molari parziali valgono anche per tutte le grandezze termodinamiche estensive tra cui l'entalpia di una miscela binaria

$$H = H_A n_A + H_B n_B$$

che viene espressa mediante le entalpie molari parziali. La più importante funzione di stato è però l'energia libera di Gibbs

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

dove le energie libere molari parziali sono state indicate con i simboli  $\mu$  e sono comunemente chiamate potenziali chimici. Questi rivestono una grande importanza negli argomenti che affronteremo in seguito, per cui cercheremo di approfondire alcune questioni che lo riguardano. Il potenziale chimico di una sostanza in una miscela misura la tendenza di quella sostanza a determinare processi chimici e fisici. Una sostanza con alto potenziale chimico ha un'elevata attitudine a promuovere trasformazioni spontanee, essa è chimicamente attiva. Questa interpretazione è in linea con l'espressione del secondo principio della termodinamica specializzato per  $P, T = \text{costanti}$ , per il quale nei processi spontanei l'energia libera del sistema deve diminuire, fino a raggiungere il suo minimo. Per questo è necessario determinare alcune relazioni che legano il potenziale chimico alla composizione della miscela.

Per una miscela di gas perfetti vale la relazione

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(P_A / P^0)$$

per ogni componente. In questa relazione  $\mu_A^0$  rappresenta il potenziale chimico standard, vale a dire il potenziale chimico del gas A quando la sua pressione parziale è uguale a  $P^0$ , cioè la pressione standard di 1 bar. Che il potenziale chimico aumenti con la pressione è in armonia con l'interpretazione che ne abbiamo dato, cioè che  $\mu$  rappresenta la tendenza della sostanza a promuovere trasformazioni spontanee. Un gas ad alta pressione ha, infatti, più tendenza a determinare trasformazioni termodinamiche, che non uno a bassa pressione..

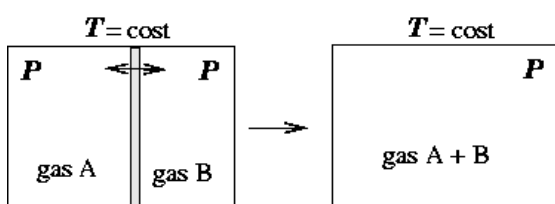
*Riassumendo, le grandezze molari riferite alle sostanze pure non possono essere trasferite alle stesse sostanze quando queste sono miscelate con una seconda sostanza.* La non trasferibilità dipende dal fatto che l'intorno chimico è diverso nella sostanza pura e nella stessa sostanza miscelata con un'altra sostanza. Se si mescola 1 cm<sup>3</sup> della sostanza A con 2 cm<sup>3</sup> della sostanza B non si ottiene una soluzione A+B di 3 cm<sup>3</sup> di volume, il che significa che il volume molare delle sostanze pure non è trasferibile alla miscela.k,

Si sono persino osservati dei volumi molari parziali negativi. Aggiungendo pochissimo LiF (fluoruro di litio) a una certa quantità di acqua si osserva una contrazione di volume. Ciò è dovuto alla forte attrazione elettrostatica che gli ioni in soluzione esercitano sulle vicine molecole d'acqua, che tendono ad addensarsi. L'unica quantità che rimane additiva è la massa della soluzione che risulta sempre uguale alla somma delle masse dei componenti.

## Termodinamica del mescolamento

### Mescolamento di gas ideali

In condizioni di temperatura e pressione costanti, i sistemi tendono a trasformarsi spontaneamente verso gli stati di minima energia. Sfruttando le relazioni finora viste cerchiamo di applicare questo criterio alle trasformazioni spontanee in cui cambia la composizione. Un esempio è costituito dal mescolamento di due gas ideali, come illustrato nella figura. Lo stato iniziale è composto dai due gas separati in un recipiente con un pistone mobile che assicura la stessa pressione nei due scomparti. La temperatura è tenuta costante. Il pistone viene poi rimosso e i due gas si mescolano. La pressione totale all'interno del recipiente è la stessa per gli stati iniziale e finale, ma la pressione dei singoli gas è cambiata. Infatti ciascun gas occupa nello stato finale un



volume superiore a quello che occupava nello stato iniziale. Poiché sappiamo che questo è un processo spontaneo, dovremo verificare che l'energia libera diminuisce nel processo di mescolamento.

L'energia libera dello stato iniziale è

$$G_1 = n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ = n_A \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( P / P^0 \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( P / P^0 \right) \right]$$

in cui i  $\mu^0$  sono i potenziali chimici alla pressione standard  $P^0 = 1$  bar. L'energia libera dello stato finale è

$$G_2 = n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ = n_A \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( P_A / P^0 \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( P_B / P^0 \right) \right]$$

La differenza tra  $G_1$  e  $G_2$  sta nella pressione: nello stato mescolato la pressione di ciascun gas non è uguale alla pressione totale ma soddisfa l'equazione di Dalton

$$P_A = x_A P \quad P_B = x_B P$$

dove  $x_A$  e  $x_B$  sono le frazioni molari dei due gas:  $x_A = n_A / n$  ( $n = n_A + n_B$ ). Sostituendo nella equazione sopra

$$G_2 = n_A \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( P / P^0 \right) + RT \ln x_A \right] + n_B \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( P / P^0 \right) + RT \ln x_B \right]$$

per cui l'energia libera di mescolamento (definita come una quantità estensiva) è

$$\Delta_{mix} G = G_2 - G_1 = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

che risulta certamente negativa, dato che il valore della funzione logaritmo è negativo se l'argomento è inferiore all'unità, come nel caso di frazioni molari. Si nota che l'energia libera di mescolamento è proporzionale alla temperatura ma indipendente dalla pressione dentro il recipiente. Dividendo entrambi i membri per  $nRT$  si ottiene

$$\frac{\Delta_{mix} G}{nRT} = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B$$

che è disegnata nella figura accanto. Poiché la funzione è sempre negativa per qualsiasi proporzione, si ottiene la conferma che il mescolamento di gas ideali è sempre un processo spontaneo. La funzione  $\Delta_{mix} G$  è strettamente correlata all'entropia di mescolamento già vista in precedenza. Ricordando la dipendenza dell'entropia dal volume, si ricava che l'entropia di mescolamento è positiva.

$$\Delta_{mix} S = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

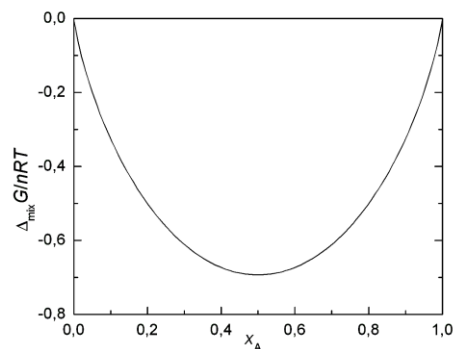
Ricordando che a temperatura costante

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S$$

Si ottiene che l'entalpia di mescolamento di gas ideali è nulla

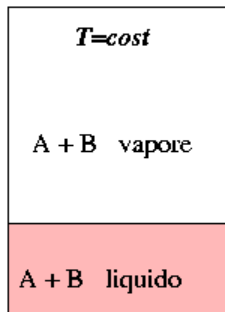
$$\Delta_{mix} H = 0$$

come ci aspettiamo, dato che l'intorno chimico è irrilevante per gas ideali, in quanto non esistono interazioni intermolecolari. Quindi per gas ideali l'impulso al mescolamento viene dall'entropia del sistema, dato che l'entropia dell'ambiente rimane costante poiché il calore scambiato è nullo.



## Soluzioni ideali: legge di Raoult

Consideriamo adesso la figura accanto che mostra una soluzione binaria di due sostanze A e B in un recipiente chiuso ad una certa temperatura mantenuta costante. Allo stesso modo dei liquidi puri la parte superiore del recipiente sarà occupata da una fase vapore in equilibrio con la soluzione liquida. Siano  $x_A$  e  $x_B$  le frazioni molari nella fase liquida e  $y_A$  e  $y_B$  le frazioni molari nella fase vapore. È chiaro che in generale ci dobbiamo aspettare che  $x_A \neq y_A$  poiché i due componenti avranno una diversa tendenza a passare nella fase vapore. In particolare ci aspettiamo che se A è il componente più volatile allora  $y_A > x_A$ .



Per ciascuno dei componenti all'equilibrio il potenziale chimico nelle due fasi deve essere lo stesso, altrimenti un passaggio di molecole da una fase all'altra genererebbe una diminuzione di energia libera. Consideriamo parallelamente anche la situazione del liquido A puro. Devono quindi valere le seguenti relazioni in cui l'asterisco denota il liquido A puro

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) \quad \text{miscela}$$

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) \quad \text{A puro}$$

Considerando che i gas si comportino in modo ideale, i potenziali chimici nella fase vapore possono essere determinati in base alla loro pressione parziale

$$\mu_A(l) = \mu_A^0 + RT \ln(P_A / P^0) \quad \text{miscela}$$

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^0 + RT \ln(P_A^* / P^0) \quad \text{A puro}$$

in cui  $P_A$  e  $P_A^*$  sono rispettivamente le pressioni parziali del componente A nella fase vapore della miscela e del liquido puro. Sottraendo la seconda equazione dalla prima si ottiene

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(P_A / P_A^*)$$

che esprime il potenziale chimico in funzione di quello della sostanza pura (alla stessa temperatura) e delle pressioni parziali. Questa espressione di  $\mu$  richiede la misura delle tensioni di vapore del gas A nella miscela. Per molte miscele binarie vale la **legge di Raoult** secondo cui la pressione parziale di ciascun componente è proporzionale alla

pressione parziale che avrebbe se fosse allo stato puro (cioè alla sua tensione di vapore)

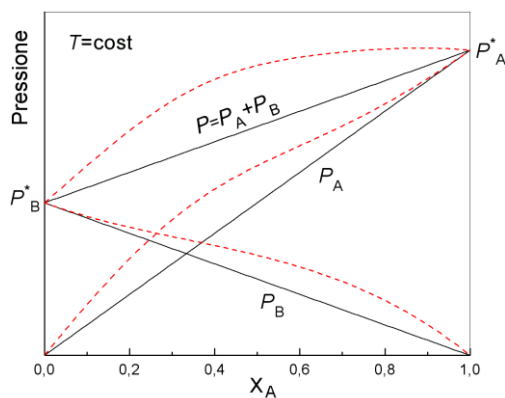
$$P_A = x_A P_A^*$$

Questa espressione definisce le **soluzioni ideali** e vale quando i due componenti sono simili dal punto di vista chimico. Se la legge di Raoult viene utilizzata nell'espressione del potenziale chimico si ottiene la semplice relazione

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

che ci permette di valutare il potenziale chimico di un componente qualsiasi in base alla sua concentrazione nella soluzione.

Attraverso la legge di Raoult si possono valutare le pressioni parziali dei due componenti nella fase vapore e perciò si può costruire un grafico pressione/composizione ad una data temperatura, in base alla sola conoscenza della tensione di vapore  $P_A^*(T)$  e  $P_B^*(T)$  dei componenti puri a quella temperatura. Il grafico accanto mostra la pressione di una soluzione ideale (linee nere continue)



insieme ad una possibile soluzione reale in cui entrambe le pressioni parziali sono superiori a quelle previste dalla legge di Raoult (linee rosse tratteggiate). Per questo specifico grafico entrambi i componenti hanno una volatilità superiore a quella osservata se la soluzione fosse ideale e si parla di deviazioni positive dalla soluzione ideale.

Se volessimo considerare lo stesso grafico ad una temperatura diversa, dovremmo modificare la posizione delle tensioni di vapore dei liquidi puri  $P_A^*$  e  $P_B^*$ , che aumentano con la temperatura.

## Critica alla legge di Raoult

La legge di Raoult è interessante per la sua semplicità e perché in diversi casi mostra deviazioni non troppo elevate dalla realtà. Una nota positiva viene dal fatto che il vapore è sempre più ricco, rispetto al liquido, del componente più volatile. Infatti, dato che il rapporto tra le frazioni molari nella fase gassosa è uguale al rapporto tra le pressioni parziali, si ottiene

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{y_A P}{y_B P} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{x_A P_A^*}{x_B P_B^*}$$

Questa relazione mostra che se A è più volatile di B ( $P_A^* > P_B^*$ ) allora il rapporto tra le frazioni molari nel gas sarà più favorevole ad A rispetto alla fase liquida. In definitiva **il componente più volatile è trovato in proporzioni superiori nella fase vapore rispetto alla fase liquida**. Questo risultato appare ragionevole e corrisponde al comportamento della maggioranza delle soluzioni.

Pur tuttavia il concetto di soluzione ideale contiene un difetto molto grave che si ricava facilmente dall'espressione del potenziale chimico dei componenti la fase liquida  $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$ .

Poiché  $x_A \leq 1$  il termine logaritmico è sempre negativo per cui  $\mu_A(l) \leq \mu_A^*(l)$  la qual cosa significa che **secondo la legge di Raoult un mescolamento di liquidi provoca sempre una diminuzione del potenziale chimico**. Vediamo nel dettaglio la differenza di energia libera tra la soluzione e i liquidi separati

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G &= (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*) \\ &= n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \\ &= n RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

che è esattamente uguale all'energia libera di mescolamento di una miscela di gas perfetti e sicuramente negativa. La conseguenza di questo risultato è che **secondo la teoria delle soluzioni ideali tutti i liquidi sono miscibili in qualunque proporzione**. Ovviamente questo è un risultato sbagliato dato che molti liquidi risultano immiscibili, da cui si deduce che in questi casi l'energia libera di mescolamento è positiva e che la situazione più stabile corrisponde ai liquidi separati.

Questo risultato errato ha la sua origine nel principale difetto della legge di Raoult: **la formula della pressione parziale di un componente non contiene alcun riferimento all'altro componente**, cioè è la stessa qualunque sia l'altro componente. La specificità dei due componenti si riflette nella equazione del potenziale chimico solamente attraverso la tensione di vapore dei liquidi puri  $P_A^*$  e  $P_B^*$ , cioè attraverso proprietà dei liquidi puri. La affinità chimica tra A e B risulta invece del tutto ignorata. Nella soluzione, ogni molecola A è circondata sia da molecole A che B, per cui il suo intorno chimico è diverso rispetto al liquido puro. Ci saranno cioè interazioni A-A e B-B, ma anche A-B. L'entità di queste ultime dipende dall'affinità chimica tra i due componenti che è del tutto ignorata nell'approssimazione delle soluzioni ideali. Nel caso in cui tutte e tre le interazioni di coppia A-A, B-B e A-B sono simili, la soluzione reale si comporta in modo quasi ideale.

## Soluzioni diluite ideali: legge di Henry

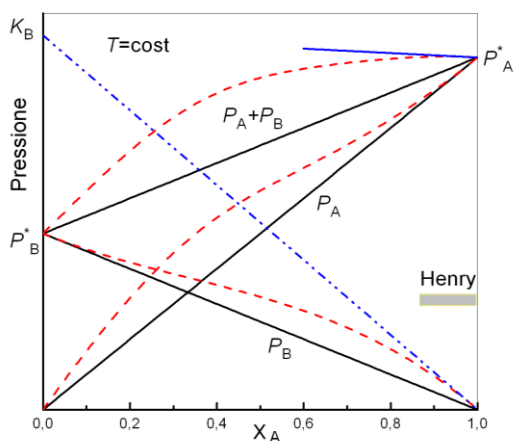
Nella pratica sperimentale si è osservato che le deviazioni dalla idealità sono molto più marcate per il componente in difetto (soluto) mentre quello in eccesso (solvente) si comporta in modo quasi ideale. Come mostrato nella figura sotto le deviazioni per il componente A sono assai marcate per  $x_A$  molto piccolo, mentre per  $x_A \rightarrow 1$  il comportamento di A è quasi ideale e la curva  $P_A = x_A P_A^*$  è tangente alla curva sperimentale (vedi figura sotto). Questa osservazione suggerì al chimico inglese

William Henry di formulare una modifica alle equazioni delle soluzioni ideali, che risulta accurata quando un componente è in largo eccesso rispetto all'altro. Se B è il componente in difetto la legge di Henry afferma che

$$P_B = x_B K_B \quad \text{per } x_B \rightarrow 0$$

dove  $K_B$  è una costante empirica che dipende sia da A che da B, per cui sarà diversa per ogni coppia soluto/solvente. La costante  $K_B$  è scelta in modo tale che la curva reale della tensione di vapore di B risulti tangente alla curva sperimentale per  $x_B \rightarrow 0$ .

Ovviamente, come le  $P_B^*$ , anche la costante  $K_B$  dipende dalla temperatura.



Le miscele in cui il soluto segue la legge di Henry e il solvente segue la legge di Raoult, vengono chiamate **soluzioni diluite ideali**.

La figura mostra un grafico pressione/composizione della soluzione ideale (linee nere continue), reale (linee rosse tratteggiate) e diluita ideale (linee blu). La zona di concentrazioni in cui è valida l'approssimazione delle soluzioni ideali (legge di Henry) è indicata da un rettangolo grigio.

La differenza di comportamento tra soluto e solvente ha origine dalla diversa concentrazione dei due. Se  $x_A \gg x_B$  possiamo immaginare a livello microscopico che una molecola A sia circondata quasi totalmente da molecole A per cui la sua situazione chimica sarà molto simile a quella del liquido puro. In altre parole la sua tensione di vapore seguirà la legge di Raoult, che include il solo effetto di concentrazione. Anche il soluto sarà circondato da molecole A, per cui il suo contesto chimico può essere molto diverso da quello del liquido puro, in cui ciascuna molecola B è circondata da molecole B. Per il soluto quindi occorre una diversa costante che tenga conto della differenza tra le interazioni A-B e le interazioni B-B. La costante  $K_B$  è quindi diversa per ogni coppia soluto-solvente.

Se le interazioni A-B risultano meno attrattive delle B-B, accadrà che la tendenza di B a vaporizzare sarà più elevata rispetto al liquido puro (come nella figura). Al contrario se tra A e B c'è una forte affinità chimica (per esempio sono un acido ed una base) allora B risulterà assai stabilizzato nella soluzione e  $K_B < P_B^*$  con una depressione della pressione parziale di B.

## Legge di Henry e biologia

### La respirazione dei pesci

Nella trattazione fin qui fatta abbiamo pensato ai sistemi studiati come una soluzione di concentrazione assegnata che genera un vapore di entrambe le sostanze in proporzione in generale diversa dalla fase liquida. Abbiamo anche immaginato che le due sostanze abbiano una volatilità comparabile. Per le applicazioni che riguardano l'ambiente occorre cambiare leggermente il punto di vista. Negli equilibri di fase di mari, laghi e fiumi con l'atmosfera, si realizzerà un equilibrio tra le due fasi sia per l'acqua che per le sostanze ivi disciolte che stanno anche nell'atmosfera (per es.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  ..). Per i gas nell'aria però dobbiamo pensare, non di assegnarne una data concentrazione nella fase liquida, ma di stabilirne la pressione parziale nell'atmosfera e di misurarne la concentrazione nella fase liquida. In altre parole quando si ha a che fare con miscele di due sostanze di volatilità molto diversa (come per es.  $H_2O$  e  $N_2$ ) è conveniente immaginare uno stato iniziale  $H_2O(l)$  pura e  $N_2(g)$  con una data pressione parziale. Una volta a contatto, per raggiungere l'equilibrio termodinamico un poco di acqua passerà nella fase vapore e un poco di  $N_2$  passerà nella fase liquida, per cui si avranno due fasi, entrambe con due componenti. Poiché la quantità di  $N_2$  nell'aria è di gran lunga maggiore di quella nell'acqua, la pressione parziale di  $N_2$  nell'aria non sarà influenzata dalla quantità che si scioglie nell'acqua. La quantità del gas che passa nella fase liquida definisce la solubilità del gas in quel liquido.

Nella chimica dell'ambiente la legge di Henry viene usata per calcolare la quantità di gas atmosferici disciolti negli oceani. Dato che conosciamo la pressione parziale di  $O_2$  nell'atmosfera e la costante di Henry della coppia  $H_2O/O_2$ , possiamo stimare la concentrazione dell'ossigeno molecolare nei mari, che risulta importante per la respirazione dei pesci. Per gli usi pratici, la legge di Henry viene scritta in modo lievemente diverso da come fatto in precedenza

$$P_B = K_H [B]$$

dove  $[B]$  è la concentrazione molare del gas  $B$  nel liquido e la  $K_H$  è espressa in  $kPa \text{ m}^3 / \text{mol}$ . Per la coppia gas/acqua alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ , alcuni dati sono riportati nella tabella seguente.

gas	$K_H$ ( $kPa \text{ m}^3/\text{mol}$ ) a $25^\circ\text{C}$	gas	$K_H$ ( $kPa \text{ m}^3/\text{mol}$ ) a $25^\circ\text{C}$
$CO_2$	2.9	$NH_3$	5.7
$O_2$	75	$H_2$	121
$N_2$	155		

Poiché la pressione parziale di  $O_2$  è circa 0.3 bar (=30 kPa), la sua concentrazione molare in acqua all'equilibrio si può calcolare nel modo seguente

~~$$P_{O_2} = 0.20 \cdot 100 \text{ kPa} = 30 \text{ kPa}$$~~

$$P_{O_2} = 0.20 \cdot 100 \text{ kPa} = 30 \text{ kPa}$$

$$[O_2] = P_{O_2} / K_H = 30 / 75 \text{ mol} / \text{m}^3 = 0.4 \text{ mol} / \text{m}^3 = 4 \text{ g} 10^{-4} \text{ M}$$

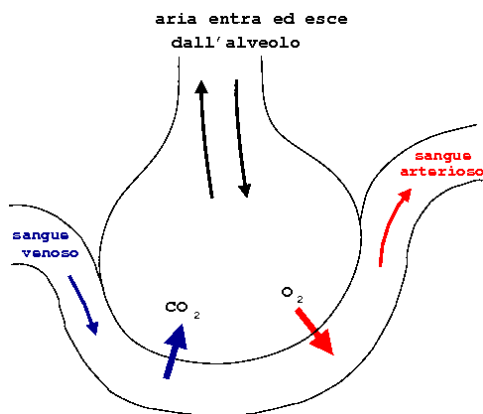
che è sufficiente per assicurare la respirazione dei pesci e quindi la vita acquatica. Va anche ricordato che la salinità del mare abbassa la solubilità dell'ossigeno di un ulteriore fattore  $\sim 0.7$ . Per confronto con la respirazione terrestre si può calcolare la concentrazione molare di  $O_2$  nell'aria (a  $273\text{K}$  e  $1\text{atm}$ ). Dato che una mole di aria occupa il volume di 22 l, la concentrazione di  $O_2$  è  $n_{O_2}/V = 0.2/22 = 10^{-2} \text{ M}$ , per cui risulta circa 30 volte più grande di quella nel mare.

Va anche considerato che **la costante di Henry aumenta all'aumentare della temperatura**: per cui restando costante la pressione del gas nell'aria, **la concentrazione di gas disciolti diminuisce all'aumentare della temperatura**. Passando da una temperatura di  $0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$  la costante raddoppia circa e la solubilità dimezza. Quindi le acque fredde sono più ricche di ossigeno ed è per questa ragione che i mari freddi (per esempio il mare del Nord) sono molto pescosi, anche se la

bassa temperatura limita la biodiversità (nel mare del Nord vivono solo aringhe e merluzzi). Nei mari caldi si osservano invece molte più specie di pesci.

## Respirazione animale

A ogni atto respiratorio inspiriamo circa 0.5 l di aria che entra nei polmoni a causa del loro dilatamento che causa una depressione rispetto alla pressione esterna. Tale aria viene a contatto con le pareti degli alveoli che sono permeabili al passaggio dei gas verso l'interno dove scorre il sangue.



L'ossigeno gassoso penetra in parte nel sangue venoso, poiché la concentrazione di O<sub>2</sub> è inferiore a quella di equilibrio rispetto alla pressione parziale di O<sub>2</sub> nell'aria. Da qui il sangue ossigenato arriva dal cuore attraverso l'arteria polmonare. Nel sangue l'ossigeno si lega all'emoglobina che lo trasporta ai tessuti per i normali processi fisiologici. L'anidride carbonica viene scambiata in senso opposto in quanto la sua concentrazione nel sangue venoso è più alta della concentrazione di equilibrio del sangue esposto all'aria. L'aria espirata è quindi più povera di ossigeno e più ricca di anidride carbonica. Nella respirazione avviene uno scambio opposto di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> rispetto a ciò che avviene tra sangue e tessuti dove O<sub>2</sub> viene ceduto ai tessuti e CO<sub>2</sub>

assorbito. In pratica il sangue fa da veicolo per O<sub>2</sub> (dall'aria ai tessuti) e per CO<sub>2</sub> (dai tessuti all'aria). Nelle malattie come la polmonite, la membrana respiratoria si inspessisce e vi possono anche essere dei fluidi nei polmoni, per cui lo scambio gassoso aria-sangue risulta compromesso ed il sangue che esce dai polmoni per andare verso il cuore risulta povero di ossigeno e ancora ricco di anidride carbonica.

Gas	aria inspirata	aria espirata
N <sub>2</sub>	78%	74%
O <sub>2</sub>	21%	16%
CO <sub>2</sub>	0.03%	4%
H <sub>2</sub> O	0.9%	6%

Nella tabella accanto viene riportata la composizione dell'aria inspirata ed espirata. Si noti come la quantità di ossigeno è diminuita mentre quella della anidride carbonica è aumentata. Dalla tabella potrebbe sembrare che

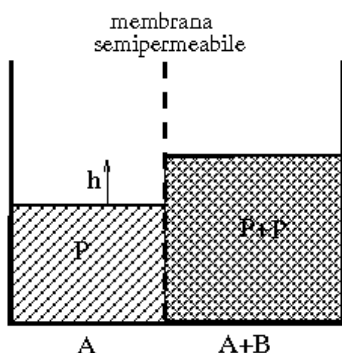
durante la respirazione venga consumato anche azoto, che passa dal 78% dell'aria inspirata al 74% dell'aria espirata, ma il cambiamento di percentuale è dovuto solo all'aumento della quantità di acqua contenuta nell'aria espirata, che passa dallo 0,9% circa al 6%.

## Embolia gassosa

Nelle immersioni con autorespiratore l'aria nelle bombole è a pressione superiore, in modo che la pressione all'interno del torace del sub coincida con la pressione idrostatica dell'acqua circostante, che aumenta di circa 1 atm per ogni 10 m di profondità. Una conseguenza della respirazione a pressione elevata è che l'azoto gassoso, molto più solubile nei grassi che nell'acqua, si scioglie nel sistema nervoso centrale, nel midollo osseo e nei tessuti adiposi. Se il sub risale troppo velocemente alla superficie, il gas emerge rapidamente dalla soluzione lipidica e forma delle bolle che possono causare ostruzioni nelle arterie e se queste vanno al sistema nervoso centrale si possono avere gravi conseguenze per la salute. Questo fenomeno è detto embolia gassosa. Se invece la risalita è lenta abbastanza, l'azoto gassoso ritorna nel sangue gradualmente e l'organismo ha il tempo di rimmetterlo nell'aria attraverso la respirazione.

## Pressione osmotica

Il fenomeno dell'osmosi riguarda lo spostamento del solvente puro in una soluzione divisa in due parti da una membrana semipermeabile, cioè che lascia passare solamente il solvente. Tale fenomeno fu scoperto da Nollet nel 1748 che introdusse del vino in una fiala e la chiuse con una membrana animale. Una volta immersa nell'acqua, la fiala gradualmente si rigonfiava. La membrana animale è semipermeabile, cioè lascia passare l'acqua ma non l'alcol etilico. Quindi dell'acqua fluiva dall'esterno verso l'interno della fiala attraverso la membrana, fenomeno chiamato dialisi. L'aumento di pressione dentro la fiala fu chiamato pressione osmotica. Il fenomeno dell'osmosi si instaura tutte le volte che due soluzioni di differente concentrazione (oppure un solvente puro ed una soluzione) sono separate da una membrana semipermeabile. Questo fenomeno ha grande importanza nella fisiologia animale, per esempio è alla base del funzionamento dei reni.



Consideriamo la figura sopra. Una soluzione di A+B è in contatto con il solvente puro A attraverso una membrana che lascia passare solo il solvente. Si osserva un innalzamento del livello della soluzione derivante da un passaggio di solvente attraverso la membrana (dialisi). Poiché il soluto non può passare attraverso la membrana, ciò che conta è il potenziale chimico del solvente nei due scomparti. Consideriamo due punti nelle fasi all'altezza della superficie del solvente puro, e scriviamo il potenziale chimico del solvente nelle due soluzioni

$$\mu_A = \mu_A^* + V_m(P + \Pi) + RT \ln x_A \quad \text{A+B}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + V_m P \quad \text{A puro}$$

Dove abbiamo sfruttato la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione e dalla pressione (assumiamo che le due soluzioni siano alla stessa temperatura e che il volume molare del solvente non cambi nella soluzione). La pressione  $P$  è la pressione esterna (per esempio la pressione atmosferica) mentre la pressione osmotica è stata indicata con  $\Pi$ . All'equilibrio i due potenziali chimici devono essere uguali, altrimenti il solvente si sposterebbe nello scomparto dove esso ha il valore minore. Eguagliando le due espressioni si ricava

$$V_m \Pi + RT \ln x_A = 0$$

Consideriamo adesso che la soluzione sia molto diluita per cui  $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$  si ricava

$$RTx_B = V_m \Pi$$

che stabilisce una relazione tra la frazione molare del soluto e la pressione osmotica. Vediamo quindi che, nell'approssimazione del comportamento ideale del solvente, la pressione osmotica non dipende dalla natura del soluto, ma solo dalla sua concentrazione (questo perché abbiamo usato la legge di Raoult). In pratica il soluto ha il solo effetto di provocare una diluizione del solvente. Questo fenomeno appartiene alla classe delle proprietà colligative.

Dalla figura appare che, nell'ipotesi che le due soluzioni abbiano la stessa densità, la pressione osmotica è data da

$$\Pi = \rho gh$$

dove  $\rho$  è la densità dei liquidi,  $g$  è l'accelerazione di gravità e  $h$  è la differenza di altezza delle superfici superiori dei due liquidi (vedi figura). In questo modo dalla misura di  $h$  si può risalire alla pressione osmotica della soluzione e quindi alla concentrazione del soluto.

*In generale il fenomeno dell'osmosi rientra nella classe dei processi di mescolamento, in quanto il passaggio del solvente avviene nella direzione di diluire le soluzioni a più alte concentrazioni ed aumentare la concentrazione delle soluzioni più diluite.*

**Osmosi in fisiologia: sangue**

Le membrane delle cellule animali sono semipermeabili in quanto lasciano passare acqua, piccole molecole e ioni idratati, ma non biopolimeri o enzimi. Perciò esiste una pressione osmotica dovuta alla differente concentrazione di soluti dentro e fuori la cellula. Se l'ambiente esterno alla cellula è meno concentrato dell'interno della cellula allora si avrà un flusso di solvente verso l'interno osservando un turgore della cellula. Viceversa se l'esterno è molto concentrato il flusso del solvente avverrà in modo da diluirlo, cioè dall'interno verso l'esterno con disidratazione della cellula, che si rimpiccolisce e rischia la morte. In pratica il solvente fluisce nella direzione in cui le concentrazioni di soluto tendono ad avvicinarsi.

Quando si inietta una soluzione nel sangue occorre che sia isotonica, cioè che abbia la stessa pressione osmotica del sangue, in pratica che abbia la stessa concentrazione salina del sangue.

Questo è necessario per lasciare inalterate le cellule del sangue. Se si iniettasse una soluzione *ipotonica* (cioè più diluita del plasma) si avrebbe un flusso di acqua verso l'interno delle cellule, che aumenterebbero di volume e potrebbero morire (emolisi). Se, viceversa la soluzione fosse *ipertonica* (molto concentrata) allora del solvente uscirebbe dalle cellule che collassano e muoiono.

## Equilibri di reazione chimica

Una generica reazione chimica può essere scritta in modo generale come una trasformazione in cui reagenti e prodotti si possono trasformare gli uni negli altri e viceversa



Se mettiamo insieme una certa quantità di reagenti e prodotti in un sistema isolato, osserveremo per un certo tempo un'evoluzione del sistema con cambiamenti di concentrazioni delle sostanze. Dopo un certo tempo non si osserveranno più variazioni di quantità termodinamiche, ovvero si raggiunge una situazione di equilibrio chimico. Questo significa che alle concentrazioni di reagenti e prodotti iniziali, il sistema si trova in una situazione di non equilibrio e si muove verso le condizioni di equilibrio termodinamico. In questa sezione cercheremo di capire come la termodinamica ci può aiutare a comprendere le condizioni di equilibrio chimico, mentre nella sezione che seguirà cercheremo di studiare la velocità con cui i sistemi chimici evolvono verso la condizione di equilibrio termodinamico.

Prima di andare nei dettagli è opportuna una precisazione che riguarda tutti gli equilibri termodinamici, e in particolare anche gli equilibri chimici. La condizione di equilibrio chimico non significa che i reagenti smettono di trasformarsi in prodotti e viceversa, ma che la loro velocità di scomparsa è uguale alla velocità di comparsa, per cui la concentrazione di entrambi rimane costante nel tempo. In altre parole l'equilibrio macroscopico (concentrazioni costanti nel tempo) non implica in alcun modo una staticità microscopica, nemmeno a temperature molto basse.

### Criterio di equilibrio chimico

L'impostazione generale è relativamente semplice e non si discosta molto da quella delle transizioni di fase, già viste. Supponiamo di avere un reattore che contiene alcune sostanze chimiche in grado di trasformarsi tra di loro attraverso una reazione chimica (per esempio  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ). Ciò che vogliamo determinare è la concentrazione di tutte le sostanze che partecipano alla reazione chimica, quando si raggiunge l'equilibrio termodinamico. Poiché le normali condizioni di lavoro in laboratorio sono a temperatura e pressione costante, è conveniente usare il criterio basato sull'energia libera di Gibbs, per cui **le condizioni di equilibrio chimico corrispondono al minimo valore di  $G$**  compatibile con le quantità iniziali delle sostanze e con i valori assegnati di pressione e di temperatura

$$G(P, T, n_1, n_2, \dots) = \text{minimo}$$

Per un processo infinitesimo la stessa equazione è

$$dG(n_1, n_2, \dots)_{P, T} \leq 0$$

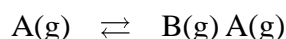
che significa che la variazione di  $G$  dovuta a variazioni di concentrazione di una qualsiasi sostanza deve essere nulla, quando  $G$  raggiunge il suo minimo compatibile con le condizioni di lavoro. Occorre considerare che in una miscela di reazione le quantità delle sostanze non sono parametri indipendenti, ma le concentrazioni durante la reazione cambiano in modo concertato secondo la stechiometria della reazione.

Si noterà che questa condizione è simile al caso degli equilibri di fase di sostanze pure. Da rilevare però una differenza assai importante. Negli equilibri di reazione le sostanze sono in genere mescolate per cui il potenziale chimico dipende da  $P$ ,  $T$ ,  $n_A$  e  $n_B$  mentre che negli equilibri di fase il potenziale chimico dipende solamente da  $P$  e  $T$  in quanto le fasi sono separate nello spazio e le molecole in una fase non si mescolano con quelle nell'altra fase. In definitiva la differenza sta nel mescolamento.

Prima di passare alla trattazione generale degli equilibri chimici vediamo un caso particolare che ci aiuterà a capire e mettere in pratica le condizioni di equilibrio appena enunciate.

## Trattazione di un caso semplice

La reazione più semplice che possiamo considerare è un'interconversione tra due isomeri



Immettiamo nel reattore una certa quantità di A e B e cerchiamo di determinare quale sarà la concentrazione di equilibrio. Consideriamo che, partendo da concentrazioni qualsiasi di A e B, un piccolo numero di moli  $dn$  si trasforma da A a B.  $dn$  è legato alla variazione del numero di moli di entrambe le sostanze:  $dn_A = -dn$  e  $dn_B = +dn$ . Supponiamo che  $dn$  sia molto piccolo, in modo che le grandezze molari parziali rimangano costanti durante questo piccolo avanzamento della reazione chimica. La relazione dell'energia libera di una miscela, che abbiamo discusso precedentemente, ci permette di determinarne la variazione di  $G$  in questo processo. Definendo  $G_1$  e  $G_2$  l'energia libera prima e dopo il piccolo avanzamento della reazione, si ottiene

$$G_1 = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

$$G_2 = \mu_A (n_A - dn) + \mu_B (n_B + dn)$$

$$dG = G_2 - G_1 = (\mu_B - \mu_A) dn$$

in cui abbiamo considerato che  $\mu_A$  e  $\mu_B$  siano rimasti invariati durante il processo. Osservando l'ultima formula sopra possiamo fare alcune considerazioni sulla direzione della spontaneità della reazione.

- 1) se  $\mu_B > \mu_A$ , affinché  $G$  decresca  $dn_B < 0$  e  $dn_A > 0$  : la reazione procede spontaneamente verso i reagenti A.
- 2) se  $\mu_B < \mu_A$ , affinché  $G$  decresca  $dn_B > 0$  e  $dn_A < 0$  : la reazione procede spontaneamente verso i prodotti B.
- 3) se  $\mu_B = \mu_A$ ,  $G$  è minima perché il piccolo avanzamento non provoca alcun cambio di energia libera,  $G$  non può ulteriormente decrescere e la reazione ha raggiunto l'equilibrio. La concentrazione che realizza questa condizione è detta concentrazione di equilibrio e ogni sua variazione allontanerebbe il sistema dall'equilibrio. Quindi alla composizione di equilibrio deve essere verificata la relazione  $\mu_B - \mu_A = 0$  ovvero il potenziale chimico del prodotto deve eguagliare quello del reagente.

Se adesso dividiamo per  $dn$  otteniamo l'**energia libera di reazione**

$$\Delta_r G = \frac{dG}{dn} = \mu_B - \mu_A$$

che risulta essere la differenza del potenziale chimico dei prodotti meno quello dei reagenti. Poiché i potenziali chimici dipendono dalle frazioni molari,  $\Delta_r G$  dipende da  $n_A$  e  $n_B$  e quindi dipende dal grado di avanzamento della reazione. Se la quantità  $dn$  è molto piccola l'energia libera di reazione corrisponde alla derivata della curva  $G = \text{funzione}(n_B)$  e il suo segno ci indica la direzione di spontaneità della reazione, cioè se la reazione a quelle concentrazioni si sposterà verso sinistra o verso destra.

Per adesso il nostro obiettivo è di trovare quelle concentrazioni per le quali l'energia libera è minima, cui corrisponderà lo stato di equilibrio chimico. Poiché  $G$  diminuisce con il mescolamento ci possiamo aspettare che gli effetti che agiscono nel determinare la composizione di equilibrio siano due:

1. la stabilità delle sostanze pure
2. il mescolamento.

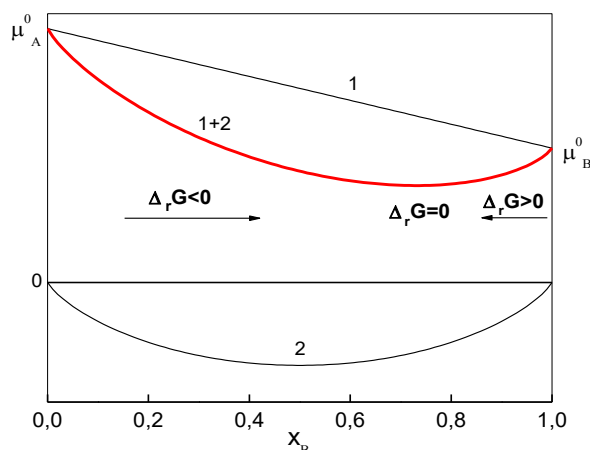
Vediamo nei dettagli come cambia l'energia libera al procedere della reazione di interconversione  $A \rightleftharpoons B$ , assumendo un comportamento ideale dei gas.

$$\begin{aligned}
 G(P, T, n_A, n_B) &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\
 &= n_A \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( P_A / P^0 \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( P_B / P^0 \right) \right] \\
 &= n_A \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( (P_A / P) (P / P^0) \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( (P_B / P) (P / P^0) \right) \right] \\
 &= n_A \mu_A^0 + n_A RT \ln x_A + n_A RT \ln (P / P^0) + n_B \mu_B^0 + n_B RT \ln x_B + n_B RT \ln (P / P^0)
 \end{aligned}$$

dove i  $\mu^0$  sono i potenziali chimici alla pressione standard  $P^0 = 1$  bar e si è sfruttata la legge di Dalton  $P_A = x_A P$ . Ricordando che  $n_A + n_B = n$  e  $n_A = x_A n$ , e raccogliendo i termini simili, si ottiene

$$G = n \left( x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 \right) + nRT \left( x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right) + nRT \ln (P / P^0)$$

che esprime il valore di  $G$  al variare della composizione nella miscela di reazione. Nel grafico sottostante, viene riportata l'energia libera in funzione della frazione molare del componente B, per una scelta qualsiasi dei potenziali chimici standard.



1. Il primo termine  $n \left[ \mu_A^0 + x_B \left( \mu_B^0 - \mu_A^0 \right) \right]$  è una retta che vale  $\mu_A^0$  e  $\mu_B^0$  agli estremi dell'intervallo  $[0 \div 1]$  di  $x_B$  (curva 1 della figura). Questo termine perciò considera la **stabilità relativa delle sostanze pure non mescolate**. Nel caso delle transizioni di fase di sostanze pure (vedi sezioni precedenti) questo è l'unico termine del potenziale chimico.
2. Il secondo termine corrisponde all'**energia libera di mescolamento** dei gas ideali ed è sempre negativa, con il suo minimo a  $x_B = 0,5$ , ovvero  $n_A = n_B$  (curva 2).
3. Il terzo termine esprime la **dipendenza dei potenziali chimici delle due sostanze dalla pressione totale** e non dipende dalla composizione, per cui può essere ignorato.

Il grafico mostra la curva risultante dai primi due termini (curva 1+2) che rappresenta l'energia libera completa. Il minimo di  $G$  viene raggiunto attorno a  $x_B = 0,78$  che corrisponde alla concentrazione di equilibrio. Come previsto sopra, la composizione di equilibrio risulta da due fattori: l'energia libera standard, che favorisce il componente cui corrisponde il valore più basso, e il mescolamento, che favorisce una distribuzione equimolare dei reagenti e prodotti.

Dato che l'energia libera di reazione  $\Delta_r G$  è la derivata prima dell'energia libera rispetto a  $n_B$ , nel punto in cui  $G$  è minima essa deve essere nulla. Quindi, la condizione di equilibrio deve anche corrispondere alla composizione per la quale  $\Delta_r G = 0$ . Poiché siamo in grado di esprimere i

potenziali chimici in termini della pressione parziale possiamo sviluppare l'energia libera di reazione nel modo seguente.

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{P,T} = \mu_B - \mu_A \\ &= \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln(P_B / P^0) - RT \ln(P_A / P^0) \\ &= \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln(P_B / P_A)\end{aligned}$$

Dove  $\mu_B^0 - \mu_A^0$  rappresenta la pendenza della retta 1 (negativa nella figura), mentre il termine logaritmico rappresenta la pendenza dell'energia libera di mescolamento 2 (positiva o negativa a seconda delle concentrazioni). Definiamo adesso l'**energia libera standard di reazione**

$$\Delta_r G^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0$$

e il **quoziente di reazione**

$$Q = P_B / P_A$$

L'espressione diventa allora

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Nelle condizioni di concentrazione corrispondenti all'equilibrio  $\Delta_r G = 0$  per cui

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Dove la quantità  $K$  si riferisce al quoziente di reazione all'equilibrio e corrisponde esattamente alla costante di equilibrio chimico

$$K = \frac{[P_B]_{eq}}{[P_A]_{eq}}$$

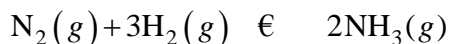
per cui otteniamo

$$\boxed{\Delta_r G^0 = -RT \ln K}$$

Questo risultato è di grande importanza perché connette una quantità termodinamica  $\Delta_r G^0$  con una quantità tipicamente chimica, come la costante di reazione. Ora poiché i potenziali chimici standard possono essere misurati da esperimenti termodinamici e si trovano tabulati, il  $\Delta_r G^0$  può essere determinato abbastanza facilmente e da questo si può ottenere la costante di equilibrio. In assenza di questa relazione l'unico modo per valutare le costanti di equilibrio comporterebbe la misura delle concentrazioni delle varie sostanze all'equilibrio.

## Un equilibrio chimico un poco più complesso

Consideriamo adesso una reazione chimica più generale, la reazione di formazione dell'ammoniaca, in cui compaiono dei coefficienti stechiometrici diversi da uno



Per ogni mole di  $\text{N}_2$  che scompare, ne scompaiono 3 di  $\text{H}_2$  e ne compaiono 2 di ammoniaca. Definiamo  $dn$  il numero di moli di  $\text{N}_2$  che si sono trasformate in un piccolo avanzamento della reazione. La variazione del numero di moli delle sostanze è:  $dn_{\text{N}_2} = -dn$ ,  $dn_{\text{H}_2} = -3dn$ ,  $dn_{\text{NH}_3} = 2dn$ . La variazione di energia libera è

$$\begin{aligned}G_1 &= \mu_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3} + \mu_{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} + \mu_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} \\ G_2 &= \mu_{\text{NH}_3} (n_{\text{NH}_3} + 2dn) + \mu_{\text{N}_2} (n_{\text{N}_2} - dn) + \mu_{\text{H}_2} (n_{\text{H}_2} - 3dn) \\ dG &= G_2 - G_1 = (2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2}) dn\end{aligned}$$

La corrispondente energia libera di reazione è definita allo stesso modo visto precedentemente

$$\Delta_r G = \frac{dG}{dn} = 2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2}$$

e ha lo stesso significato fisico. Essa corrisponde alla differenza tra l'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti, in accordo con i coefficienti stechiometrici della reazione. Ricordare che  $\Delta_r G$  dipende dalle quantità delle sostanze coinvolte nella reazione. Dato che  $\Delta_r G$  è la pendenza della curva di  $G$  in funzione di  $n$ , la condizione di minimo si realizzerà quando

$$\Delta_r G = 0 \quad \text{condizione di equilibrio chimico}$$

Adesso è necessario esprimere i potenziali chimici attraverso le concentrazioni o la quantità delle sostanze.

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= 2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} \\ &= 2\mu_{NH_3}^0 + 2RT \ln(P_{NH_3}/P^0) - \mu_{N_2}^0 - RT \ln(P_{N_2}/P^0) - 3\mu_{H_2}^0 - 3RT \ln(P_{H_2}/P^0) \\ &= 2\mu_{NH_3}^0 - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0 + RT \left[ \ln(P_{NH_3}/P^0)^2 - \ln(P_{N_2}/P^0) - \ln(P_{H_2}/P^0)^3 \right] \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{(P_{NH_3}/P^0)^2}{(P_{N_2}/P^0)(P_{H_2}/P^0)^3} \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln K \\ &= 0 \end{aligned}$$

Anche per questa reazione abbiamo definito un'energia libera standard di reazione

$$\Delta_r G^0 = 2\mu_{NH_3}^0 - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0$$

e la costante di equilibrio (le pressioni sono quelle all'equilibrio)

$$K = \frac{(P_{NH_3}/P^0)^2}{(P_{N_2}/P^0)(P_{H_2}/P^0)^3}$$

La relazione finale è la stessa già vista

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

che mette in relazione la costante di equilibrio con i potenziali chimici standard.

Da questa seconda trattazione appare chiaro che si può estendere questa trattazione a qualsiasi equilibrio chimico. È sufficiente considerare tutte le sostanze in gioco con i loro coefficienti stechiometrici.

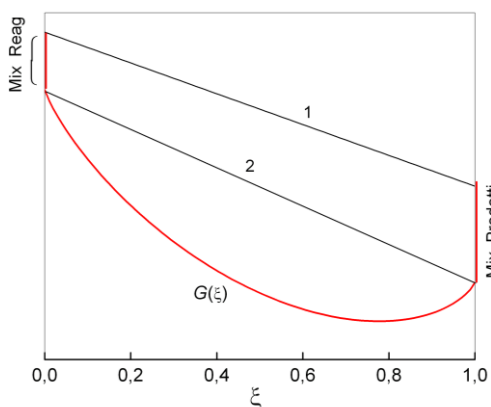
Abbiamo finora considerato reazioni in fase gassosa. L'estensione ad altri fasi richiede una generalizzazione della formula del potenziale chimico in funzione della concentrazione

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J$$

in cui  $a_J$  è l'**attività** (adimensionale) della sostanza J-esima. Per poter trattare indifferentemente solidi, liquidi e gas le quantità  $a_J$  e  $\mu_J^0$  assumono un significato diverso a seconda dello stato di aggregazione della sostanza J

gas	$a_J = P_J / P^0$ per i gas perfetti. Una modifica è necessaria per i gas reali.	$\mu_J^0$ è il potenziale chimico standard a $P^0 = 1$ bar.
liquido, solido	$a_J = x_J$ in cui $x_J$ è la frazione molare; vale per soluzioni ideali. Per soluzioni non ideali occorre inserire un coefficiente di attività.	$\mu_J^0$ è il potenziale chimico della sostanza pura: $\mu_J^0 = \mu_J^*$

liquidi e solidi puri	$a_j = 1$ per reazioni in fase eterogena	$\mu_j^0$ è il potenziale chimico della sostanza pura: $\mu_j^0 = \mu_j^*$
-----------------------	--	--



La figura sotto riporta la curva generale dell'andamento dell'energia libera in funzione del grado di avanzamento della reazione  $\xi$ , che convenzionalmente vale 0 quando sono presenti solo i reagenti e vale 1 quando sono presenti solo i prodotti. L'energia libera per i reagenti sarà data dai loro potenziali chimici standard cui va sommata l'energia libera di mescolamento dei soli reagenti. Lo stesso vale per i prodotti a  $\xi=1$ . Se i prodotti e i reagenti non si mescolassero tra di loro la curva rappresentativa sarebbe la 2. Per gradi di avanzamento intermedi, includendo il mescolamento di tutte le sostanze, la curva rappresentativa è invece quella rossa.

## Dipendenza della miscela di equilibrio dalla pressione

La costante di equilibrio dipende da  $\Delta_r G^0$  che è definito alla una pressione di 1 bar e che quindi non dipende dalla pressione. Segue che anche  $K$  non dipende dalla pressione. Invece la composizione di equilibrio può dipendere dalla pressione nel caso in cui nella reazione siano coinvolti dei gas.

Consideriamo per esempio la reazione in fase gassosa



e scriviamo la costante di equilibrio

$$K = \frac{(P_B / P^0)^2}{(P_A / P^0)} = \frac{P_B^2 / P^2}{P_A P^0 / P^2} = \frac{x_B^2}{x_A} \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

Se  $P$  aumenta, affinché  $K$  rimanga costante deve diminuire la frazione  $x_B^2 / x_A$  ovvero deve aumentare  $x_A$  e per conseguenza diminuire  $x_B$ , il che significa che l'equilibrio si sposta verso i reagenti.

In accordo con il principio di **Le Chatelier**, l'equilibrio si sposta in modo da opporsi alla sollecitazione esterna, in questo caso una variazione di pressione. Infatti, se  $P$  aumenta l'equilibrio si sposta nella direzione in cui il numero di moli diminuisce e quindi il sistema all'equilibrio tende a diminuire la sua pressione. Viceversa se  $P$  diminuisce l'equilibrio si sposta in modo da aumentare il numero di moli di gas, per cui il sistema tende a compensare la diminuzione di  $P$  aumentando la sua pressione. Supponiamo di operare in un certo volume e, una volta raggiunto l'equilibrio chimico, misuriamo una certa pressione. Se adesso dimezziamo il volume a  $T=\text{cost}$ , potremmo aspettarci che la pressione raddoppi, e questo effettivamente avviene se  $\Delta n = 0$ . Negli altri casi osserviamo un aumento di pressione ma in misura inferiore al raddoppio, in accordo con il principio di Le Chatelier.

## Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura

Supponiamo di cedere del calore a una miscela de reazione all'equilibrio. Ci aspettiamo che la temperatura del sistema aumenti e così avviene. Dato che la costante di equilibrio dipende dalla temperatura, cerchiamo di capire come cambia la composizione della miscela all'equilibrio e in

particolare se l'equilibrio si sposta verso i reagenti o verso i prodotti. Applicando il principio di Le Chatelier si può affermare che:

**Se una miscela di reazione assorbe calore (quindi  $T$  aumenta) l'equilibrio chimico si sposta in modo da assorbire calore, cioè nella direzione endotermica.**

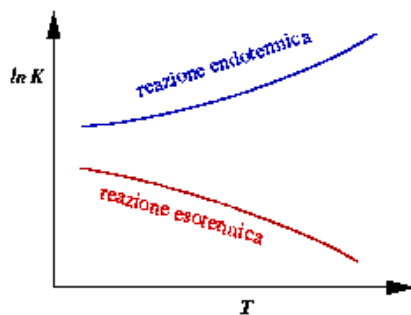
**Se il sistema cede calore (quindi si raffredda), l'equilibrio si sposta nella direzione esotermica in modo da compensare (parzialmente) la perdita di energia.**

Per un aumento di temperatura si possono avere tre risposte del sistema, in dipendenza dell'entalpia di reazione  $\Delta_r H = \sum_j \nu_j H_j =$  calore di reazione

a. se  $\Delta_r H > 0$  (reazione *endotermica*)  $K$  aumenta all'aumento di  $T$ , e dunque la reazione viene favorita riscaldando; l'equilibrio si sposta verso i prodotti al crescere di  $T$ .

b. se  $\Delta_r H < 0$  (reazione *esotermica*)  $K$  diminuisce aumentando  $T$ , e dunque la reazione viene favorita raffreddando; l'equilibrio si sposta verso i reagenti al crescere di  $T$ .

c. se  $\Delta_r H = 0$  (reazione *adiabatica*)  $K$  non cambia al variare della temperatura



Il grafico mostra un tipico andamento della costante di equilibrio con la temperatura.