

Varianza

Fasi di un sistema eterogeneo

Le fasi di un sistema eterogeneo sono costituite singolarmente da una o più porzioni percettibili di materia fisicamente e chimicamente omogenea, separabili, con mezzi fisici, le une dalle altre.

Variabili di un equilibrio chimico

Variabili Fisiche: Temperatura e Pressione

Variabili Chimiche: Componenti indipendenti del sistema

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

Gradi di libertà o varianza di un sistema eterogeneo in equilibrio

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

Legge di Gibbs o regola delle fasi

Consideriamo un sistema in equilibrio, costituito da:

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

Per descrivere la composizione di ciascuna delle f fasi sono sufficienti i valori delle frazioni molari di $(C - 1)$ specie ($\sum x_i = 1$),

Il numero totale delle **variabili chimiche indipendenti** relative alle f fasi è : $f(C - 1)$ aggiungiamo a queste anche le **due variabili fisiche T e P**, anch'esse indipendenti si ha:

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

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

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

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

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

Legge di Gibbs o regola delle fasi:

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

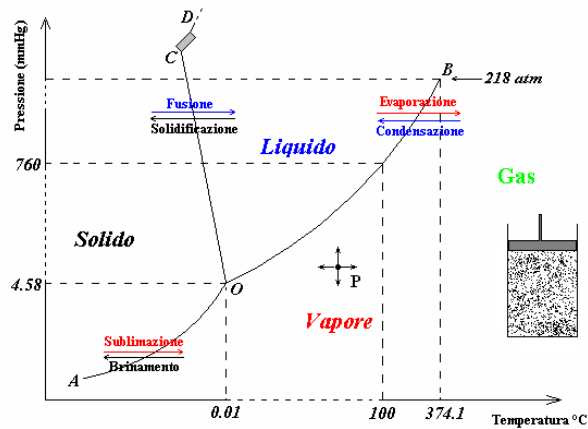
$$V = C + 2 - f$$

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

2 = Variabili termodinamiche P e T

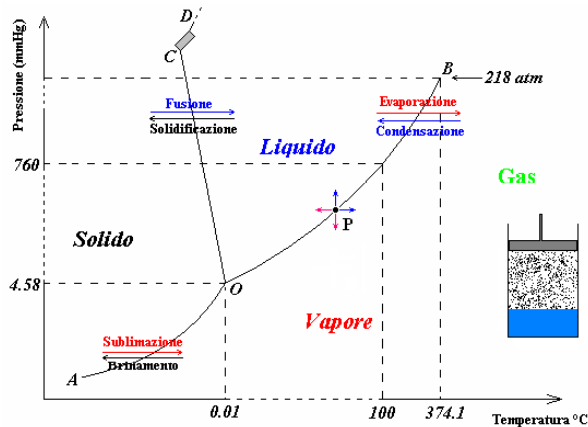
f = n° delle fasi

Analisi grafica della varianza e dei gradi di libertà del sistema



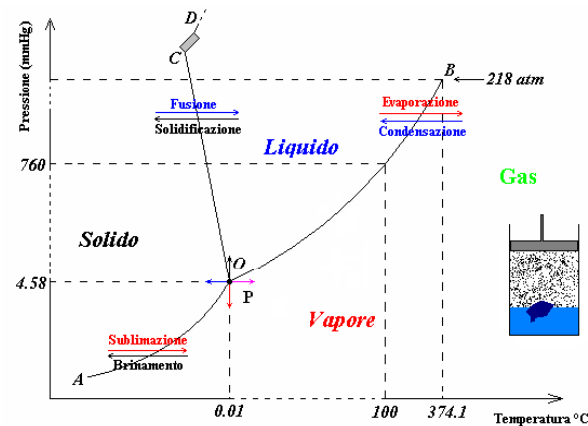
Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua è sottoforma di vapore è alla pressione P e alla temperatura T;

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



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

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



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

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

Legge di Gibbs o regola delle fasi in presenza di reazioni chimiche:

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

$$V = C + 2 - f - R$$

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

2 = Variabili termodinamiche P e T

f = n° delle fasi

R = n° di equazioni e relazioni stechiometriche che si possono scrivere per la reazione

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

Esempio 1:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla temperatura T in recipiente chiuso e inizialmente vuoto NH_4Cl solido



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

specie chimiche:	3	NH_4Cl , NH_3 , HCl
relazioni di equilibrio:	1	$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}$
relazioni stechiometriche	1	$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$

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

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

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

Esempio 2:

due quantità scelte a caso di NH_3 e di HCl vengono poste in un recipiente chiuso di adatto volume e inizialmente vuoto, alla stessa temperatura T del caso precedente



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

specie chimiche: 3 NH_4Cl , NH_3 , HCl

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

relazioni stechiometriche 0

componenti indipendenti 2 (= 3 - (1 + 0)) i componenti indipendenti sono: NH_3 e HCl

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

Si possono variare 2 dei parametri intensivi P , T o C_i , l'altro, perché rimangano costanti il numero delle fasi (2), varierà di conseguenza

Esempio 3:

Si consideri l'equilibrio realizzato riscaldando alla temperatura T in recipiente chiuso e inizialmente vuoto CaCO_3 solido

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



Componenti chimici 3 CaCO_3 , CaO , CO_2

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

Relazioni stechiometriche 0

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

Variabili termodinamiche 2 (P e T)

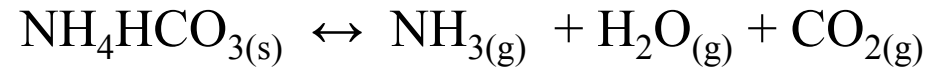
n° delle fasi 3 (due solide e una gassosa)

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

Esempio 4:

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

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



Componenti chimici 4 NH_4HCO_3 , NH_3 , H_2O , CO_2

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

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

Componenti indipendenti 4 - (1 + 2) = 1 il componente indipendente è NH_4HCO_3

Variabili termodinamiche 2 (P e T)

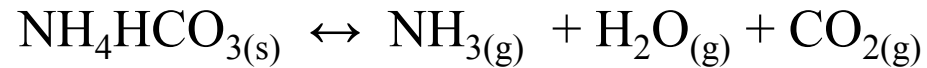
n° delle fasi 2 (una solida e una gassosa)

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

Esempio 4a:

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

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



Componenti chimici 4 NH_4HCO_3 , NH_3 , H_2O , CO_2

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

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

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

Variabili termodinamiche 2 (P e T)

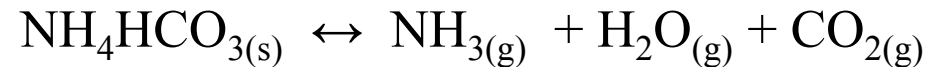
n° delle fasi 2 (una solida e una gassosa)

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

Esempio 4b:

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

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



Componenti chimici 4 NH_4HCO_3 , NH_3 , H_2O , CO_2

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

Relazioni stechiometriche 0

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

Variabili termodinamiche 2 (P e T)

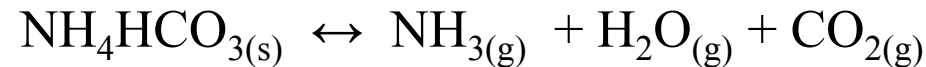
n° delle fasi 2 (una solida e una gassosa)

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

Esempio 4c:

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

Si raggiunge il seguente equilibrio:



Componenti chimici 4 NH_4HCO_3 , NH_3 , H_2O , CO_2

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

Relazioni stechiometriche 0

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

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

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

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