

SOLUBILITÀ DEI SOLIDI NEI LIQUIDI

In base ai dati termodinamici:

$$\Delta G < 0$$

processo spontaneo

$$\Delta G = 0$$

processo all'equilibrio

$$\Delta G > 0$$

è spontaneo il processo opposto

Equazione di Gibbs-Helmholtz:

$$G = H - TS \longrightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

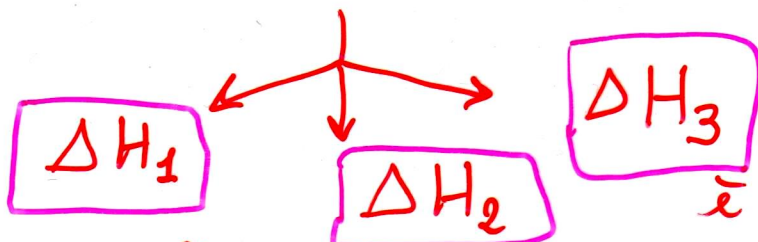
ma poiché consideriamo processi a $T = k$ e $P = k$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = k)$$

① STUDIO DEL TERMINE " ΔH "

$$H = U + PV \longrightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

$$\Delta H = \Delta U$$



apprezz. $P = k$
solo per
gas, quindi
per ora si trascura

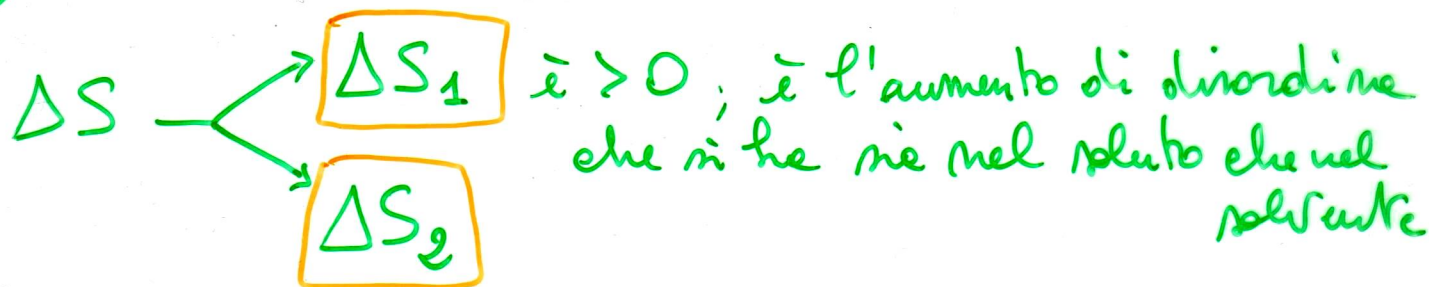
$\bar{v} < 0$; è l'en. liberata del
processo di dissolut.
e solvates. delle
sostanze.

$\bar{v} > 0$; è l'en. che
dobbiamo fornire per
il dissolversi delle
molecole di soluto

$\bar{v} > 0$; è l'en.
che dobbiamo fornire
per creare buchi nel
solvente per fare spazio
alle molecole del soluto

$$\Delta H = \Delta U = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

② STUDIO DEL TERMINE " ΔS "



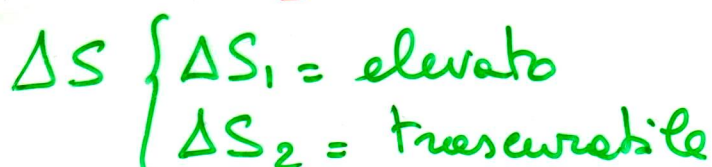
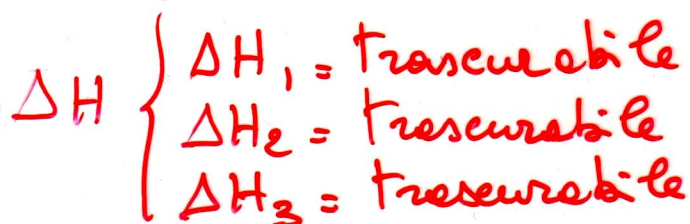
ΔS_2 $\bar{e} < 0$; \bar{e} l'ordine conseguente alla dissoluzione e solvatazione delle sostanze (v. ΔH_3)

1° ESEMPIO \equiv SOLUTO APOLARE + SOLV. APOLARE

SOLUTO APOLARE



SOLVENTE APOLARE

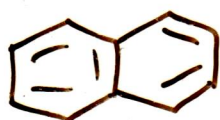


$$\Delta G = -T\Delta S_1 < 0$$

processo sempre spontaneo

2° ESEMPIO \equiv SOLUTO APOLARE + SOLV. POLARE

SOLUTO APOLARE



SOLVENTE POLARE



$$\Delta G = \Delta H_2 - T\Delta S_1 \quad \text{dall'esperienza: } |\Delta H_2| > |T\Delta S_1|$$

da cui $\Delta G > 0$ processo non spontaneo

3° ESEMPIO \equiv SOLV. APOLARE + SOLUTO POLARE

SOLUTO POLARE

NaCl cloruro di sodio

SOLV. APOLARE

CCl_4 tetracloruro di carbonio

$\Delta H_1 =$ elevato

$\Delta H_2 =$ trascurabile

$\Delta H_3 =$ trascurabile

$\Delta S_1 =$ elevato

$\Delta S_2 =$ trascurabile

$$\Delta G = \Delta H_1 - T\Delta S_1 \text{ e poich\`e } |\Delta H_1| > |T\Delta S_1|$$

$\Delta G > 0$ processo non spontaneo

4° ESEMPIO \equiv SOLV. POLARE + SOLUTO POLARE

SOLUTO POLARE

NaCl

SOLVENTE POLARE

H_2O

$\Delta H_1 =$ elevato

$\Delta H_2 =$ elevato

$\Delta H_3 =$ elevato

$\Delta S_1 =$ elevato

$\Delta S_2 =$ elevato

non si pu\`o generalizzare:
dipende caso per caso: ad es,

caso A $\equiv \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \Delta H \approx 0$; non c'è variaz. Temperature
reat. Termoneutrale.

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \Delta H > 0$; il contenitore si raffredda subito
reat. Endotermica.

$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \Delta H < 0$; il contenitore si surriscalda
reat. Eso termica.

$\Delta H_1 = \Delta S_1 = K$ (sono tutti solidi ionici)

$\Delta H_2 = K$ ($\approx \text{H}_2\text{O}$ per tutti)

ΔH_3 e di conseguenza ΔS_2 sono i contributi di

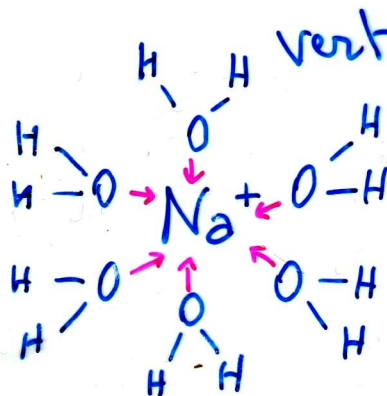
① CONFRONTO NaCl - NH_4Cl

$$\Delta H_{3\text{TOT}} = \Delta H_{3\text{CAT.}} + \Delta H_{3\text{AN.}}$$

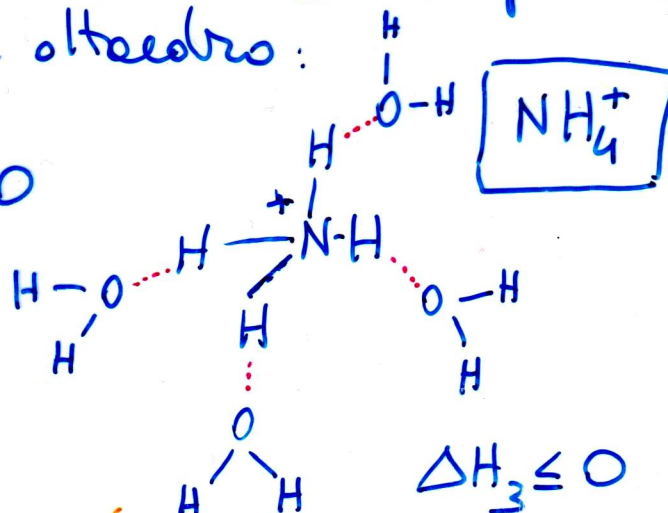
Nel confronto tra Na^+ ed NH_4^+ , l' Na^+ comporta un $\Delta H_{3\text{CAT}}$ (e quindi un $\Delta H_{3\text{TOT}}$) più favorevole (più negativo), mentre $\Delta H_{3\text{NH}_4^+} \leq 0$.
Questo per le diverse capacità di solvatare dei due cationi:



forme LEGAMI DATIVI con molecole di H_2O , circondandosi di 6 molecole disposte ai vertici di un ottaedro:



$$\Delta H_3 \ll 0$$

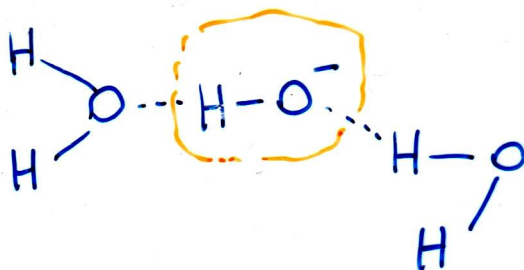
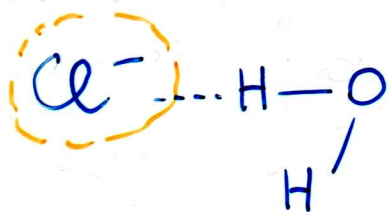


$$\Delta H_3 \leq 0$$

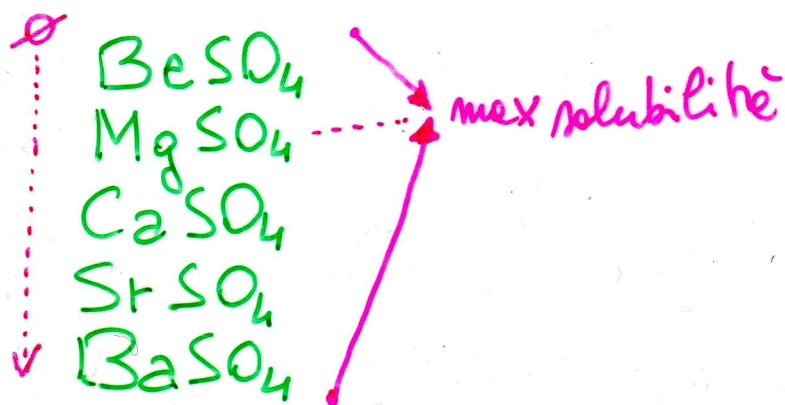
② CONFRONTO NaCl - NaOH

$$\Delta H_{3\text{TOT}} = \Delta H_{3\text{CAT.}} + \Delta H_{3\text{AN.}}$$

Nel confronto tra Cl^- ed OH^- , è quest'ultimo ad avere un ΔH_3 più favorevole ($\ll 0$), poiché si solvate molto meglio fungendo sia da ACCETTORE che da DONATORE di leg. H (mentre il Cl^- può essere solo un ACCETTORE). Inoltre Cl^- è meno elettronegativo di O, quindi il leg. è più debole.



CASO B \equiv SOLFATI DEI METALLI ALCALINO-TERROS



$$F = G \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

$$\Delta H_1 \approx K$$

$$\Delta H_2 = K \text{ (} \sim \text{H}_2\text{O mult.)}$$

$$\Delta S_1 = K \text{ (tutti sali ionici)}$$

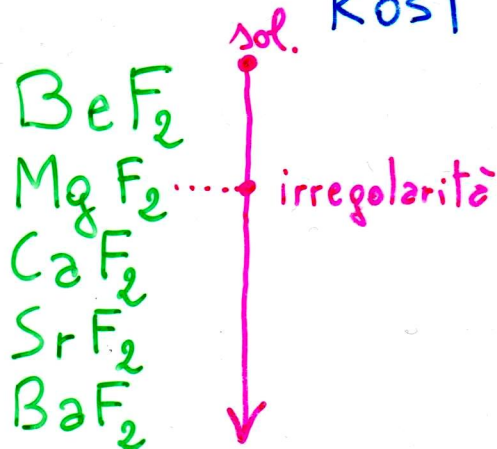
$$\Delta S_2 \approx K$$

ΔH_3 = dipende dalle molecole di acqua di cristallizzazione

MOLEC. D'H₂O CRISTALL.

BeSO ₄	4
MgSO ₄	6
CaSO ₄	2
SrSO ₄	—
BaSO ₄	—

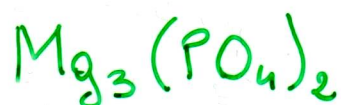
CASO C \equiv FLUORURI DEI METALLI ALCALINO-TERROS



$$F = G \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

ΔH_1 in questo caso prevale, più che il ΔH_3 , tranne che nel caso del Mg²⁺

CASO D \equiv FOSFATI DI ELEMENTI DEL TERZO PERIODO



solub.



$$F = G \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

CASO E \equiv ALOGENURI DEI METALLI ALCALINI

Solubilit.



$$F = G \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

ΔH_1 = in relazione alla forza di Coulomb

ΔH_2 = in relazione alle energie di solvatazione

CsI : ΔH_1 molto basso ma anche ΔH_2 molto basso

LiF : ΔH_1 elevato, ΔH_2 anch'esso elevato

LiI : ΔH_1 basso, ΔH_2 abbastanza elevato

CASO F \equiv COMPORTAMENTO DEI SOLFURI

DI CATIONI BIVALENTI

$$\chi_s = 2.5$$

	$\chi_{\text{CAT.}}$	% caratt. ionico	K_s
1 $\left[\begin{array}{l} \text{MnS} \\ \text{CoS} \\ \text{NiS} \\ \text{ZnS} \end{array} \right.$	1,4	26%	10^{-10}
	1,5	22%	10^{-21}
	1,5	22%	10^{-22}
	1,5	22%	10^{-23}
SnS	1,55	21%	10^{-27}
CdS	1,6	19%	10^{-28}
2 $\left[\begin{array}{l} \text{CuS} \\ \text{HgS} \end{array} \right.$	1,75	15%	10^{-36}
	1,9	9%	10^{-52}

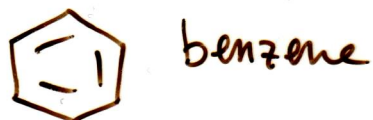
MISCIBILITÀ TRA LIQUIDI

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \cancel{P\Delta V} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

1° ESEMPIO \equiv LIQUIDI ENTRAMBI APOLARI



CCl_4 tetracloruro di carbonio

$$\Delta H_1 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta H_2 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta H_3 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta S_1 > 0 \text{ (valore medio)}$$

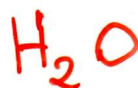
$$\Delta S_2 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta G = -T\Delta S_1 < 0$$

processo sempre spontaneo

2° ESEMPIO \equiv LIQ. APOLARE + LIQ. POLARE

CCl_4 tetracloruro di carbonio
(liquido apolare)



(liquido polare)

$$\Delta H_1 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta H_2 = \text{elevato}$$

$$\Delta H_3 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta S_1 > 0$$

$$\Delta S_2 = \text{trascurabile}$$

$$\Delta G = \Delta H_2 - T\Delta S_1$$

$$|\Delta H_2| > |T\Delta S_1|$$

$$\Delta G > 0$$

spontaneo il processo opposto:
sono immiscibili

3° ESEMPIO \equiv LIQUIDI ENTRAMBI
POLARI

H_2O
(acqua; liq. polare)

CH_3CH_2-OH
(etanolo; liq. polare)

$\Delta H_1 = \text{elevato}$ $\Delta H_2 = \text{elevato}$ $\Delta H_3 = \text{elevato}$
 $\Delta S_1 = \text{elevato}$ $\Delta S_2 = \text{elevato}$

$$|\Delta H_1 + \Delta H_2| \geq |\Delta H_3| \quad \Delta H \geq 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{processo sempre spontaneo}$$

SOLUBILITÀ DEI GAS NEI LIQUIDI

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + \cancel{V\Delta P} \quad (P = K)$$

STUDIO DEL ΔH :

ΔU = somma di 2 contributi:

ΔU_1 = en. da fornire al liq. per formare buchi per accogliere molec. di gas. > 0

ΔU_2 = en. che si sprigiona dal processo di dissolut e solvates del gas, di segno opposto al ΔU_1 : < 0

$P\Delta V$

- P = sempre positivo (si lavora o a p atmo. o a p maggiori, mai minori)
- ΔV = sempre negativo (la variaz. di volume è sempre nel senso di una diminuzione).

$P\Delta V$ sempre < 0 sempre favorevole al processo di dissolut.

STUDIO DEL ΔS :

Dalla somma di 2 contributi:

ΔS_1 = entropia del disordine che si ha nel liq. > 0

ΔS_2 = aumento di ordine dovuto alle solvates. quando il sistema raggiunge l'equilibrio: < 0

1° ESEMPIO \equiv GAS APOLARE + LIQ. APOLARE

GAS APOLARE

$\text{HC} \equiv \text{CH}$ acetilene

LIQUIDO APOLARE

CCl_4 tetracloruro di Carbonio

$\Delta U_1 = \text{trascurabile}$; $\Delta U_2 = \text{trascurabile}$

$P\Delta V = \text{sempre} < 0$, favorevole al processo

$\Delta S_1 =$  > 0

ΔS_2  > 0

trascurabile

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S_1 < 0$$

2° ESEMPIO \equiv GAS APOLARE + LIQ. POLARE

$\text{HC} \equiv \text{CH}$ acetilene

H_2O acqua (polare)

$\Delta U_1 = \text{anzi} \text{ elevato}$; $\Delta U_2 = \text{trascurabile}$

$P\Delta V < 0$

ΔS_1 elevato > 0 ; $\Delta S_2 \sim 0$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S > 0$$

$$|\Delta U_1| > |P\Delta V + \Delta S_1|$$

3° ESEMPIO \equiv GAS POLARE + LIQ. POLARE

GAS POLARE

LIQ. POLARE

HCl

H_2O



$\text{leg H} = \text{ottima solvata}$

$\Delta U_1 = \text{elevato}$

$\Delta U_2 = \text{molto elevato}$ $P\Delta V < 0$

$\Delta S_1 = \text{elevato}$

$\Delta S_2 = \text{molto elevato}$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S < 0$$

4° ESEMPIO \equiv GAS POLARE + LIQ. APOLARE

HCl



$\Delta U_1 = \text{trascuribile}$

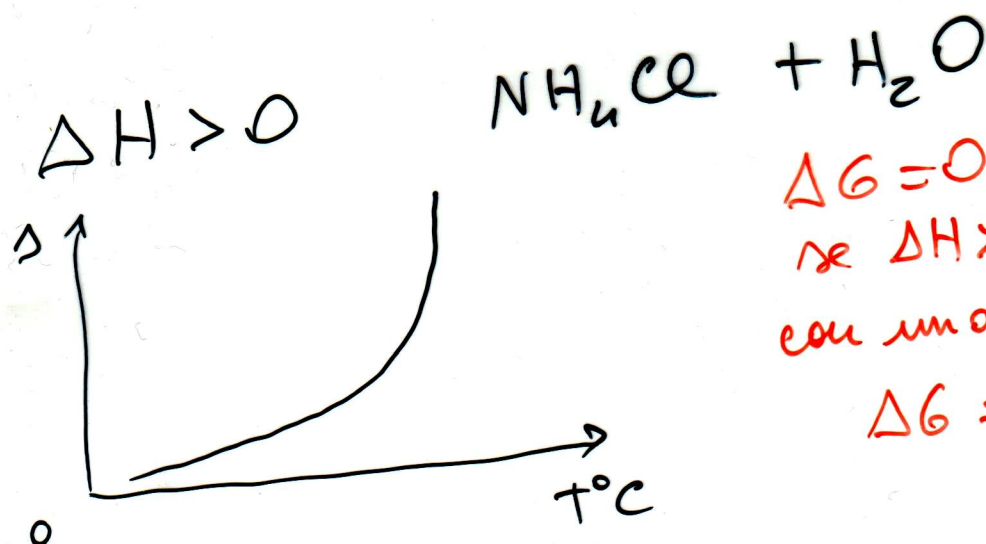
$\Delta U_2 = \text{trascuribile}$

$P\Delta V < 0$

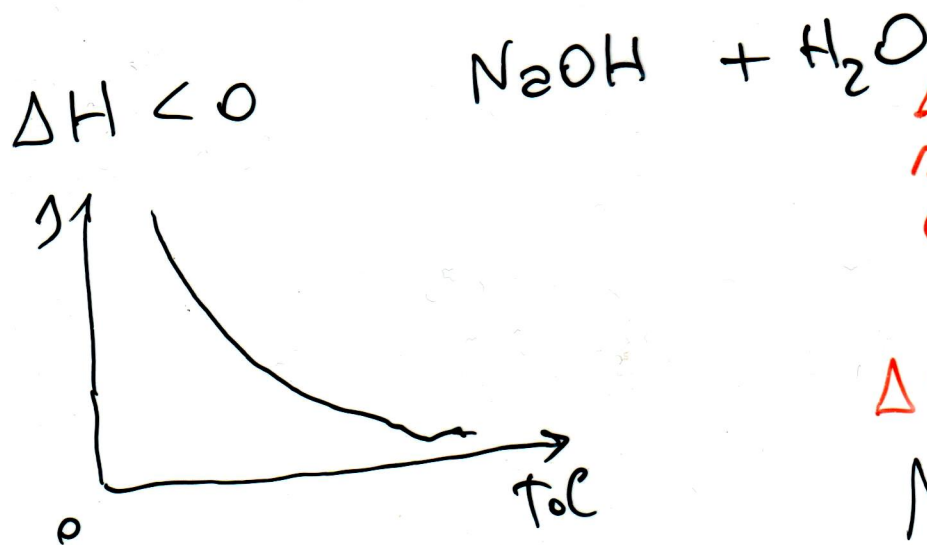
$\Delta S_1 = \text{trascuribile} > 0$

$\Delta S_2 = \text{trascuribile}$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S > 0$$

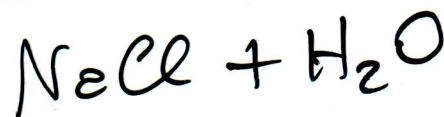


$\Delta G = 0$ $\Delta H = T\Delta S$
 $\Delta H > 0, T\Delta S > 0$
 con un'amm. di T $\Delta H < T\Delta S$
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$



$\Delta G = 0$ $\Delta H = T\Delta S$
 $\Delta H < 0, T\Delta S < 0$
 con un'amm. di T cresce $T\Delta S$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$



$\Delta H = 0$

