

**Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione**  
**Insegnamento di Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



# **Equilibri Eterogenei (integr. cap. 12 e 17)**

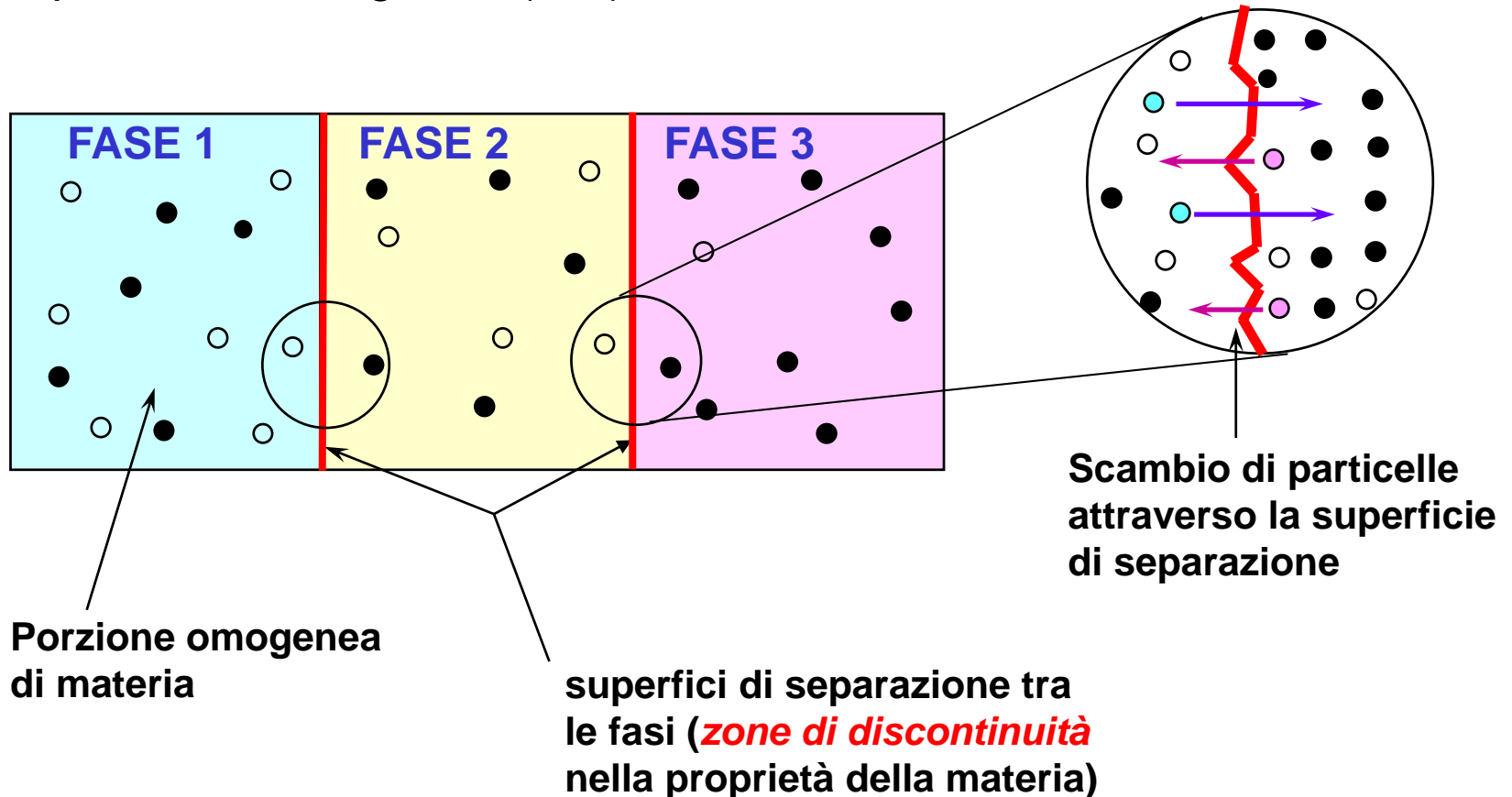
Prof. Attilio Citterio  
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



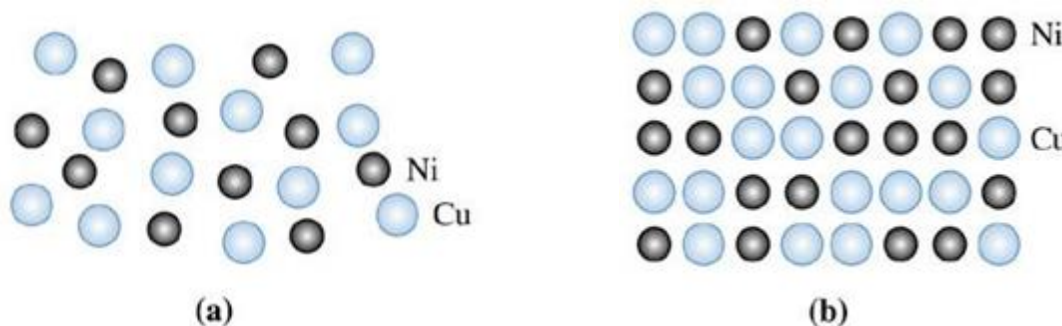
# SISTEMA ETEROGENEO

Sistema contenente zone di diversa distribuzione o natura delle particelle: si evidenziano delle linee di separazione tra zone di diversa composizione omogenea (fasi).



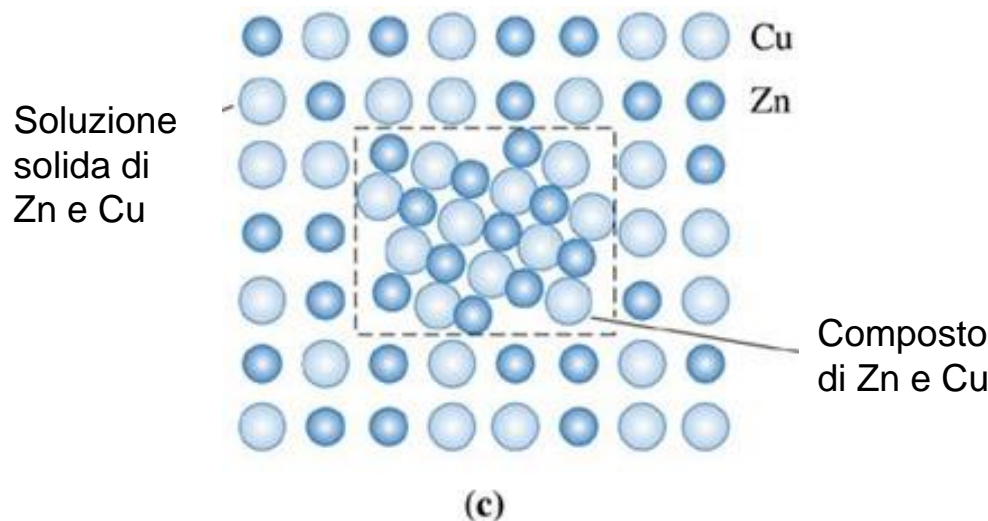


# La Separazione di Fase si Realizza anche su Scala Micro!!!



(a) Il rame liquido e il nichel liquido sono tra loro completamente miscibili.

(b) La lega solida rame-nichel mostra nel solido completa solubilità, con atomi di rame e nichel che occupano a caso i nodi del reticolo.



(c) Nelle leghe rame-zinco contenenti più del 30% di Zn, si forma una seconda fase a causa della limitata solubilità dello zinco nel rame.



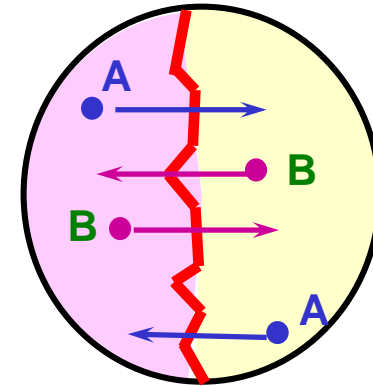
# Equilibrio Eterogeneo

N° particelle A  $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$  = N° particelle A  $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$

N° particelle B  $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$  = N° particelle B  $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$

N° particelle C  $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$  = N° particelle C  $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$

ecc.



## Condizioni per l'equilibrio eterogeneo

$$dG_{A \text{ (fase 1)}} = dG_{A \text{ (fase 2)}}$$

$$dG_{B \text{ (fase 1)}} = dG_{B \text{ (fase 2)}}$$

$$dG_{C \text{ (fase 1)}} = dG_{C \text{ (fase 2)}}$$

ecc.

$$\mu_{A \text{ (fase 1)}} = \mu_{A \text{ (fase 2)}}$$

$$\mu_{B \text{ (fase 1)}} = \mu_{B \text{ (fase 2)}}$$

$$\mu_{C \text{ (fase 1)}} = \mu_{C \text{ (fase 2)}}$$

ecc.

**L'aggiunta di materia ad una fase ne fa aumentare l'energia libera!**

## Potenziale Chimico ( $\mu$ )

$$G = G(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i \quad -S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n}$$

**POTENZIALE  
CHIMICO**

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Variazione di energia libera associata alla aggiunta di una mole di un componente chimico a  $T$ ,  $P$  e composizione costante.

Dipendenza del potenziale chimico dalla composizione

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{a_i}{a_i^0}$$

$a_i$  = ATTIVITA' della specie  $i$   
 $a_i^0$  = ATTIVITA' della specie  $i$  in condizioni standard.





$$V = C - F + 2$$

$V = N^\circ$  gradi di libertà

Il numero di parametri intensivi che si deve specificare per determinare completamente il sistema

$F = N^\circ$  delle fasi

Le fasi sono tutti i costituenti di composizione omogenea (eventualmente separabili meccanicamente)

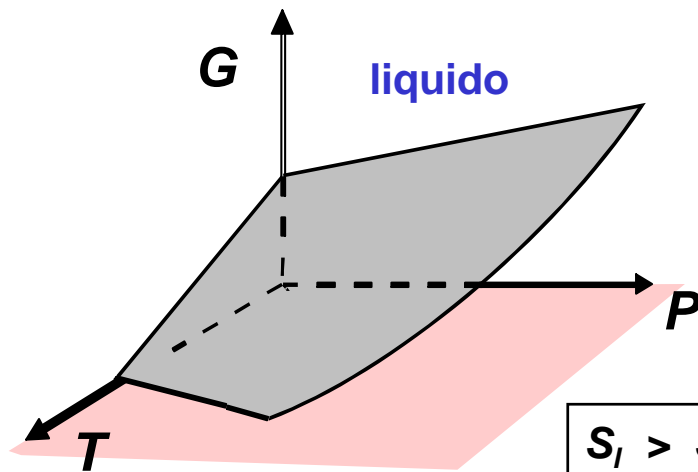
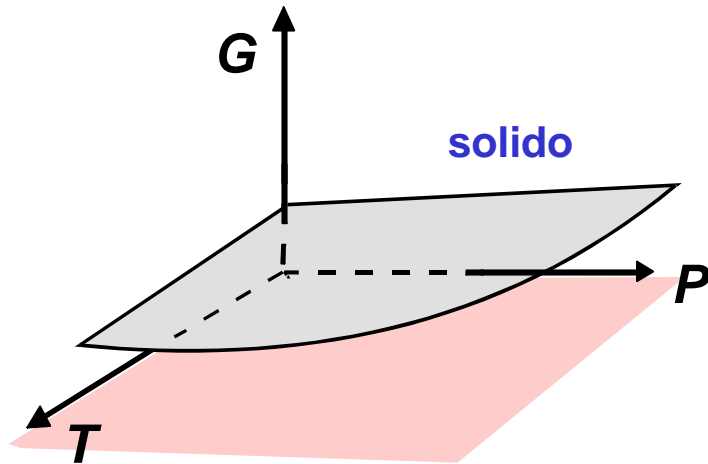
$C = N^\circ$  minimo di componenti (costituenti chimici che si devono specificare per definire tutte le fasi)

$2 = 2$  parametri intensivi

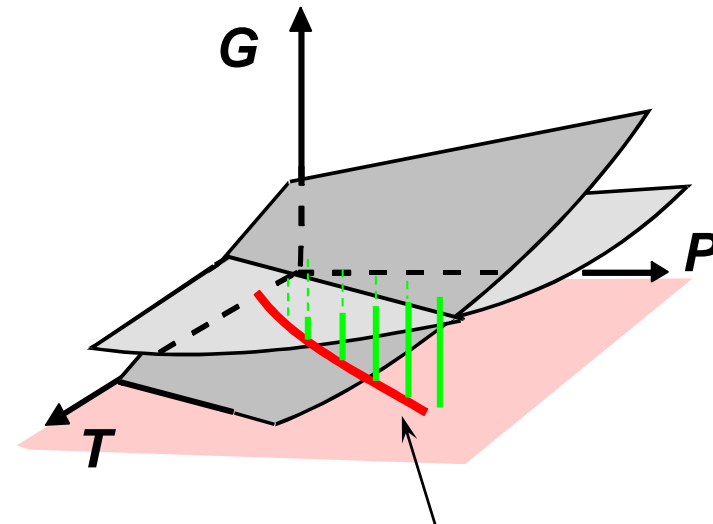
Normalmente = temperatura e pressione



# Equilibri di Fase (Componente Puro)



Equilibrio: Solido  $\rightleftharpoons$  Liquido



Proiezione sul piano  $P, T$  della linea in cui  $dG_s = dG_l$

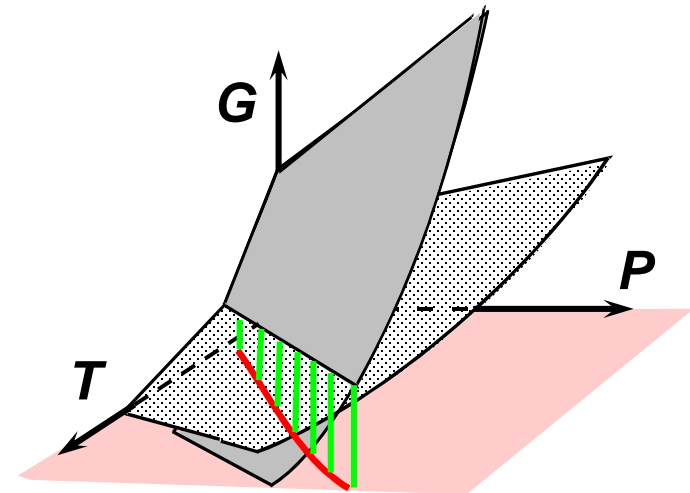
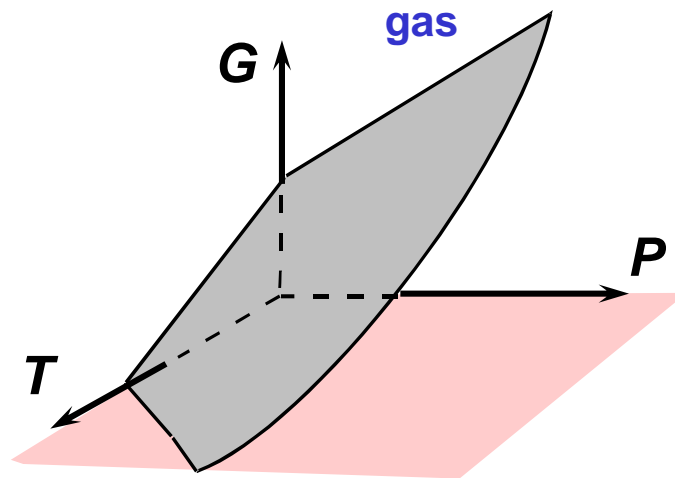
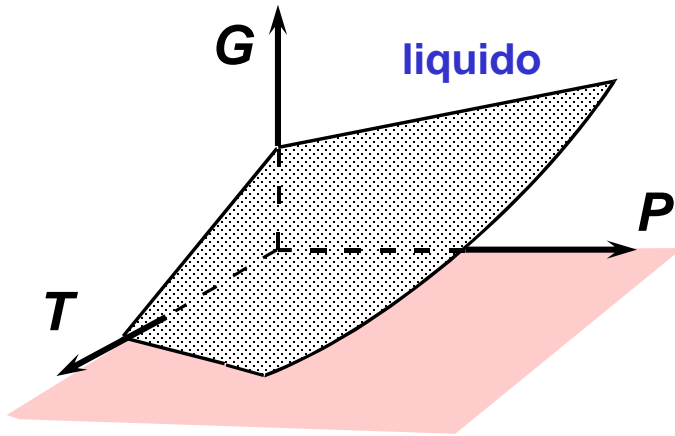
$$\begin{array}{l} S_l > S_s \\ V_l > V_s \quad " \quad V_s > V_l " \end{array}$$





# Equilibri di Fase (1 Componente) l/g

Equilibrio: liquido  $\rightleftharpoons$  gas



$$S_g > S_l$$
$$V_g > V_l$$

Proiezione sul piano  
 $P, T$  della linea in cui  $dG_l$   
 $= dG_g$



# Equazione Clausius-Clapeyron

**Equilibrio:** liquido  $\xrightleftharpoons{T,P}$  gas  $\mu_l = \mu_g$

$$dG_l = dG_g \quad dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$V_l dP - S_l dT = V_g dP - S_g dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{\Delta S_{l \rightarrow g}}{\Delta V_{l \rightarrow g}}$$

in generale

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{per ogni transizione di fase}$$

1<sup>a</sup> versione della forma differenziale dell'equazione di Clapeyron

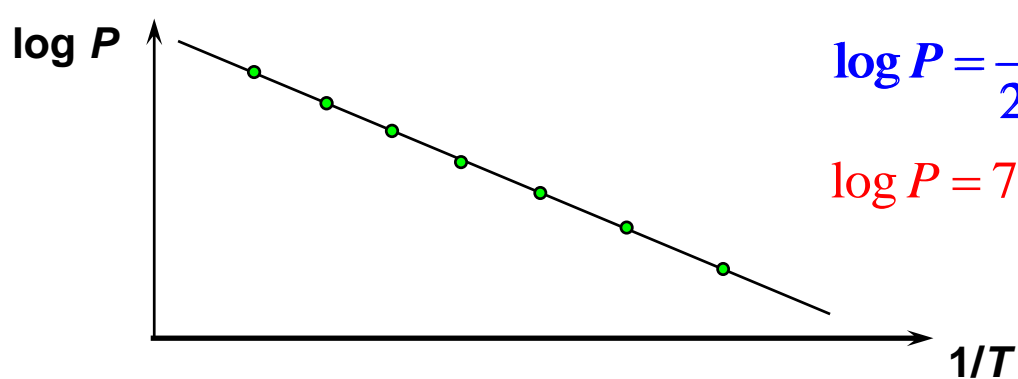
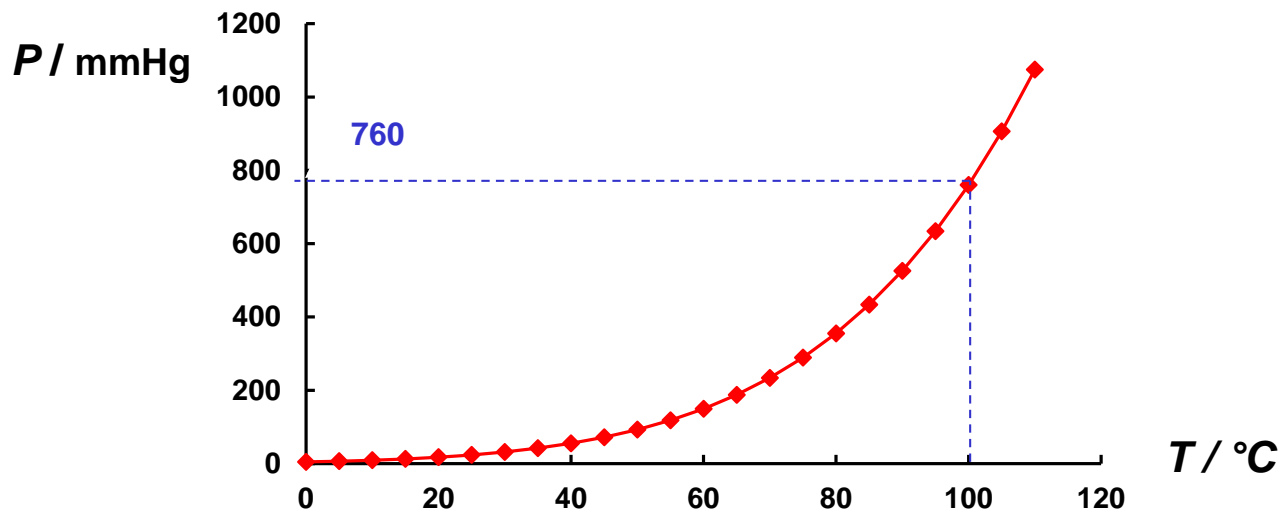
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{eb}}{T \Delta V_{l \rightarrow g}} = \frac{\Delta H_{eb}}{TV_g} = \frac{\Delta H_{eb} P}{RT^2}$$

$$\log P = \frac{\Delta H_{eb}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + cost$$

$P = \text{tensione di vapore (liq.)}$

2<sup>a</sup> versione della forma integrata dell'equazione di Clapeyron

# Tensione di Vapore di un Liquido (H<sub>2</sub>O)



$$\log P = \frac{\Delta H_{eb}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cost}$$

$$\log P = 7.834 - 1780/T$$

*CRC - Handbook of Chemistry and Physics*



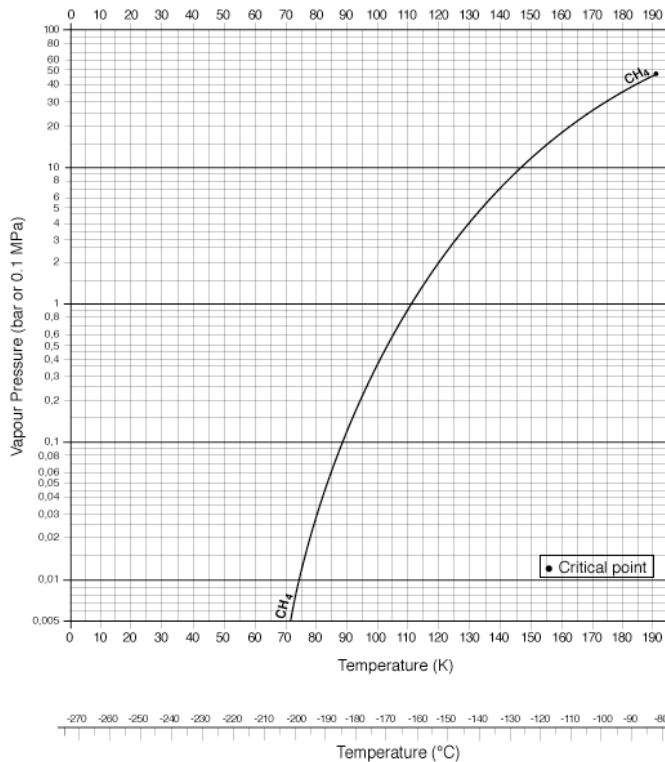
## Esempio

Utilizzare i seguenti dati per il metano, CH<sub>4</sub>:

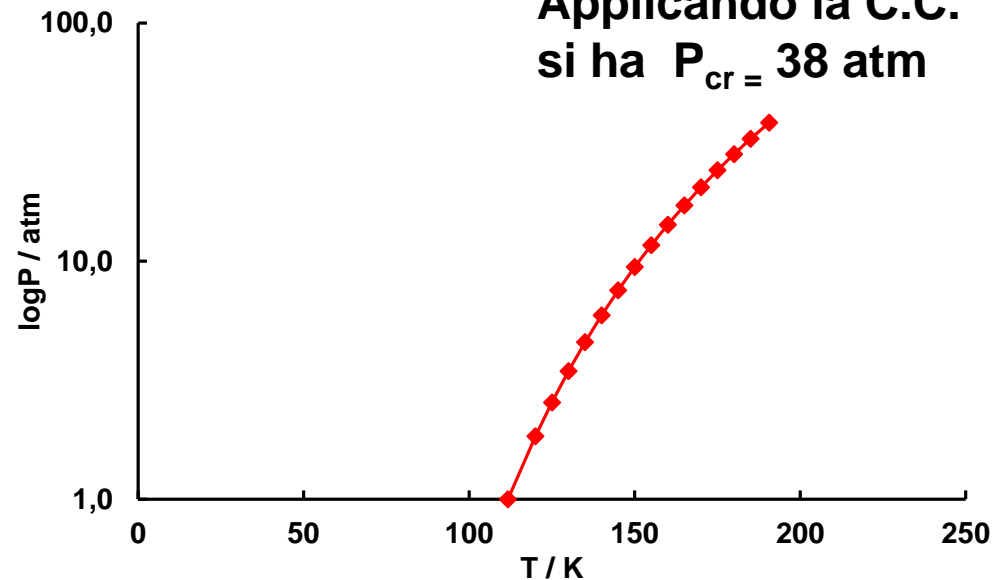
$$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}, 111.7 \text{ K}} = + 8.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ;$$

$$T_{\text{vap}} = 111.7 \text{ K} ; \quad T_{\text{critica}} = 190.6 \text{ K}$$

per calcolare la pressione critica del metano.



In realtà  
 $P_{\text{cr}} = 46 \text{ atm}$





## Diagrammi di Fase

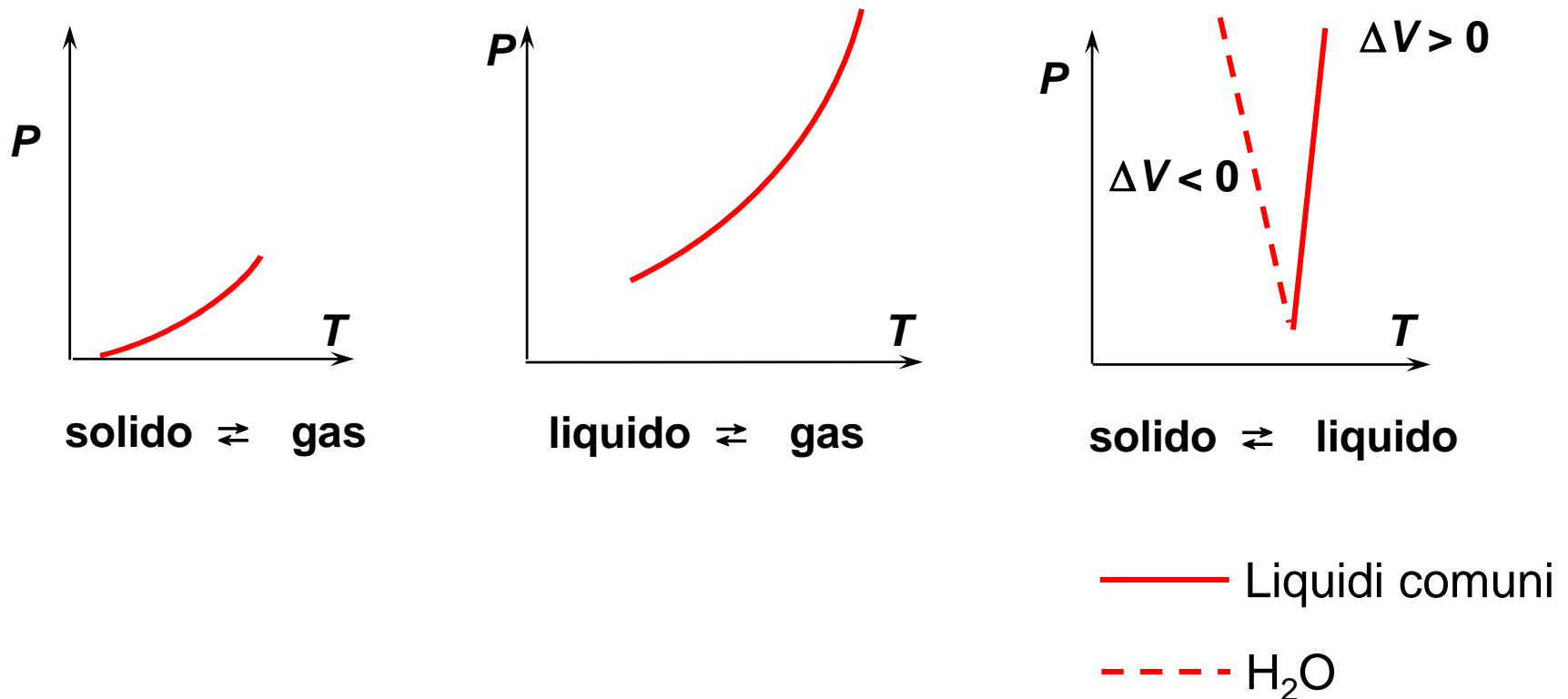
Un **diagramma di fase** è un grafico delle variabili temperatura, pressione, e composizione, e descrivono regioni di temperatura, pressione, e composizione in cui le fasi sono stabili o sono in equilibrio tra loro.

- In un sistema mono-componente la composizione non varia e si riporta in un grafico bi-dimensionale la temperatura vs. la pressione.
- In un sistema bi-componente, se si riportano  $T$ ,  $P$ , e  $\chi$  di uno dei componenti, si richiede un grafico tri-dimensionale. Di norma si mantiene costante o  $T$  o  $P$  e l'altra variabile si riporta contro la  $\chi$ .
- In sistemi tri-componenti o ternari  $P$  e  $T$  sono normalmente mantenuti costanti e le variabili composizione sono riportate in coordinate triangolari.

I diagrammi di fase sono difficili da riportare in grafico e visualizzare in sistemi multi-componenti e una pratica tipica è quella di tenere una o più variabili costante e si riporta le altre variabili tra loro nel modo più visivamente accessibili a 2- e 3-dimensioni.



I diagrammi di fase si sviluppano dalle **curve di raffreddamento**, grafici che riportano come varia la temperatura col tempo quando un sistema viene raffreddato, sotto esemplificato per esempio per l'acqua:





# Diagrammi di Stato ad un Componente

Diagramma di stato

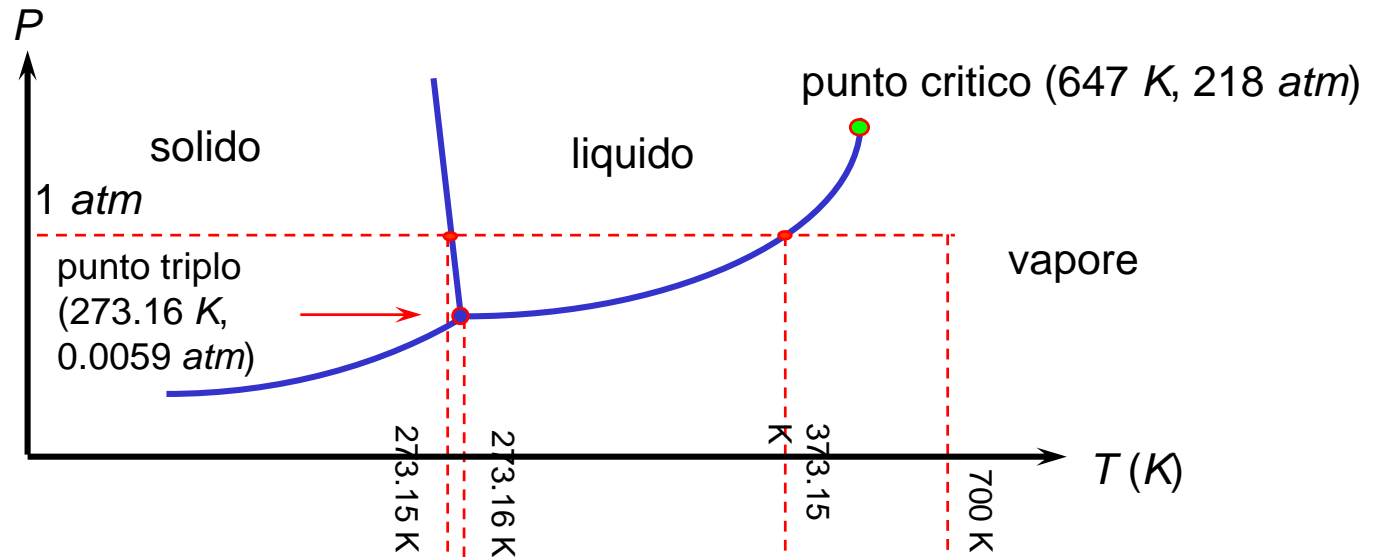
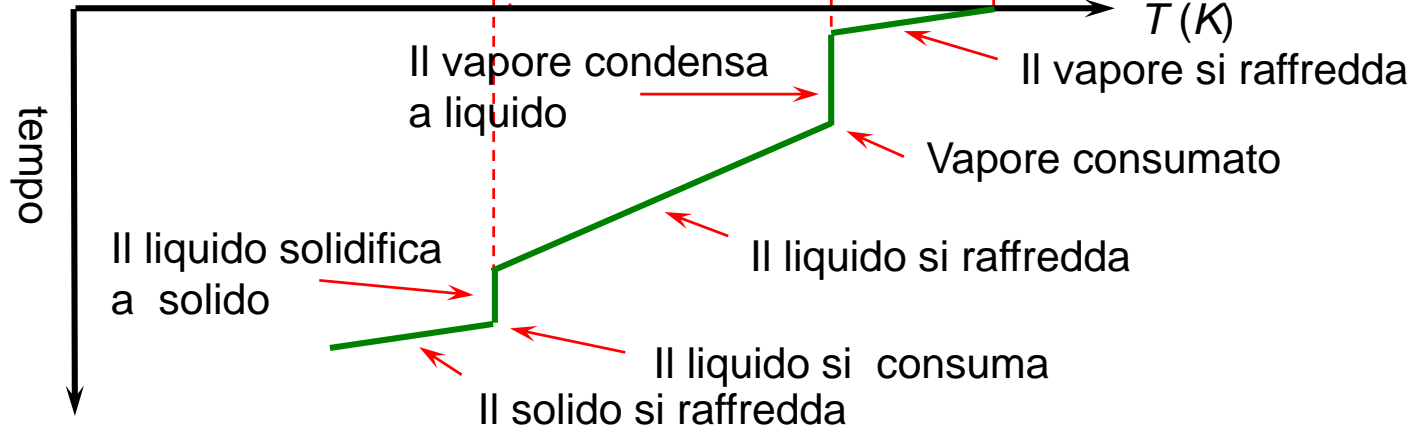


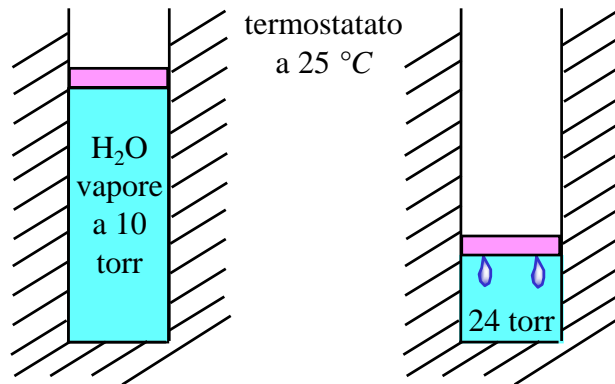
Diagramma curva di raffreddamento





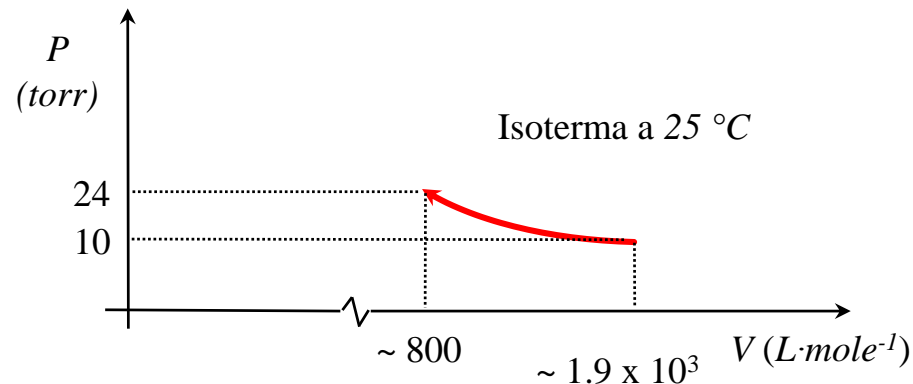
## Punto Critico

Si consideri cosa succede quando il volume di 1.0 *mole* di acqua vapore inizialmente a 10 *torr* viene compresso alla temperatura costante di 25 °C.



La pressione del vapore continuerà a salire finché non si raggiunge la tensione di vapore dell'acqua di equilibrio di ~24 *torr* a 25 °C e inizia a condensare l'acqua liquida.

Questo comportamento si può seguire sul grafico **Pressione vs. Volume molare** o **diagramma PV**

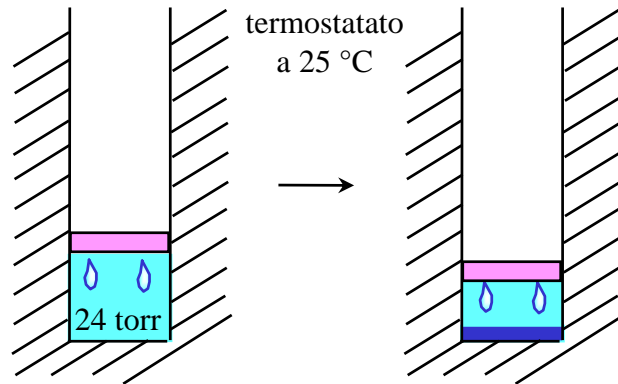






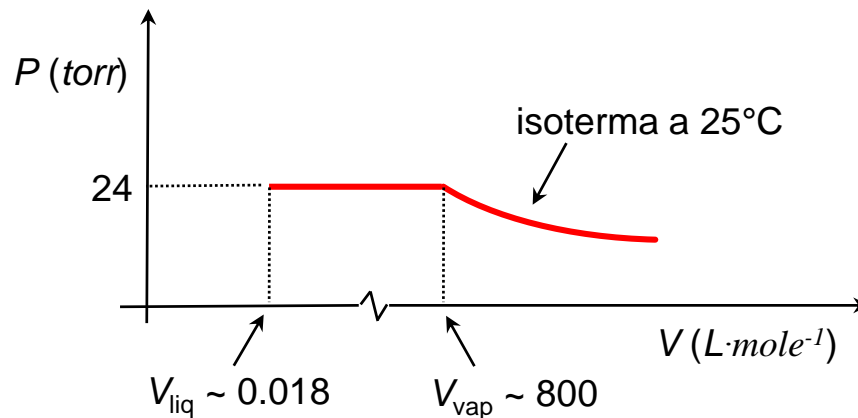
## Punto Critico (2)

Continuando a diminuire il volume condensa più acqua liquida :



**Cosa succede alla pressione del vapore acqueo, se si diminuisce il volume mentre coesistono le fasi liquide e vapore?**

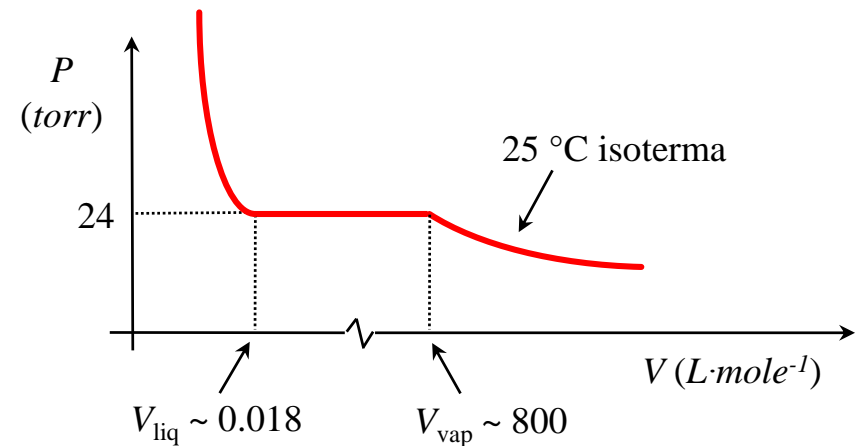
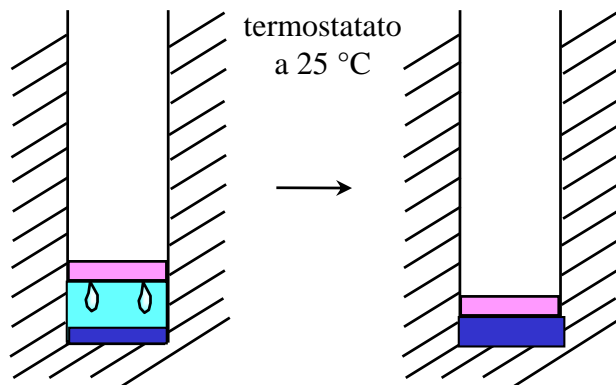
Entrambi i volumi della fase vapore e liquida si possono rappresentare sul diagramma  $PV$  :



Si noti la differenza tra il volume molare della fase liquida rispetto a quello della fase gassosa.

## Punto Critico (3)

Diminuendo ulteriormente il volume, il vapore continua a condensare, finché alla fine si raggiunge un punto in cui tutto il vapore è condensato in liquido e il pistone si blocca sulla superficie del liquido :

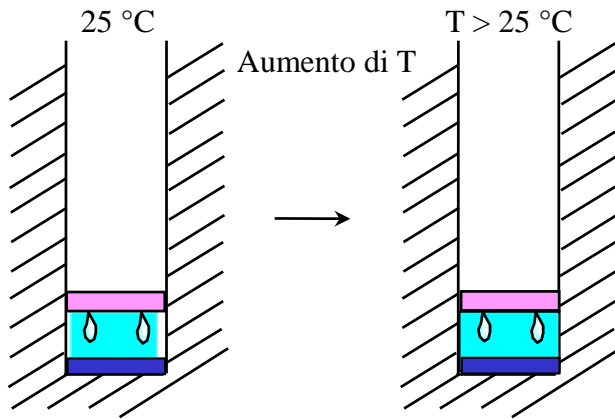


*Perché ulteriori tentativi di diminuire il volume richiedono pressioni molto alte (vedi diagramma PV sopra)?*



## Punto Critico (4)

Supponiamo di aumentare la temperatura mantenendo il volume costante (fissando cioè la posizione del pistone) fintanto che le due fasi coesistono :

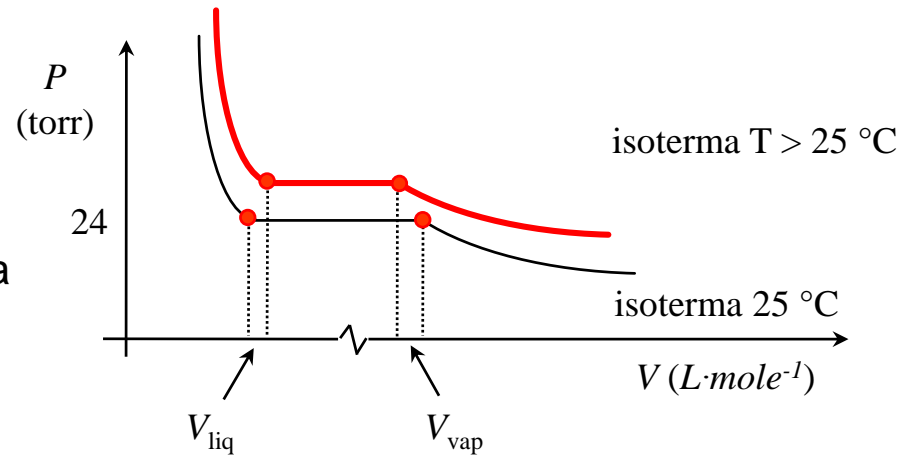


Scaldando la fase liquida meno comprimibile si espande a spese della fase gas più comprimibile

**Perché non si espandono entrambe le fasi?**

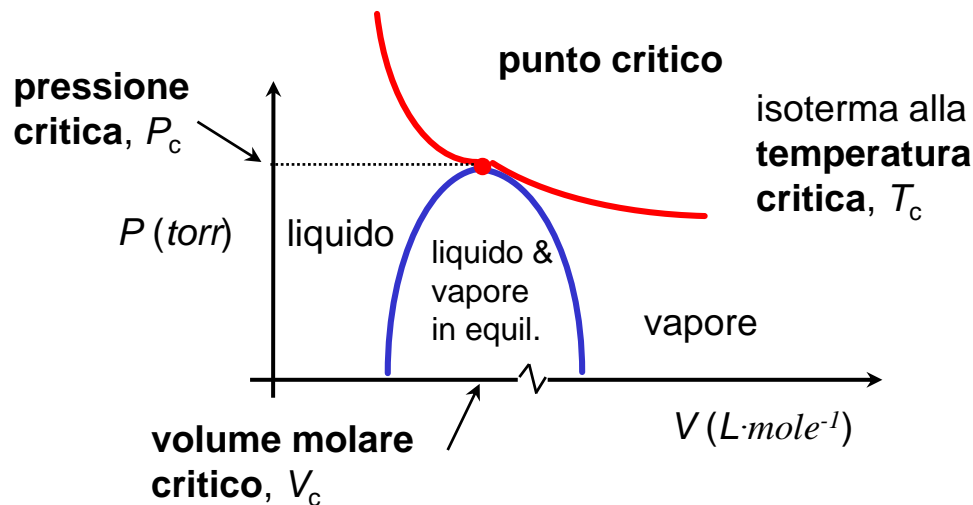
Inoltre il riscaldamento provoca il trasferimento di molecole (massa) dalla fase liquida alla fase vapore.

Entrambi i processi provocano un aumento del volume molare del liquido e una diminuzione di quello del vapore:



## Punto Critico (5)

Se si continua il riscaldamento a volume costante, si raggiunge alla fine un punto in cui i volumi molari delle fasi liquide e vapore diventano uguali. A questo punto, detto **punto critico**, le proprietà fisiche delle fasi liquide e vapore sono identiche e non è più possibile distinguere le due fasi :



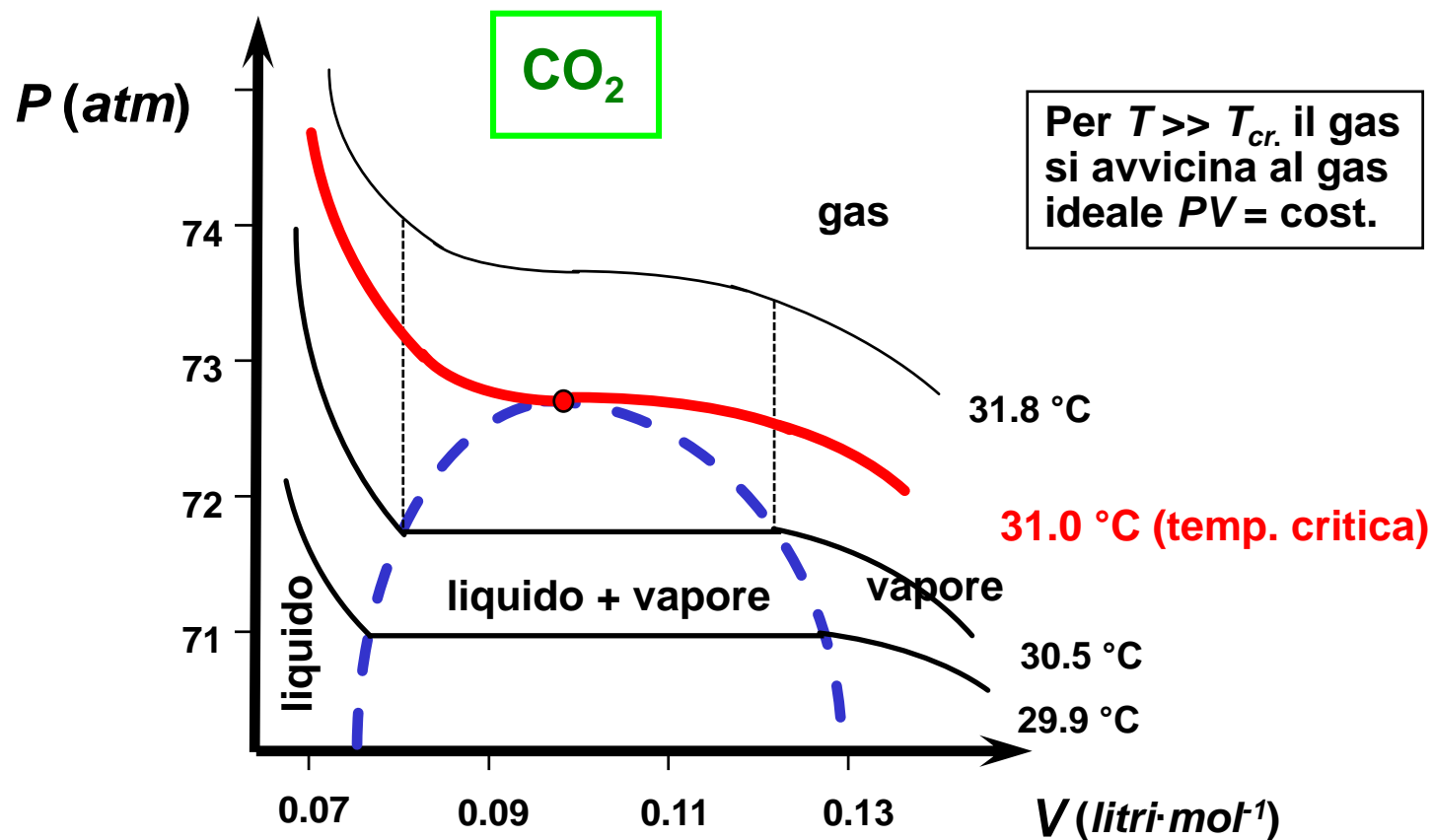
Notare che il luogo dei punti a campana dei volumi molari del liquido e vapore all'equilibrio a differenti temperature individua una linea di separazione delle fasi liquide e vapore.

*Per  $T > T_{crit}$  è possibile condensare un vapore nel senso usuale?*

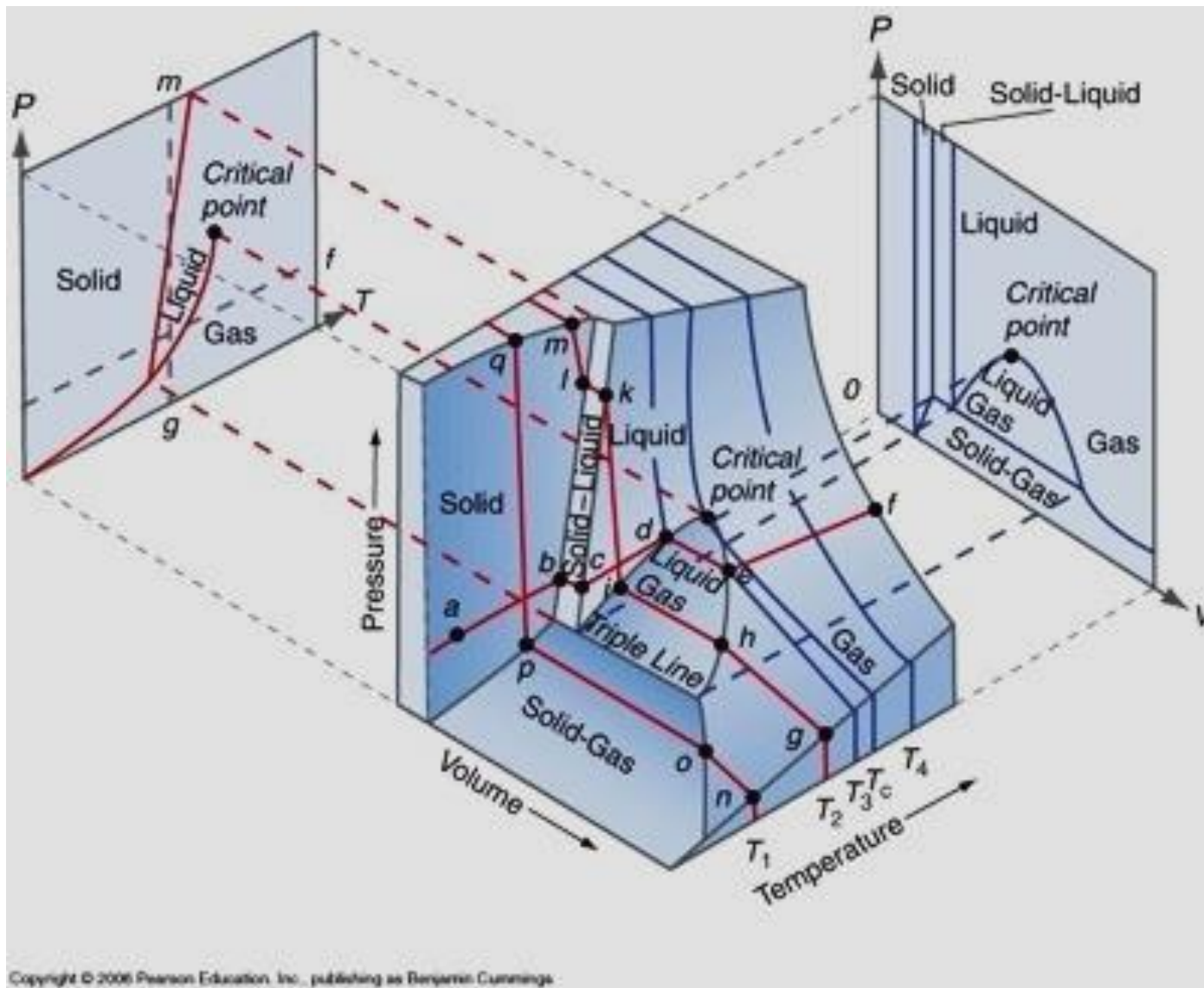
*Come apparirebbe l'equazione di van der Waals sul diagramma  $PV$  a  $T < o > T_{crit}$  per valori dei volumi molari del liquido e del vapore?*

*Come si traccerebbero le isobare su di un grafico  $V$  vs.  $T$  o le isometriche su di un grafico  $P$  vs.  $T$ ?*

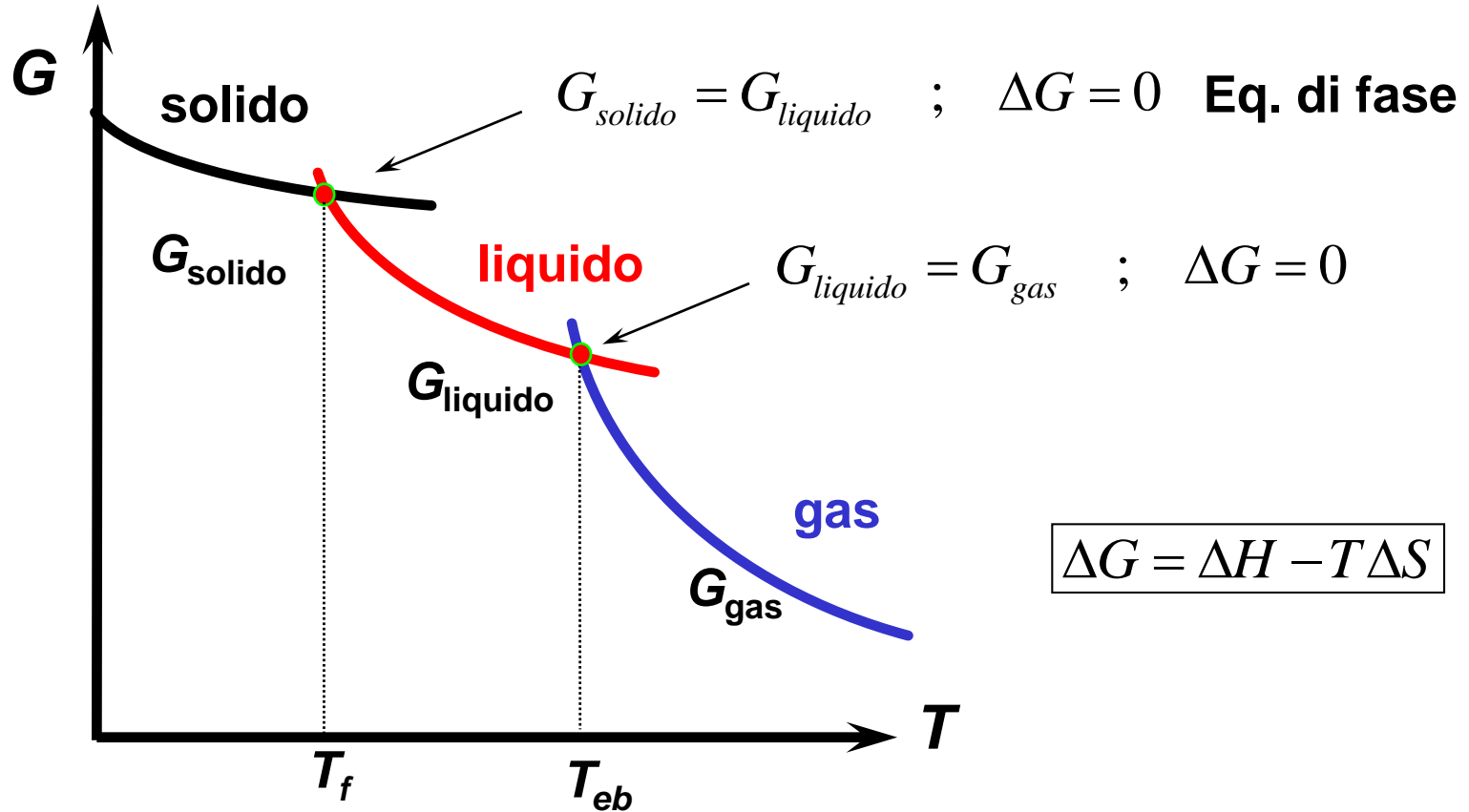
# Diagramma P / Volume Molare per la CO<sub>2</sub>



# Diagramma PTV di CO<sub>2</sub> Puro (e Proiezioni)

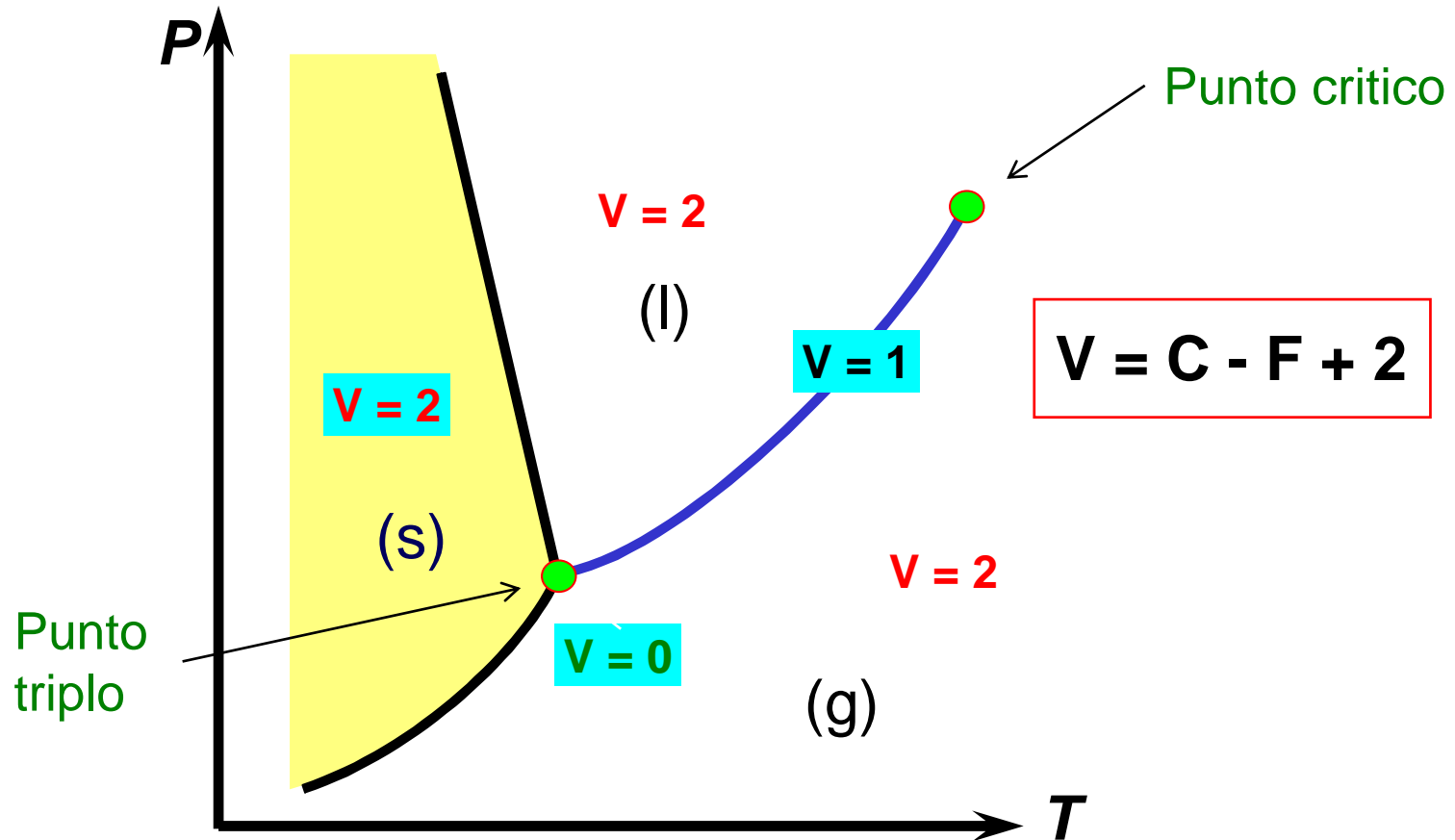


# Energia Libera di Composti Puri





# VARIANZA in un Diagramma di Stato





## Curva di Raffreddamento dell'Acqua

Supponiamo di raffreddare dell'acqua vapore a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = 700 \text{ K}$ .

Quanti gradi di libertà esistono al vapore la cui pressione è fissa a  $1 \text{ atm}$ ?

Come si sottrae calore per raffreddamento, la temperatura del vapore scende finché raggiunge una temperatura a cui inizia a condensare la fase liquida.

A quale temperatura il vapore inizia a condensare quando  $P = 1 \text{ atm}$ ?

Quanti gradi di libertà sussistono quando l'acqua liquida inizia a formarsi?

Continuando a raffreddare il sistema la temperatura rimane costante, (stasi nella curva di raffreddamento, mentre il vapore condensa ad acqua liquida.

Perché la temperatura rimane costante nella condensazione del vapore?

Quando il vapore è stato consumato, la temperatura scende ancora (perché?) finché il liquido inizia a congelare a solido (che temperatura è?).

Se si continua a raffreddare il sistema la temperatura rimane costante (perché?) mentre l'acqua liquida congela a ghiaccio.

Poi, quando tutta l'acqua è solidificata, la temperatura diminuisce ancora.

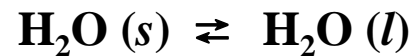


## Punti Rilevanti del Diagramma

- Le intercette nelle curve di raffreddamento ad una certa pressione identificano le temperature a cui le fasi sono in equilibrio a quella pressione e consentono di tracciare i punti sui lati della fase. Da simili esperimenti ripetuti a varie pressioni si stabiliscono le curve che definiscono l'equilibrio  $P$  e  $T$ .
- I punti in cui le linee di equilibrio si incrociano sono noti come **punti tripli**, dove **tre fasi sono in equilibrio**. Da notare che il punto triplo dell'acqua si verifica a  $0.0059 \text{ atm}$  e  $273.16 \text{ K}$  o  $0.01 \text{ °C}$  sopra il suo punto normale di congelamento.
- Quale oggetto geometrico (punto, linea, superficie, o volume) descrive dove tre fasi sono in equilibrio in un diagramma di fase binario 3-dimensionale?
- **Al punto critico** le differenze fisiche tra le fasi vapore e liquido scompaiono e non si ha più separazione delle fasi. Per l'acqua si ha  $647 \text{ K}$  e  $218 \text{ atm}$ .
- L'Argon è usato in alcune tecniche cromatografiche e spettroscopiche come mezzo in cui sospendere il campione. L'Argon si trasporta in ampi recipienti non refrigerati a RT e ad alta pressione. La  $T_{crit}$  di Ar è  $150.8 \text{ K}$ . E' presente Argon (liquido)?

## Applicazione dell'Eq. di Clapeyron

Al punto di fusione del ghiaccio



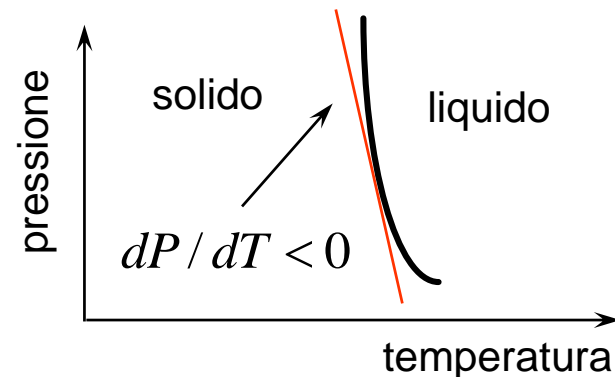
La variazione di entalpia per la fusione sarà positiva:  $\Delta H_{\text{fusione}} > 0$

La variazione di volume nella fusione:

$$\Delta V_{\text{fusione}} = V_{\text{liquido}} - V_{\text{solido}} = \text{massa} \times \left( \frac{1}{d_{\text{liquido}}} - \frac{1}{d_{\text{solido}}} \right) < 0$$

sarà, però, negativa, in quanto la densità del ghiaccio è minore di quella dell'acqua liquida.

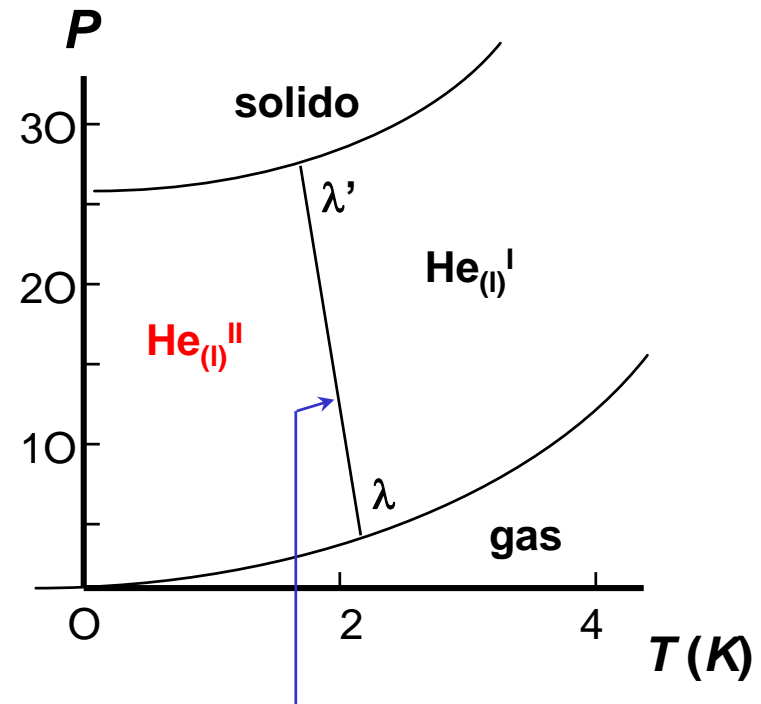
Questi risultati implicano che la pendenza della linea di equilibrio pressione / temperatura per l'equilibrio solido-liquido dell'acqua sarà negativa:



$$dP / dT = (\Delta H > 0) / [T (\Delta V < 0)] < 0$$

## Diagramma di Stato dell'Elio

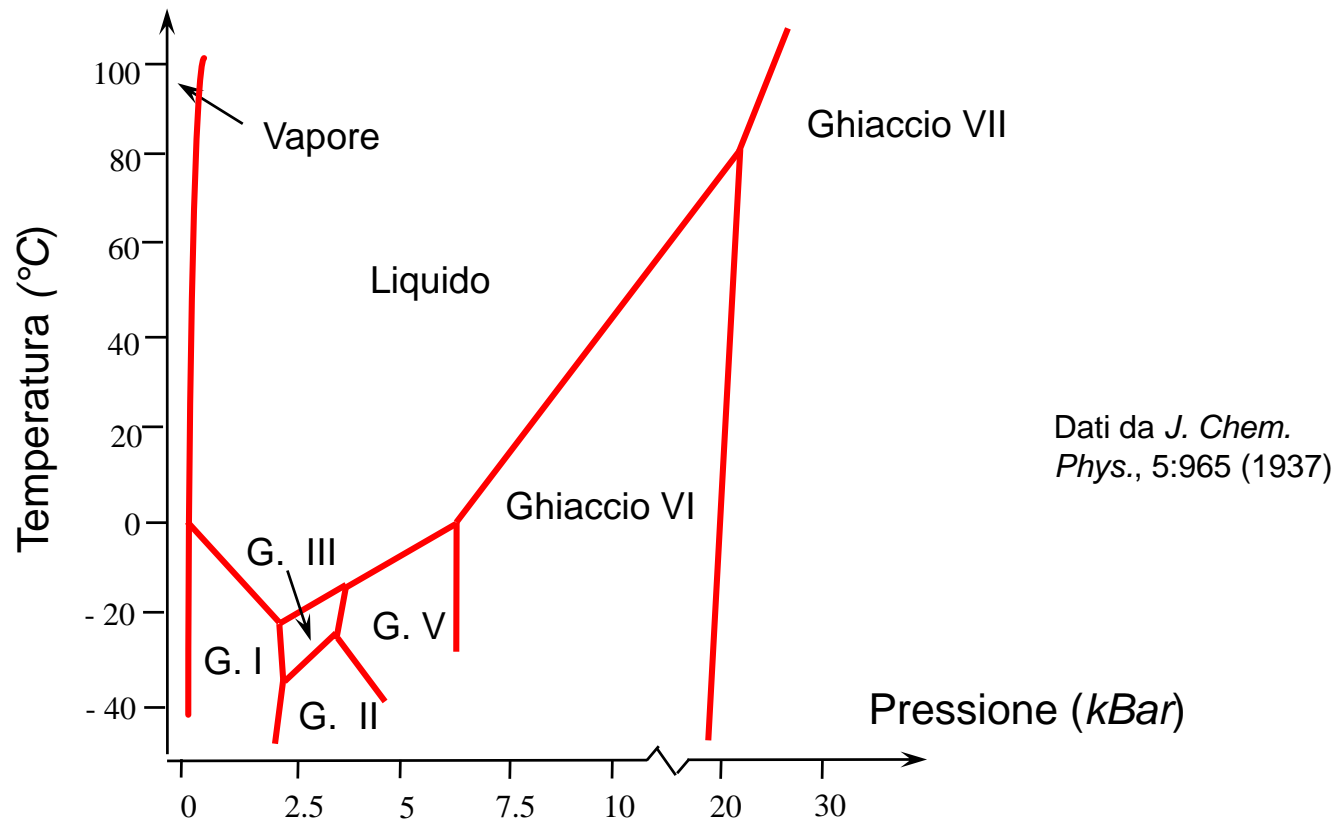
- L'elio è la sola sostanza nota che non presenta un punto triplo.
- L'elio non può essere solidificato a pressione atm.
- L'energia di punto zero è così alta da superare le deboli forze di London.
- **L'elio(II) è un liquido caratterizzato da superfluidità** (bassissima viscosità e formazione di film sottili che fluiscono anche oltre i bordi del recipiente)



**Transizione di fase con forte variazione di calore specifico.**

## Polimorfi e Diagramma di Fase dell'H<sub>2</sub>O

Molte sostanze, se non tutte, mostrano fasi solide multiple (**polimorfi**). Il diagramma di fase ad 1-componente per H<sub>2</sub>O, esteso ad alte pressioni, presenta almeno sette fasi solide:





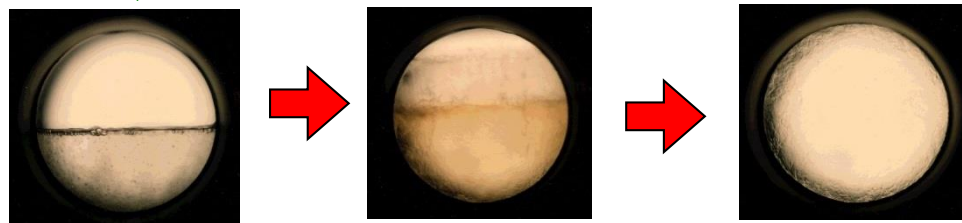
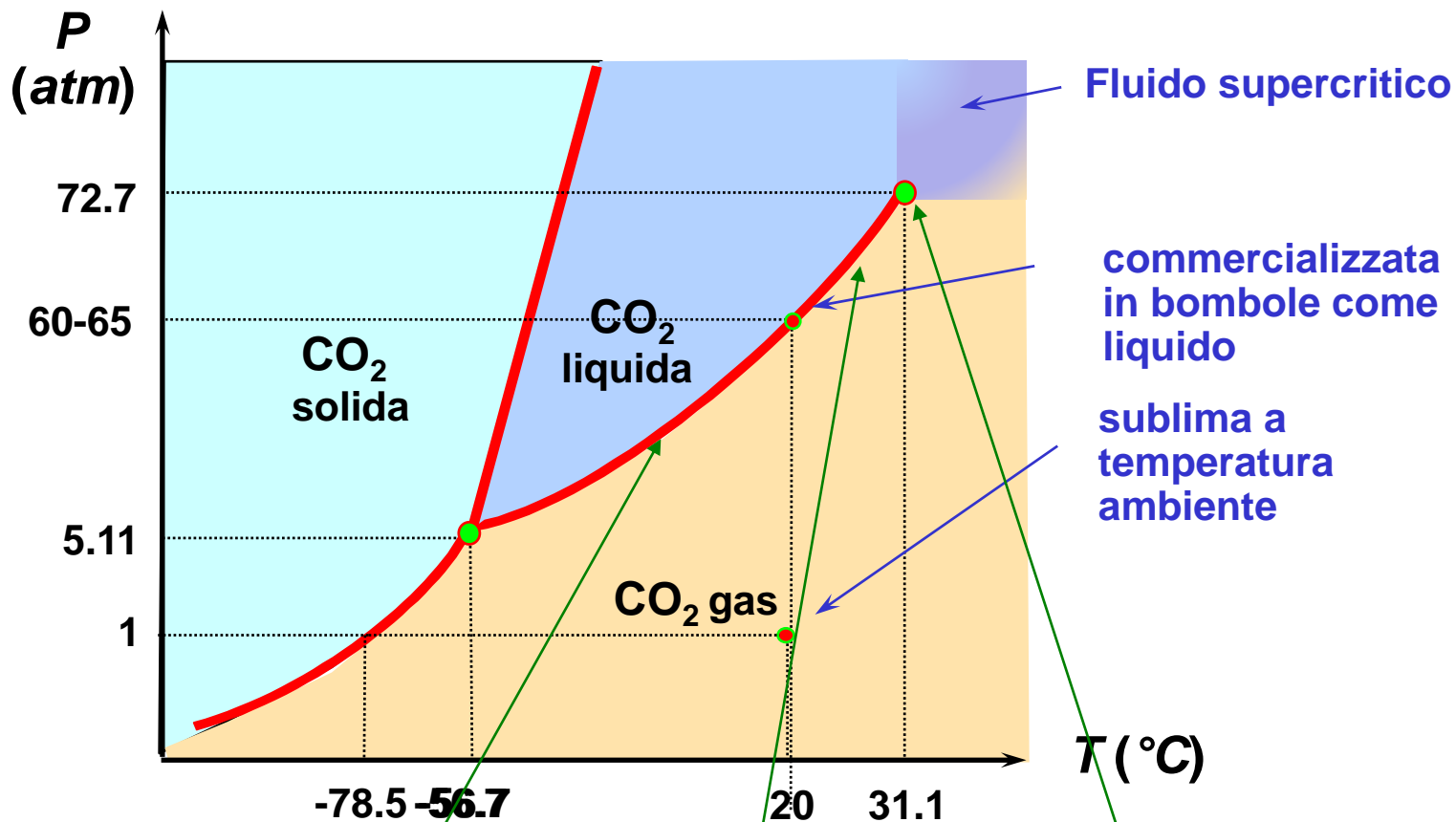
## Considerazioni sul Diagramma H<sub>2</sub>O

Cosa pensate succeda al ghiaccio IV?

L'acqua liquida bolle a 1 atm e 100 °C. A 25,000 bar e ~ 100 °C come si comporta il ghiaccio VII?

Quanti punti tripli esistono nel diagramma di fase dell'acqua ad alte  $P$ ?

- Il supposto ghiaccio IX esiste solo nel libro di Kurt Vonnegut "*Cat's Cradle*". In questo testo si immagina che l'acqua liquida sia soprasatura rispetto al ghiaccio IX, per cui se un singolo cristallo di ghiaccio IX cadesse negli oceani ne indurrebbe la completa cristallizzazione in un solido. Kurt Vonnegut derivò questa idea dalla moglie, che lavorava sull'innescò delle nubi alla General Electric e che aveva ipotizzato l'esistenza di forme di acqua cristallina stabili sopra gli 0.0 °C (*Physics Today* 1986).



La densità del liquido scende per l'espansione e la densità del gas sale per evaporazione di più sostanza



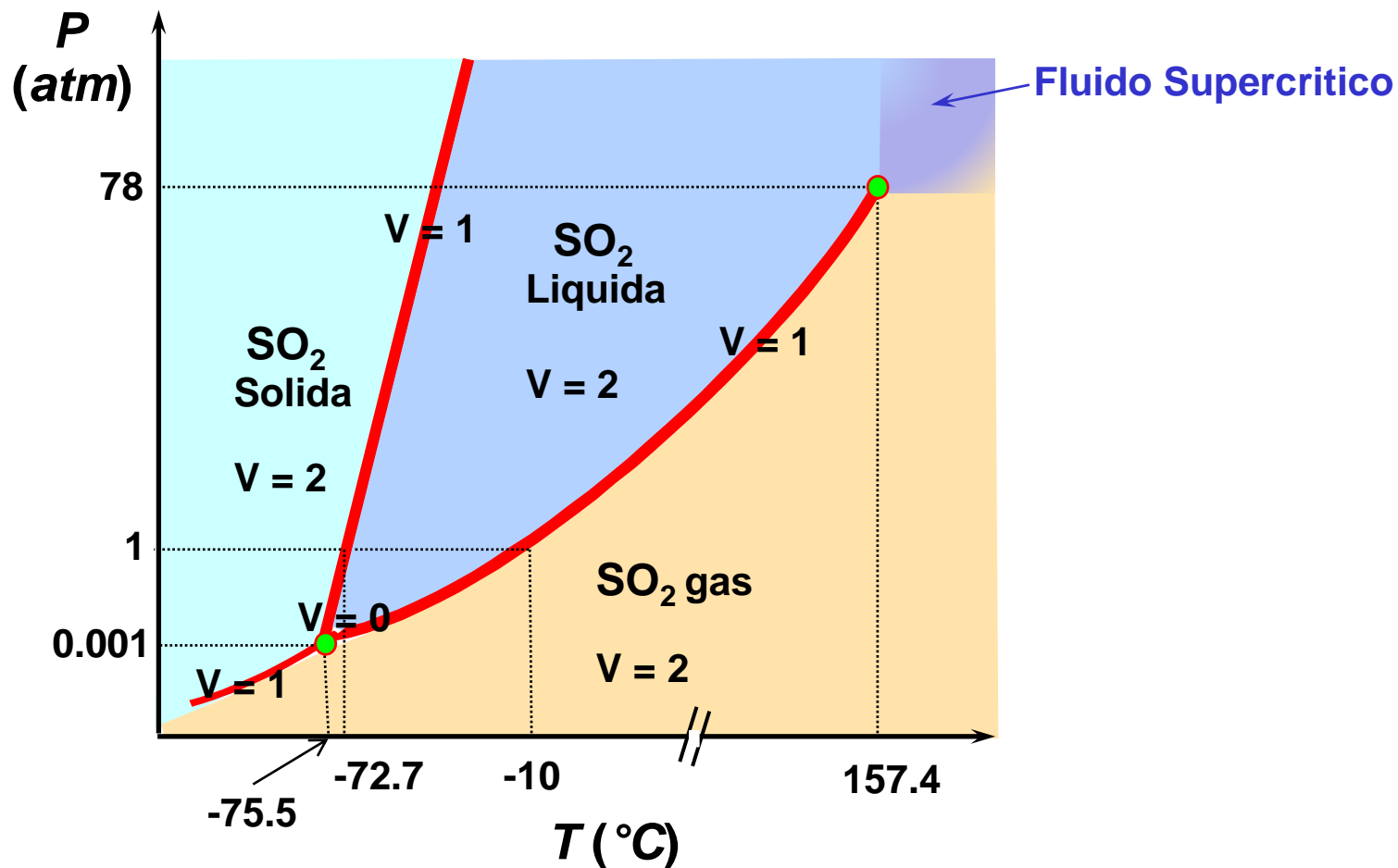
## Considerazioni sul Diagramma CO<sub>2</sub>

- In quale punto non si possono più distinguere le fasi liquida e vapore del biossido di carbonio?
- In che punto le fasi solido, liquido, e vapore del biossido di carbonio sono in equilibrio?
- Qual è la temperatura di sublimazione normale del biossido di carbonio?
- Il biossido di carbonio possiede un normale punto di fusione e di ebollizione?
- Da dove deriva il termine di *ghiaccio secco* attribuito al biossido di carbonio?

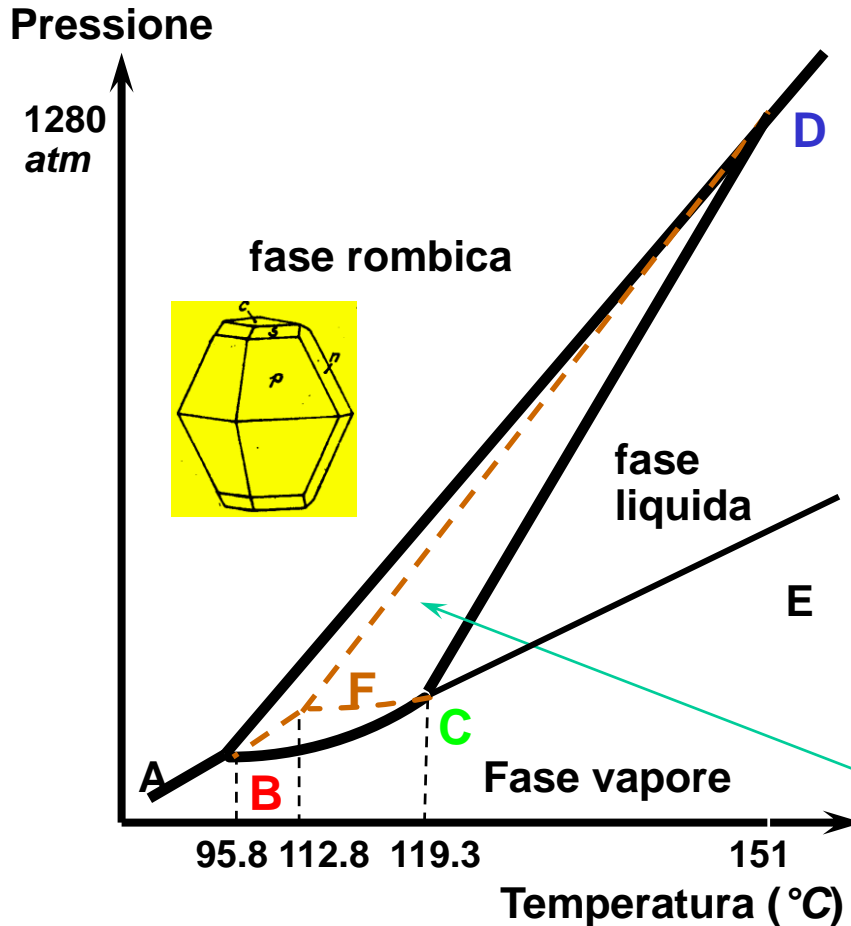




# Diagramma di stato del $\text{SO}_2$



# Diagramma di Stato dello Zolfo



linea AB : equilibrio  $S_{\alpha}/S_{\text{vap}}$

linea BC : equilibrio  $S_{\beta}/S_{\text{vap}}$

linea CE : equilibrio  $S_{\text{liq}}/S_{\text{vap}}$

linea BD : equilibrio  $S_{\alpha}/S_{\beta}$

linea CD : equilibrio  $S_{\beta}/S_{\text{liq}}$

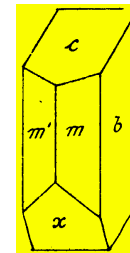
punto B : equilibrio  $S_{\alpha}/S_{\beta}/S_{\text{vap}}$

punto C : equilibrio  $S_{\beta}/S_{\text{liq}}/S_{\text{vap}}$

punto D : equilibrio  $S_{\alpha}/S_{\beta}/S_{\text{liq}}$

punto F : sistema metastabile

$S_{\alpha}/S_{\text{liq}}/S_{\text{vap}}$

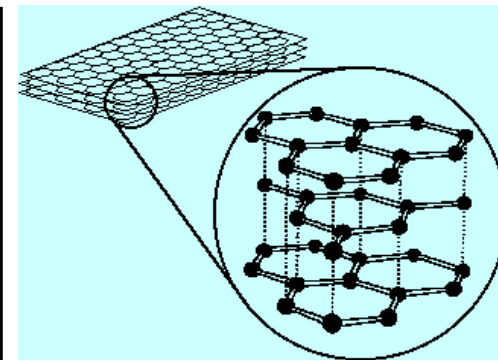
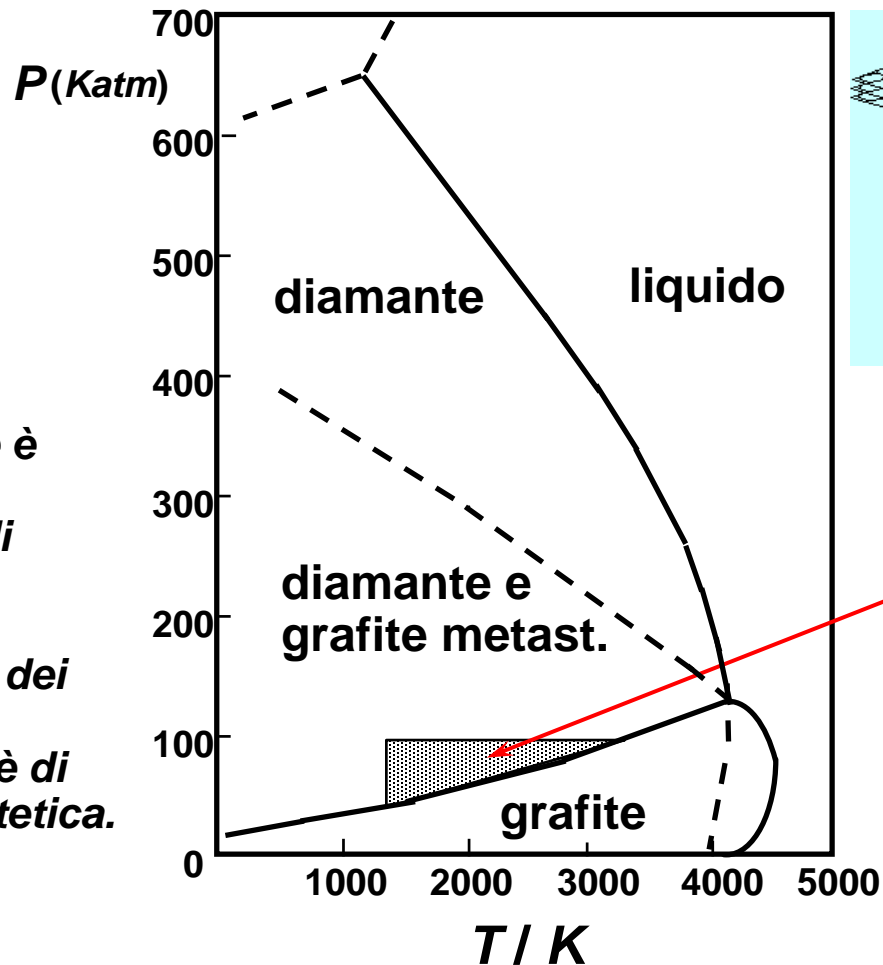


Fase  
monoclina

# Diagramma di Fase del Carbonio



*Il diamante è colorato in presenza di impurezze metalliche. Gran parte dei diamanti industriali è di origine sintetica.*



**zona in cui è più favorevole la conversione  $C_d - C_g$ . La conversione è catalizzata da Cr, Fe, Pt.**

*J. Chem. Phys., 46, 3427 (1967)*



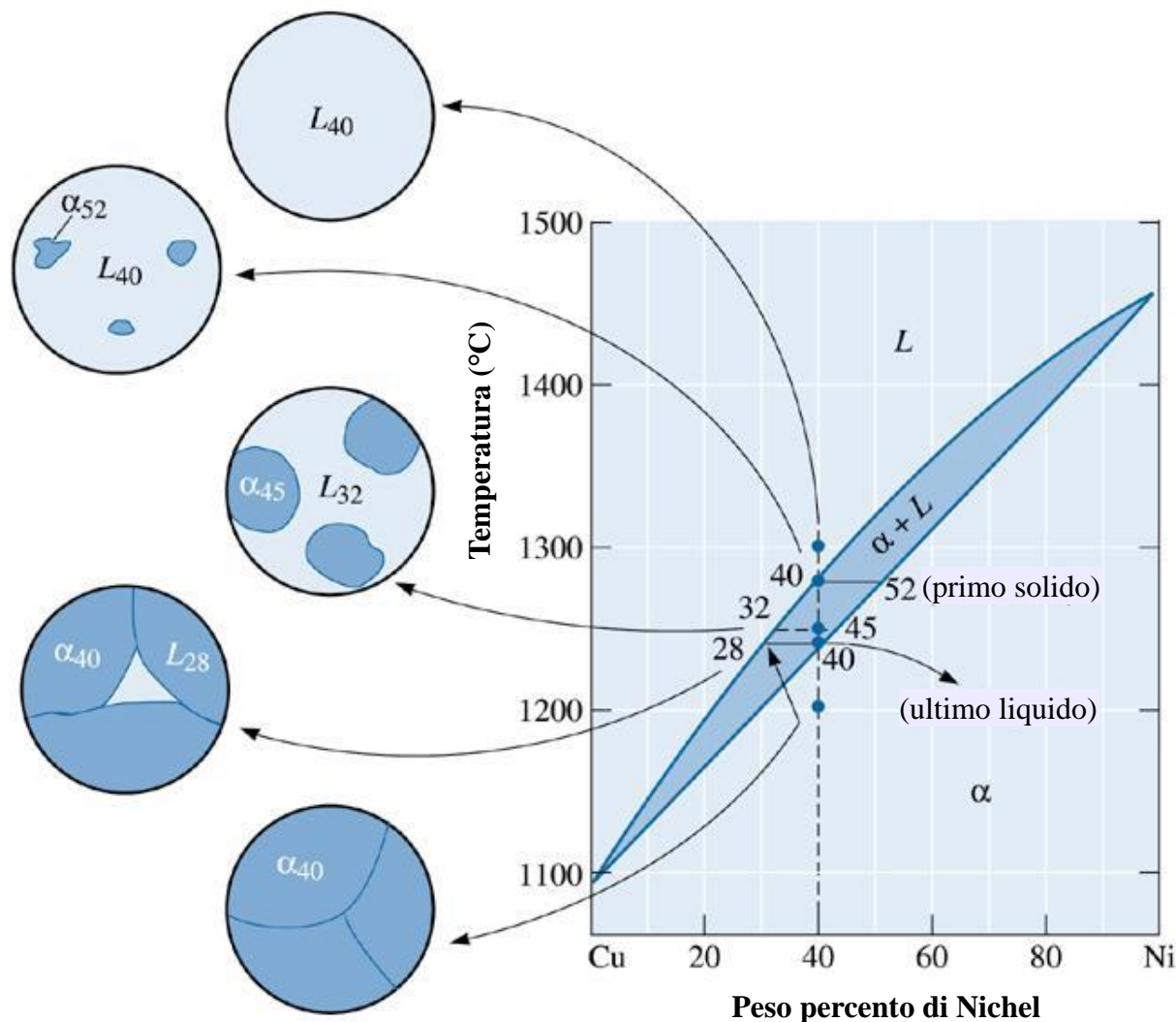
## Considerazioni sul Diagramma del Carbonio

Qual è la forma stabile del carbonio a 25.0 °C e 1 atm?  
Il diamante può sublimare?

La grafite si può convertire in diamante a 3000 K e 50 kbar, ma la velocità di conversione è bassa. La velocità è ragionevole a 4000 K e 100 kbar, ma sono eccezionali i dispositivi operanti in queste condizioni estreme. Per aumentare la velocità di conversione a temperature e pressioni inferiori si introducono catalizzatori quali Cr, Fe, o Pt.

Quale potrebbe essere la funzione di questi catalizzatori?

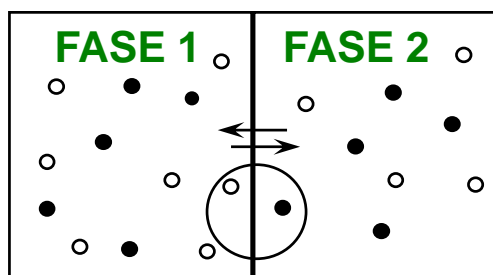
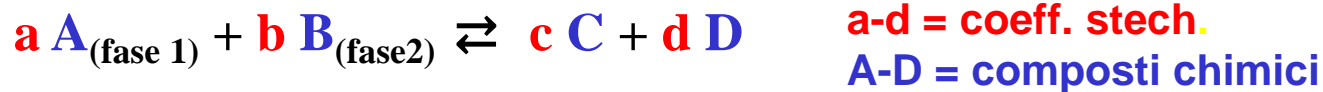
I diamanti sintetici possono essere individuati dalla presenza di tracce di questi catalizzatori?



Cambio di struttura di una lega Cu-40% Ni nel corso della solidificazione all'equilibrio.

Gli atomi di nichel e rame devono diffondere durante il raffreddamento per soddisfare il diagramma di fase e produrre una struttura uniforme all'equilibrio.

# Equilibri Chimici Eterogenei



Equilibrio chimico nella fase 1  
 $K_1$

Equilibrio chimico nella fase 2  
 $K_2$

$$\begin{array}{l} dG_{A(fase\ 1)} = dG_{A(fase\ 2)} \\ dG_{B(fase\ 1)} = dG_{B(fase\ 2)} \\ dG_{C(fase\ 1)} = dG_{C(fase\ 2)} \end{array} \left| \begin{array}{l} \mu_{A(fase\ 1)} = \mu_{A(fase\ 2)} \\ \mu_{B(fase\ 1)} = \mu_{B(fase\ 2)} \\ \mu_{C(fase\ 1)} = \mu_{C(fase\ 2)} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \Downarrow \\ a_{A(1)} = a_{A(2)} \\ a_{B(1)} = a_{B(2)} \\ a_{C(1)} = a_{C(2)} \\ \dots \quad \dots \end{array}$$

*esprese in termini  
di attività di ogni specie*

$$K_a = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

$a = 1$  se A, B, C e D  
sono nello stato di  
riferimento (solidi e  
liquidi puri)

# Espressioni di $K_{eq}$ per Reazioni Eterogenee



$$K_a = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

ma  $a_{\text{CaO}(s)} = a_{\text{CaCO}_3(s)} = 1$  →  
 perchè solidi puri e se  
 $\text{CO}_2$  gas ideale  $a_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}$

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2(g)}^0 + RT \ln a_{\text{CO}_2}$$

-----

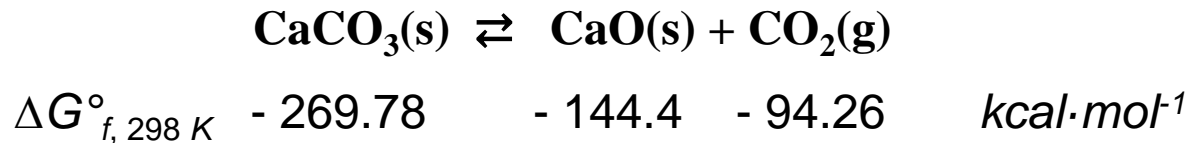


$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{NH}_3}$$



## Esempio

**Problema.** Dai seguenti dati stabilire la costante di equilibrio e la pressione di CO<sub>2</sub> nella decomposizione a 25°C e 1 atm del Carbonato di Calcio.



**Soluzione:** l'espressione della costante di equilibrio per questa reazione è:

$$K = e^{- (+31.1 \text{ kcal/mole K}) / [(0.001987 \text{ kcal/mole K}) (298.2 \text{ K})]} = (a_{\text{CaO}(\text{s})} a_{\text{CO}_2(\text{g})}) / a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$$

Poiché l'**attività di solidi e liquidi puri** è unitaria a pressione standard (1 atm), vicino a pressioni non sostanzialmente superiori a 1 atm, si può scrivere:

$$= a_{\text{CO}_2(\text{g})} = (P_{\text{CO}_2(\text{g})} / 1 \text{ atm})$$

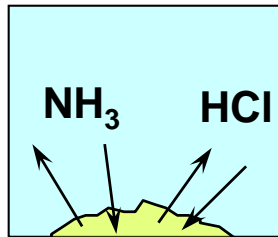
Ciò fornisce per la pressione parziale di CO<sub>2</sub>(g) in equilibrio con CaCO<sub>3</sub>(s) e CaO(s) a 25.0 °C:

$$P_{\text{CO}_2(\text{g})} = 1.5 \times 10^{-23} \text{ atm}$$





## Varianza in Equilibri Chimici Eterogenei



Specie chimiche : 3 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ )

Relazioni di equilibrio : 1 ( $K_p$ )

Relazioni stechiometriche : 1 ( $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$ )

---

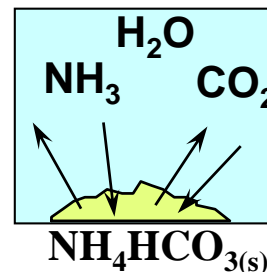
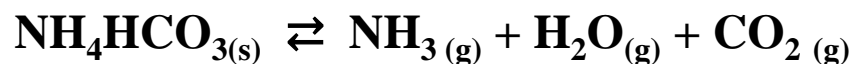
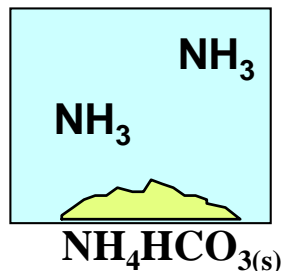
$$\begin{aligned} \text{Componenti indipendenti} = C_i &= 3 - \text{rel. eq.} - \text{rel. st.} \\ &= 3 - 1 - 1 = 1 \end{aligned}$$

$$\text{Varianza} = C_i - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \text{ (monovariante)}$$

La quantità di  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$  (g) in equilibrio con il solido è fissa a  $T$  fissa (Tensione di vapore di un solido che si decompone chimicamente).  
Il sistema si comporta come un solido puro che sublima ( $p_A = \text{cost.}$ ) a Temperatura fissa. Viene rispettata l'equazione di Clapeyron.

## Varianza in Equilibri Chimici Eterogenei (2)

Decomposizione del bicarbonato di ammonio in presenza di ammoniacca



specie chimiche : 4 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )

relaz. di equilibrio : 1 ( $K_p = p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}$  (ideale);

$K_a = a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{CO}_2}$  (reale))

relaz. stechiometriche: 1 [ $\text{H}_2\text{O}$ ] = [ $\text{CO}_2$ ]

compon. indipendenti:  $C_i = 4 - 1 - 1 = 2$

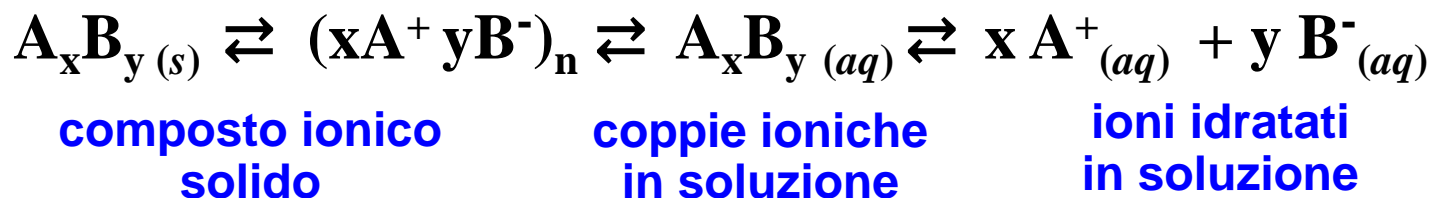
Varianza :  $C_i - F + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$  (sistema bivariante)

Si può variare  $P$  e la quantità di ammoniacca senza che una delle fasi scompaia. La decomposizione del sale da solo è monovariante.



## Prodotto di Solubilità

A  $T$  fissa, l'attività degli ioni idratati in soluzione in equilibrio con il solido cristallino (corpo di fondo) è costante dovendosi rispettare l'equilibrio eterogeneo:



$$K_{eq} = \frac{a_{A^+}^x \cdot a_{B^-}^y}{a_{A_x B_y (s)}} \left\{ \begin{array}{l} \text{ma } a_{A_x B_y (s)} = 1 \text{ (cond. standard)} \\ \text{e a bassa concentrazione : } a_A = [A^+] \text{ e } a_B = [B^-] \end{array} \right.$$

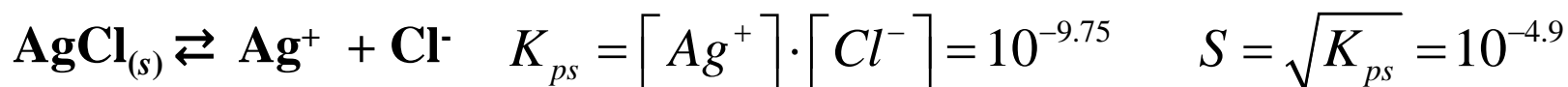
$$\mathbf{K_{ps} = [A^+]^x \cdot [B^-]^y} \quad \text{(Prodotto di solubilità)}$$



La **solubilità** ( $S$ ) di un composto ionico è la concentrazione massima che gli ioni provenienti dal solido possono raggiungere in acqua. Si esprime in  $g \cdot L^{-1}$ .



$$S = [A_x B_y]_{sol} = [A^+] = \sqrt[x+y]{K_{ps}}$$



- La solubilità di un composto ionico è influenzata dalla presenza in soluzione di uno **ione comune**. L'aumento dell'attività degli ioni  $Cl^-$  fa diminuire l'attività degli ioni  $Ag^+$ .

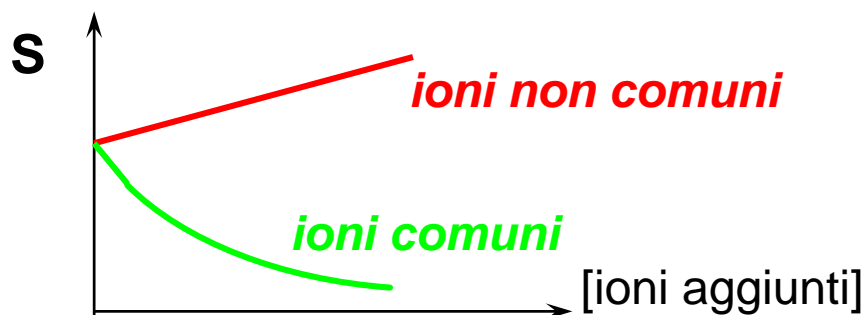
$$S = [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

## Forza Ionica e $K_{ps}$

La solubilità di un composto ionico aumenta in presenza di ioni non comuni (**forza ionica della soluzione**) in quanto i coefficienti di attività degli ioni variano.

$$K_{ps} = a_{A^+}^x \cdot a_{B^-}^y = [Ag^+] f_{Ag^+} \cdot [Cl^-] f_{Cl^-}$$

da cui  $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = \frac{K_{ps}}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}}$

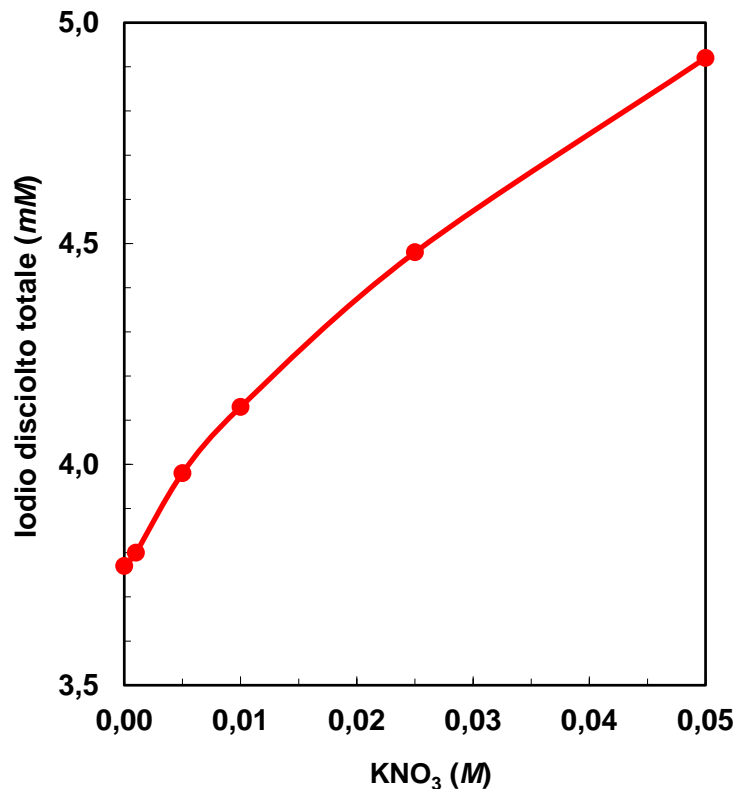


$$I = 0.5 \cdot \left( \sum z_n^2 [\text{ione}] \right)$$

**Forza ionica**

$$\log f_n = 0.5 z_n^2 \sqrt{I}$$

# Equazione di Debye-Huchel Estesa



*Effetto del KNO<sub>3</sub> sulla solubilità di Pbl<sub>2</sub>.*

## Forza Ionica

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

## Attività di un componente C

$$a_C = [C] \cdot \gamma_C$$

Attività di C  $\nearrow$   $a_C = [C] \cdot \gamma_C$   $\nwarrow$  Coefficiente di attività di C  
 $\uparrow$   
 Concentrazione di C

## Equazione Debye-Huckel Estesa

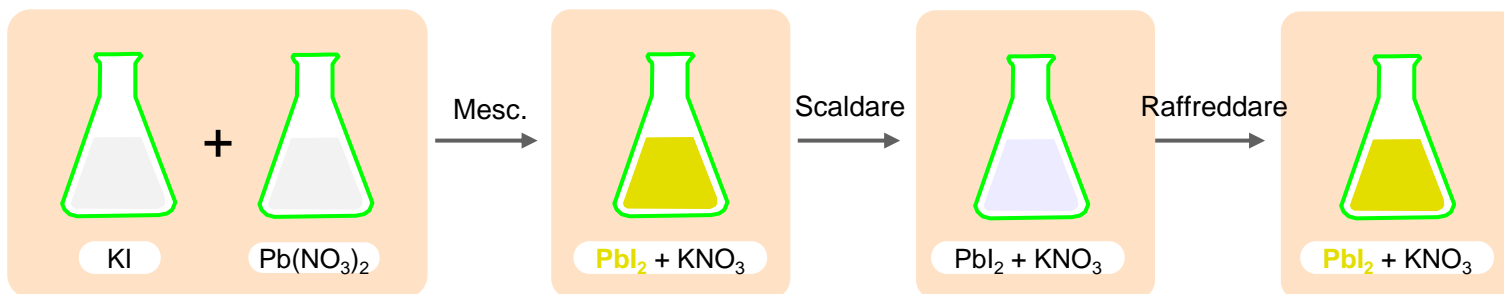
$$\log \gamma = \frac{-0.51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \sqrt{\mu} / 305)} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$



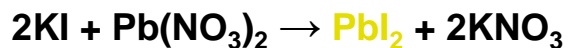
# Reazione di Metatesi e Precipitazione Sali: (Ioduro di Piombo e "la Pioggia d'Oro")

47

La reazione dello ioduro di potassio e nitrato di piombo si usa spesso per dimostrare le differenze di solubilità e la ricristallizzazione. Il  $PbI_2$  formato diventa più solubile in acqua più calda, e ciò si usa per creare una pioggia dorata per riscaldamento/raffreddamento della soluzione.



## LA CHIMICA

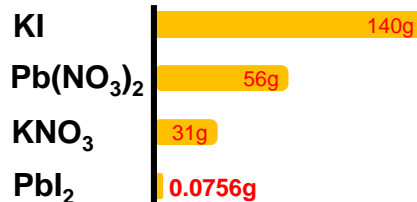


Quando le due soluzioni di ioduro di potassio (KI) e piombo nitrato ( $Pb(NO_3)_2$ ) reagiscono si forma il nitrato di potassio ( $KNO_3$ ) e lo ioduro di piombo ( $PbI_2$ ). Quest'ultimo si evidenzia come precipitato giallo.

Lo ioduro di piombo si ridiscioglie nella soluzione se si scalda, provocando la scomparsa del precipitato e lasciando la soluzione incolore. Se tale soluzione si lascia raffreddare lentamente, si riformano cristalli di  $PbI_2$ , inducendo l'effetto di "pioggia d'oro".

Si noti che i composti del piombo sono tossici e si devono usare solo in condizioni di sicurezza.

## SOLUBILITA'



Solubilità in 100 ml di acqua (a 20°C)

La solubilità del  $PbI_2$  a 100°C aumenta a circa 0.41 g per millilitro.



Fonte: [www.compoundchem.com](http://www.compoundchem.com)



- Quando i fenomeni di precipitazione sono complessi (formazione di gel, idrolisi, ecc.) in prima approssimazione viene utilizzato un  $K_{ps}$  apparente che riassume ciò che realmente avviene in soluzione.
- Nel caso della precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  si può indicare con  $\text{Fe}(\text{III})$  le varie forme di  $\text{Fe}(\text{III})$  presenti in soluzione e  $K_{ps}$  diviene:

$$K'_{ps} = [\text{Fe}(\text{III})] \cdot [\text{OH}^-]^3$$





## Solubilità e Acidità

- L'acidità ha un profondo effetto sugli equilibri di precipitazione se gli ioni coinvolti nel solido ionico sono basi o acidi deboli. Si instaurano equilibri multipli acido-base e di polimerizzazione/precipitazione che modificano la solubilità del sale.
- Per esempio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  si scioglie in un mezzo acido e basico, ma ha bassa solubilità nell'intervallo di pH 3-11.

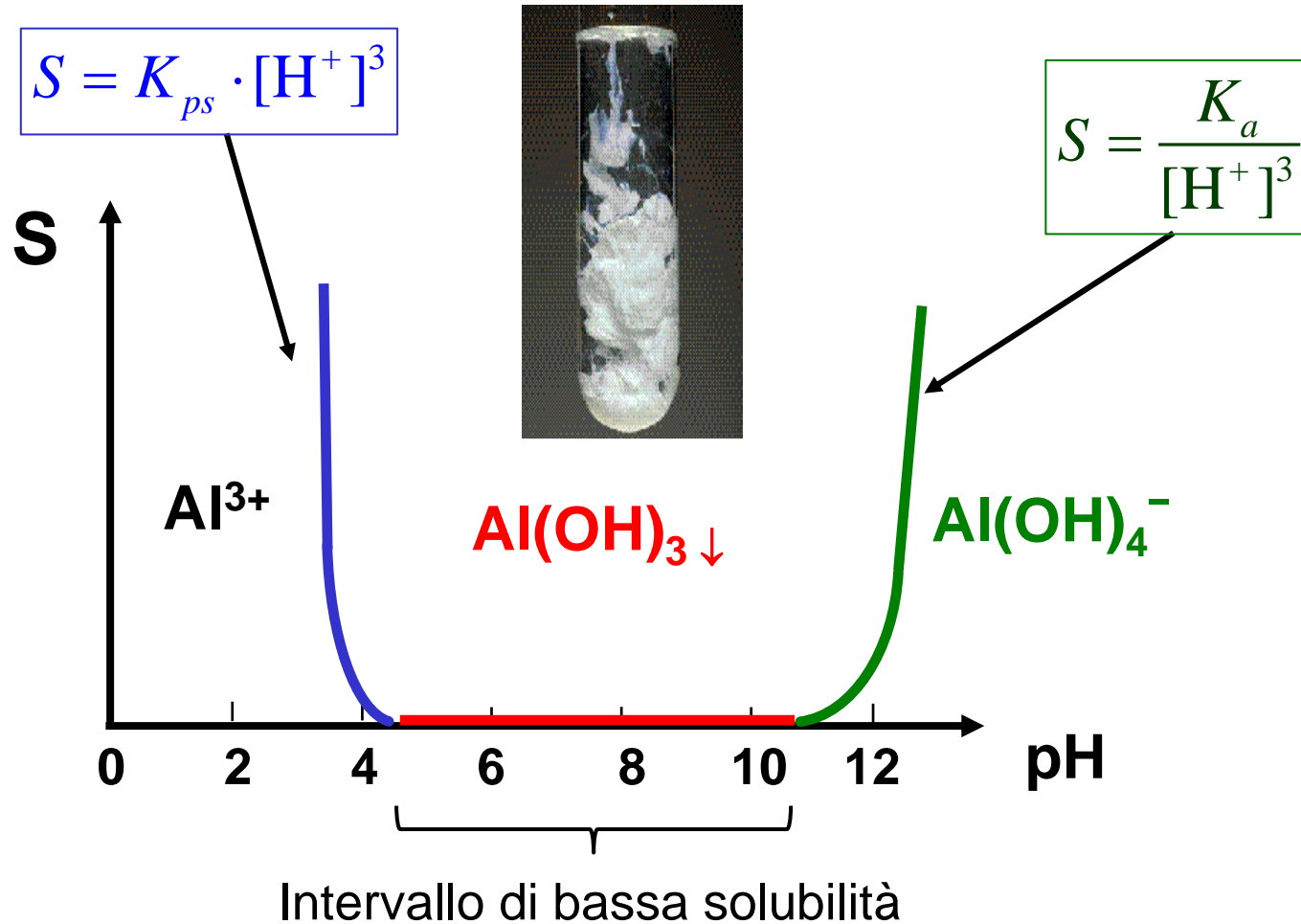


$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = K_{ps}$$



$$K_a = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot [\text{OH}^-]}$$

# Curve di Solubilità (S) in Funzione del pH

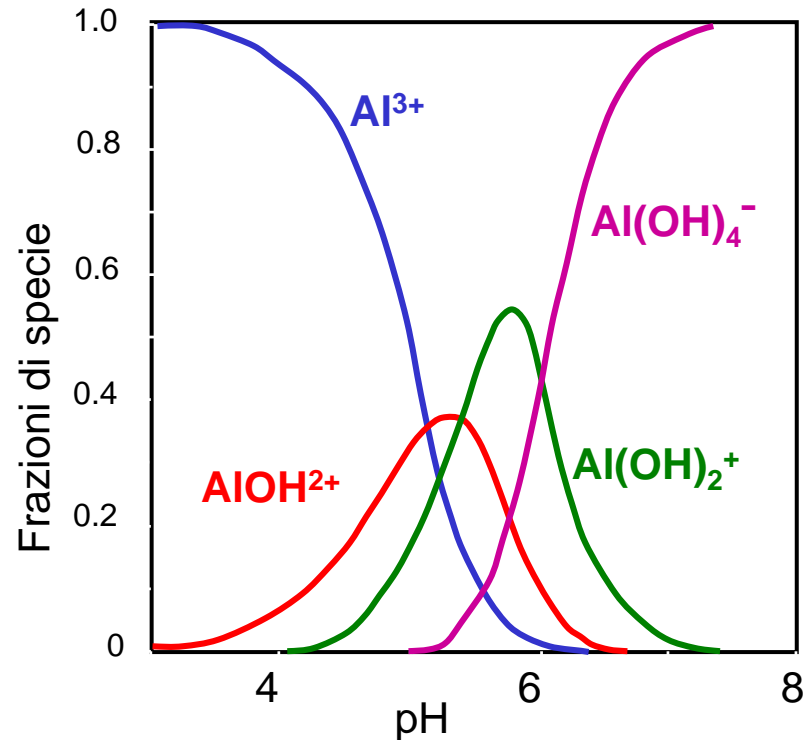




Il fatto che l'alluminio non è molto solubile in acqua è controllato dalla insolubilità di  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $K_{ps} = 10^{-33}$

Se il pH scende sotto 5, il solido inizia a sciogliersi per dare cationi  $\text{Al}^{3+}$  solubili e sopra 8 si scioglie a dare anioni  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

Non riportate nel diagramma a lato sono le forme insolubili polimeriche che a  $\text{pH} = 5$  costituiscono il 90% dell' Al presente.

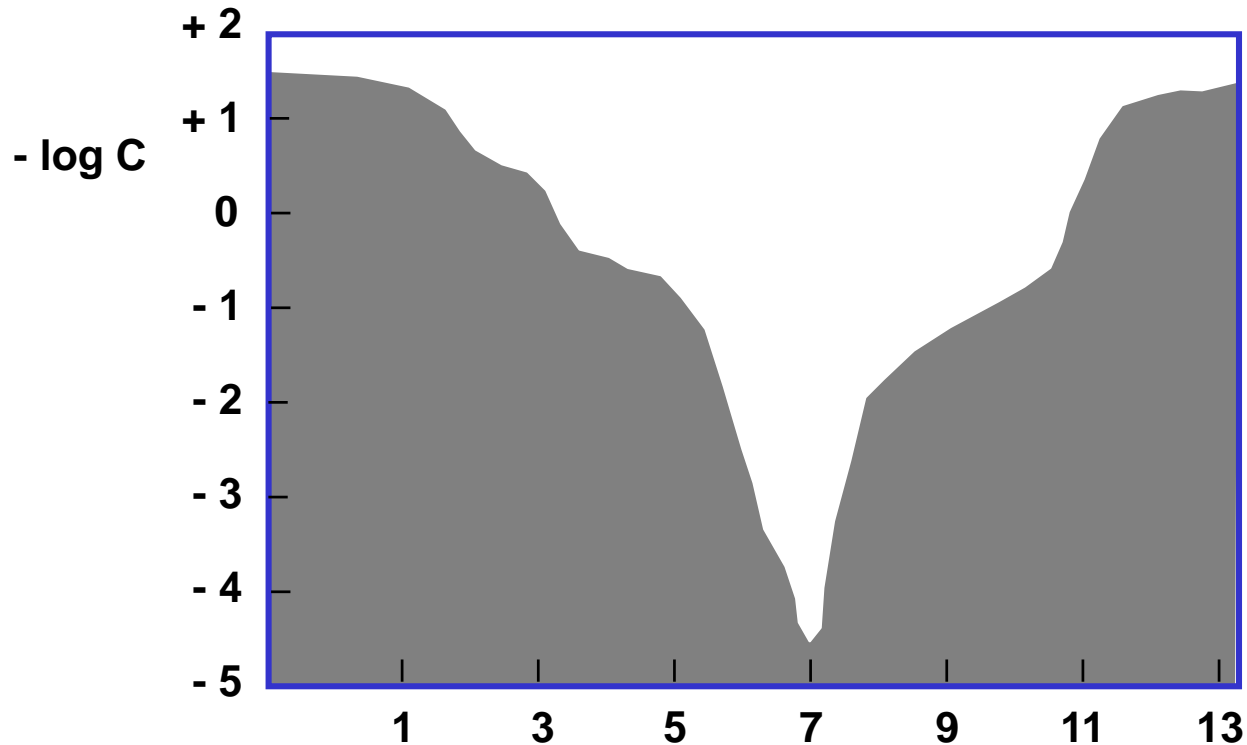


Speciazione dell'alluminio nell'intervallo di pH 3-8



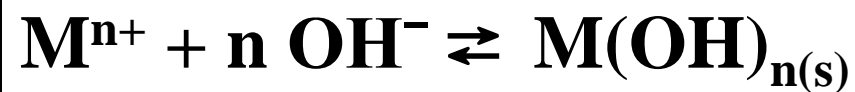
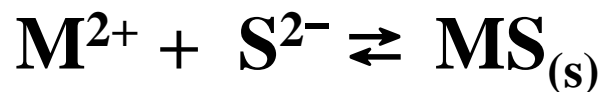
# Andamento della Solubilità dell'Idrossido di Alluminio al Variare del pH ( $c_{in.} = 0.03 \text{ M}$ )

52

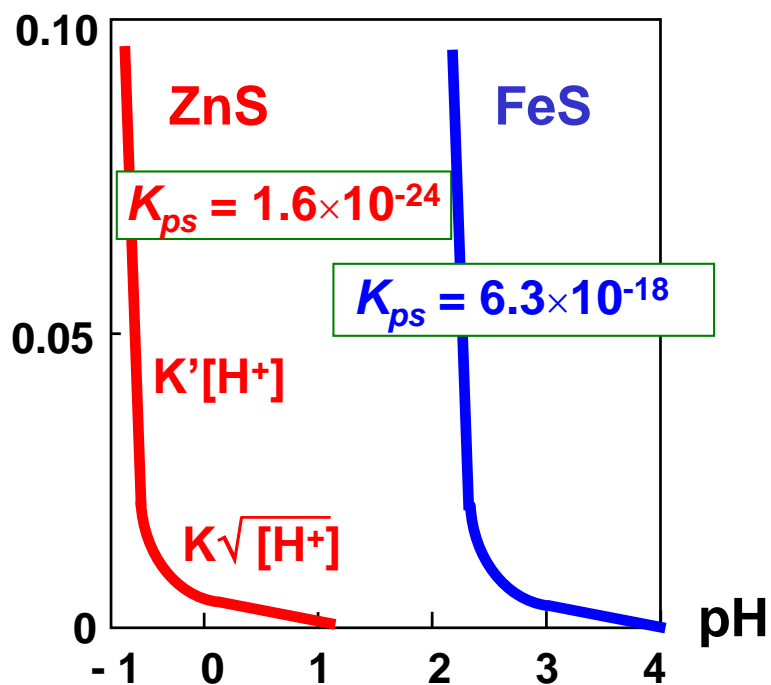


**A pH = 5 il 90% di Al è in forme polimeriche; a pH ~ 7 si ha il minimo di solubilità (gel di idrossido di alluminio).**

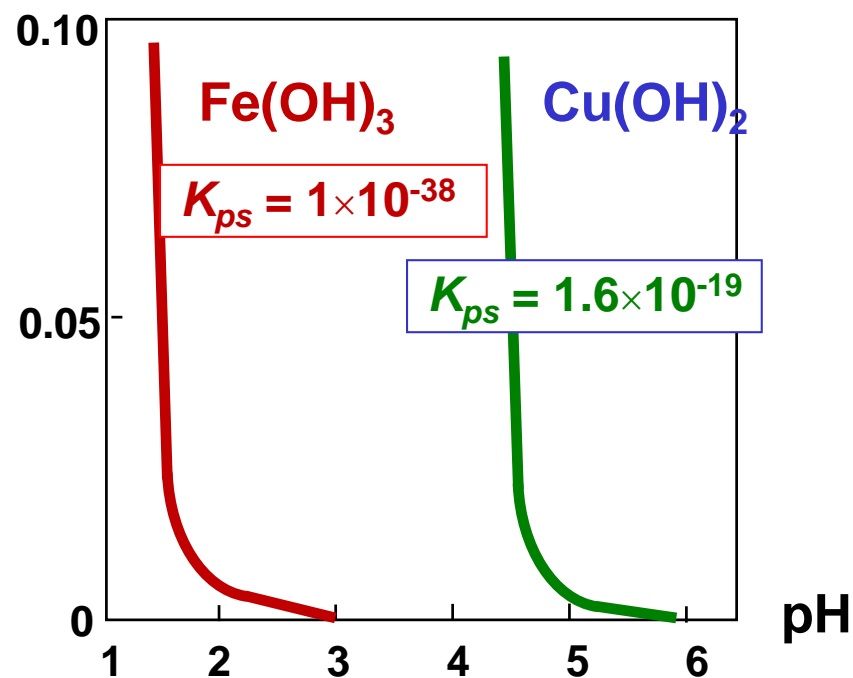
# Precipitazione Selettiva di Sali e Idrossidi



Solubilità ( $moli \cdot l^{-1}$ )

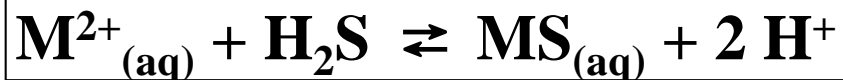


Solubilità ( $moli \cdot l^{-1}$ )





# Solubilità di Solfuri Metallici in presenza di acidi



$$K = \frac{[H^+]^2}{[M^{2+}] \cdot [H_2S]}$$



$$K_{ps} = [M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-20}$$

Se  $[H_2S] = 0.1 M$  (solubilità di  $H_2S$  in acqua a 25 °C)

$$\boxed{K = \frac{K_a}{K_{ps}}}$$

$$[M^{2+}] = \frac{[H^+]^2 \cdot K_{ps}}{K_a \cdot [H_2S]} = [H^+]^2 \cdot K_{ps} \cdot 10^{-21}$$

**Dipendenza  
da pH e  $K_{ps}$**

se  $[H^+] = 1$  e  $[M^{2+}] = 0.00001 M$   $K_{ps} < 10^{-5}/10^{21}$

**precipitazione totale  
per  $pK_{ps} > 26$**



# Precipitazione del Carbonato di Calcio (Effetto di Acidità e Biossido di Carbonio)

55

## Eq. di precipitazione



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.3}$$

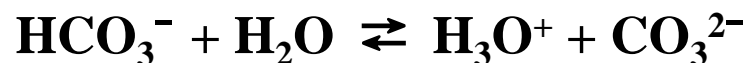
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} \right)$$

$$K_{ps} = [\text{CO}_3^{2-}]^2 \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} \right)$$

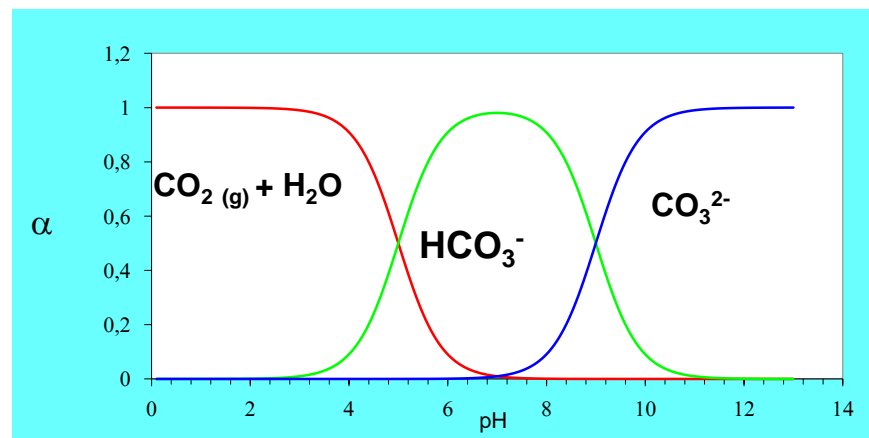
$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{10^{-8.3} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} \right)}$$

a pH = 9.9    S = 10<sup>-4</sup>

## Eq. acido-base

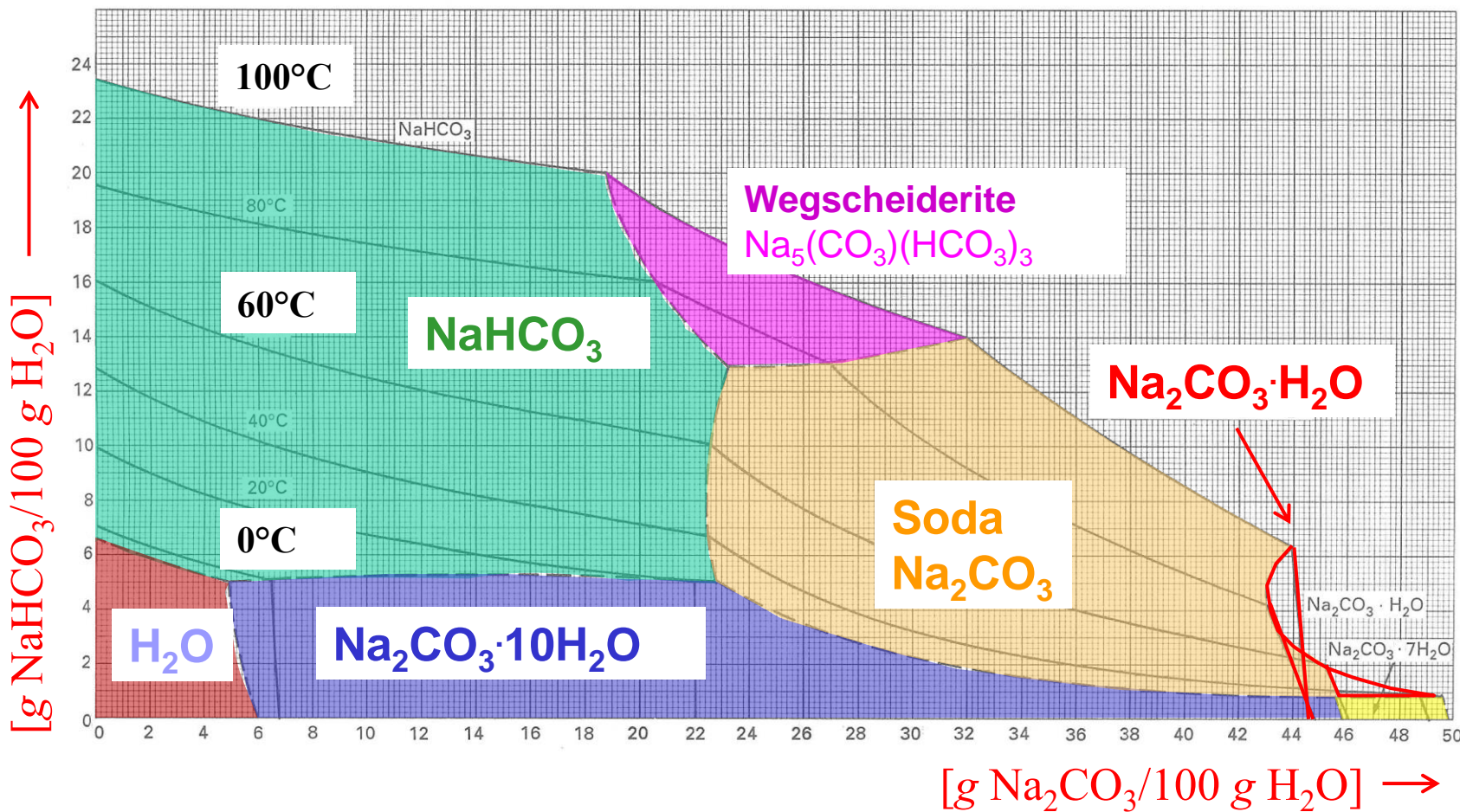


$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3}$$





# Diagramma di Fase per il Sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$



D.E. Garret, "Natural Soda Ash", Van Nostrand Reinhold, NY, 1992, p.586





### Equilibrio di complessazione



$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-7.2}$$

### Equilibrio di precipitazione

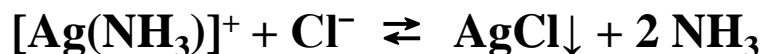


$$K_2 = \frac{1}{K_{ps}} \quad \text{e} \quad K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-9.7}$$

L'aggiunta di ioni cloruro ad una soluzione del complesso provoca la precipitazione di  $\text{AgCl}$  (eq. 2 verso destra). Man mano che  $\text{Ag}^+$  sparisce il complesso si dissocia (eq. 1 verso destra).

Analogamente, un precipitato di  $\text{AgCl}$  per aggiunta di ammoniaca va in soluzione, perché  $\text{Ag}^+$  si complessa con l'ammoniaca (eq. 1 verso sinistra) e  $\text{AgCl}$  si dissocia (eq. 2 verso sinistra).

### Equilibrio globale :

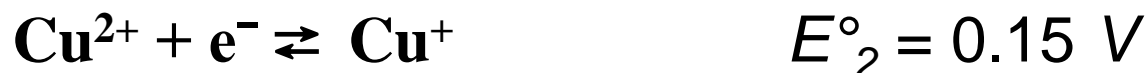


$$K = \frac{K_c}{K_{ps}} = 10^{2.5}$$

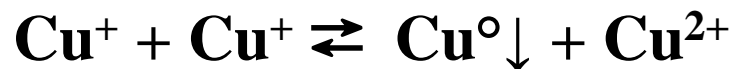


## Precipitazioni e Ossido-Riduzioni

I fenomeni di precipitazione possono influenzare molto le proprietà redox di un sistema, perché la solubilità varia molto con il N. Ox. e i leganti.



la coppia (Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>°</sup>) in acqua è più ossidante della coppia (Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>), inducendo la dismutazione del rame(I)



Quantitativamente si verifica che per  $E_2 = E_1$ :

$$0.15 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]} = 0.52 + 0.059 \log [\text{Cu}^{+}]$$

$$0.059 (\log [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{+}] - \log [\text{Cu}^{+}]) = 0.37$$

$$(\log [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{+}]^2) = 0.37/0.059 = 6.3$$

$$\text{da cui : } K_{dism.} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]^2} = 10^{6.3}$$