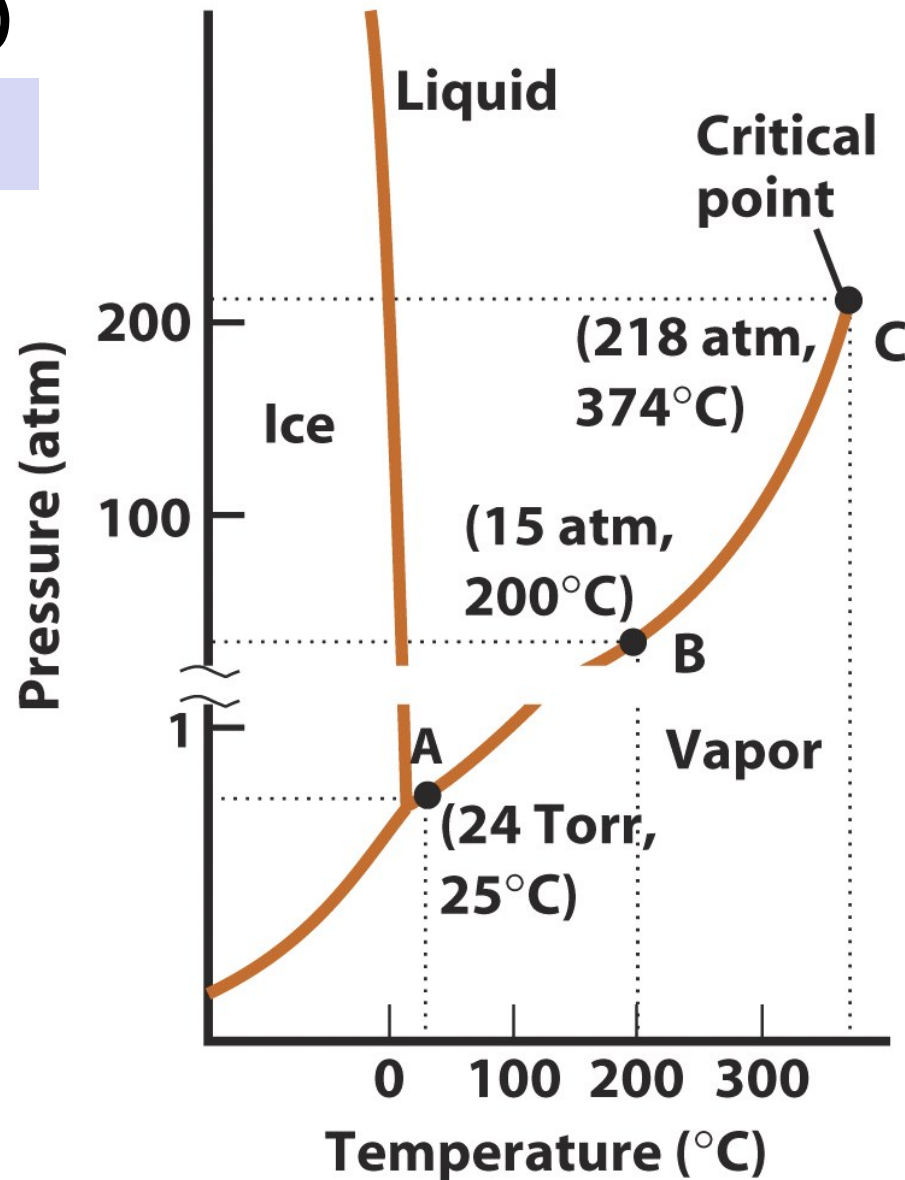


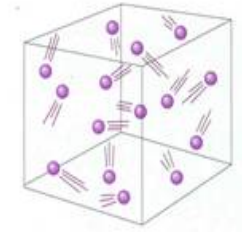
Equilibri eterogenei: diagrammi di stato

campi di esistenza (in genere in funzione di P e T), delle fasi di sostanze:
e.g. H_2O (un componente)

Temperature (°C)	Tensione vapore (torr = mmHg)
0	4.6
5	6.5
10	9.2
15	12.8
20	17.5
21	18.7
22	19.8
23	21.1
24	22.4
25	23.8
26	25.2
27	26.7
28	28.3
29	30.0
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149.4
70	233.7
80	355.1
90	525.8
100	760.0



GAS



LIQUIDO



SOLIDO



Diagramma di stato H_2O :
scala delle P lineare

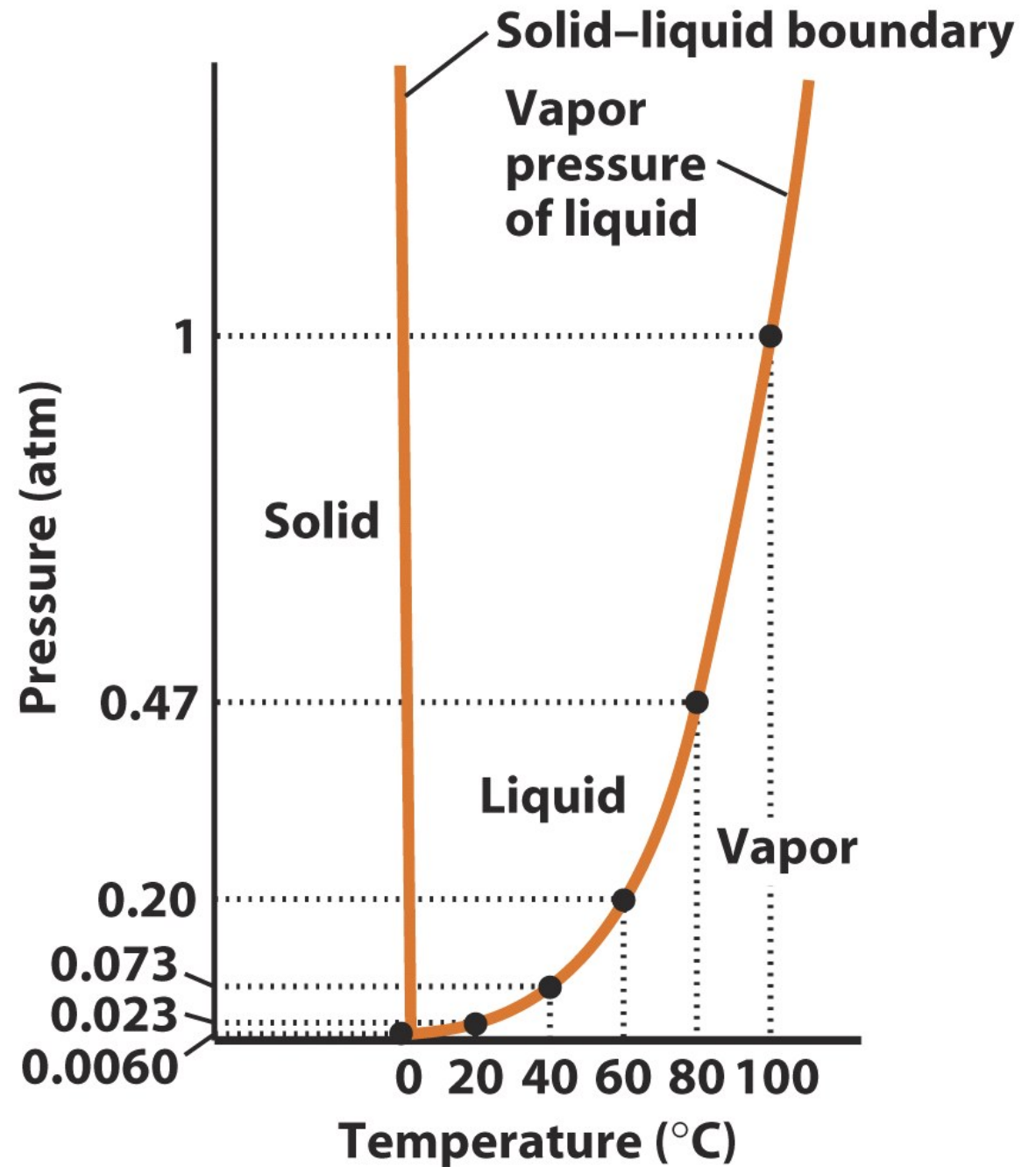
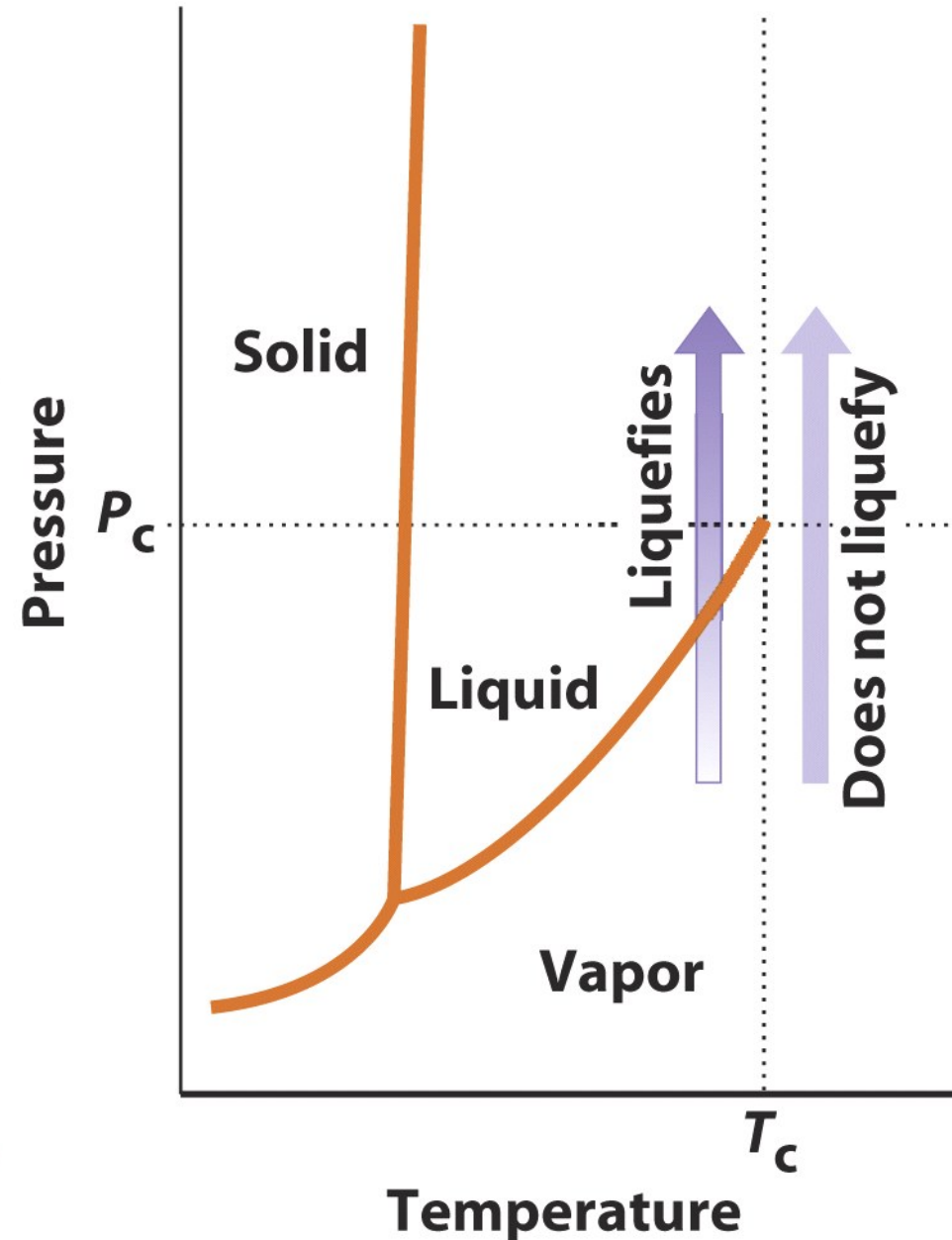


TABLE 8.4 Critical Temperatures and Pressures of Selected Substances

Substance	Critical temperature (°C)	Critical pressure (atm)
He	−268 (5.2 K)	2.3
Ne	−229	27
Ar	−123	48
Kr	−64	54
Xe	17	58
H ₂	−240	13
O ₂	−118	50
H ₂ O	374	218
N ₂	−147	34
NH ₃	132	111
CO ₂	31	73
CH ₄	−83	46
C ₆ H ₆	289	49
F₂	−129	
Cl₂	144	



Diagrammi di stato

Le linee di un diagramma di stato definiscono le condizioni di equilibrio tra due fasi. Nei punti **sulla curva di equilibrio liquido-vapore si ha:**

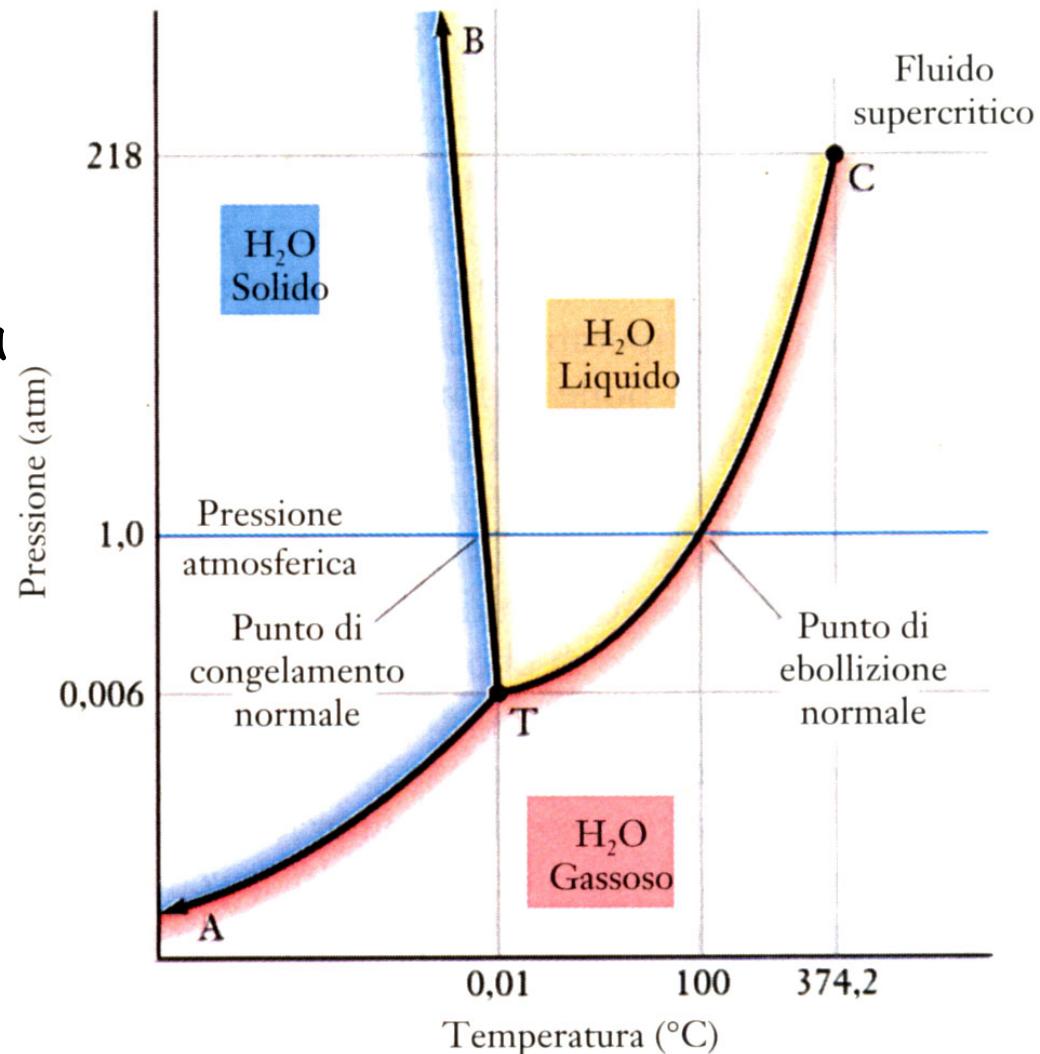
$$\Delta G_{(L \rightarrow V)} = 0 \text{ e quindi } G_L = G_V$$

Analogamente per punti di altre linee di equilibrio.

Le equazioni delle linee di coesistenza tra le fasi si ottengono dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{trans}}{\Delta V_{trans}} \quad (1)$$

facilmente ricavabile



Sappiamo che $H = E + PV$ e $G = H - TS$

$$dH = dE + PdV + VdP \quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{da cui } dG = dq_{rev} + dw_{rev} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per variazioni infinitesime si ha $dS = dq_{rev}/T$ e $TdS = dq_{rev}$

Se il sistema può fare solo lavoro di espansione $dw_{rev} = -P dV$

$$\text{da cui } dG = \cancel{dq_{rev}} + \cancel{dw_{rev}} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT = VdP - SdT$$

Ci vogliamo spostare dal punto 1, sulla curva di equilibrio liquido - vapore al punto 2 a distanza infinitesima, sempre sulla curva. Dobbiamo avere:

$dG_L = dG_V$, se deve essere mantenuta l'eguaglianza $G_L = G_V$

Ma $dG_L = V_L dP - S_L dT = dG_V = V_V dP - S_V dT$ e quindi

$$(V_V - V_L) dP = (S_V - S_L) dT \quad \text{e quindi} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{L \rightarrow V}}{\Delta V_{L \rightarrow V}} \quad (1)$$

Diagrammi di Stato: equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{L \rightarrow V}}{\Delta V_{L \rightarrow V}} = \frac{\Delta H_{ev}}{T \Delta V_{ev}}$$

Analogamente per il passaggio di stato solido vapore:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{S \rightarrow V}}{\Delta V_{S \rightarrow V}} = \frac{\Delta H_{sub}}{T \Delta V_{sub}}$$

In entrambi i casi, riferendoci ad una mole, si ha: $\Delta V = V_f - V_i \cong V_f = V_{gas} = RT/P$ (a P ambiente il volume molare dei gas è ca. 24.4L mentre V_M per liquidi e solidi è ~1-100 mL)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T \Delta V_{trans}} = \frac{P \cdot \Delta H_{trans}}{T \cdot RT} = \frac{P \cdot \Delta H_{trans}}{RT^2}$$

Notare che tanto ΔH_{ev} , che ΔS_{ev} , ΔH_{sub} , ΔS_{sub} , ΔV_{ev} e ΔV_{sub} sono tutti chiaramente > 0 . Le derivate dP/dT sono tutte > 0 , per queste due transizioni.

Diagrammi di Stato

Equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

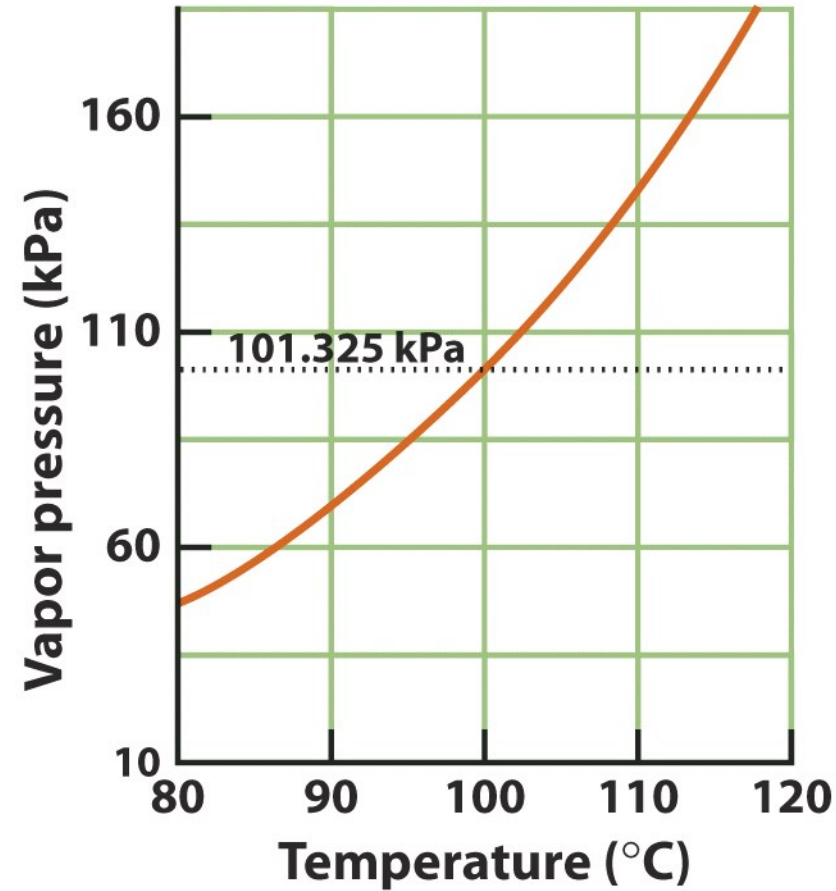
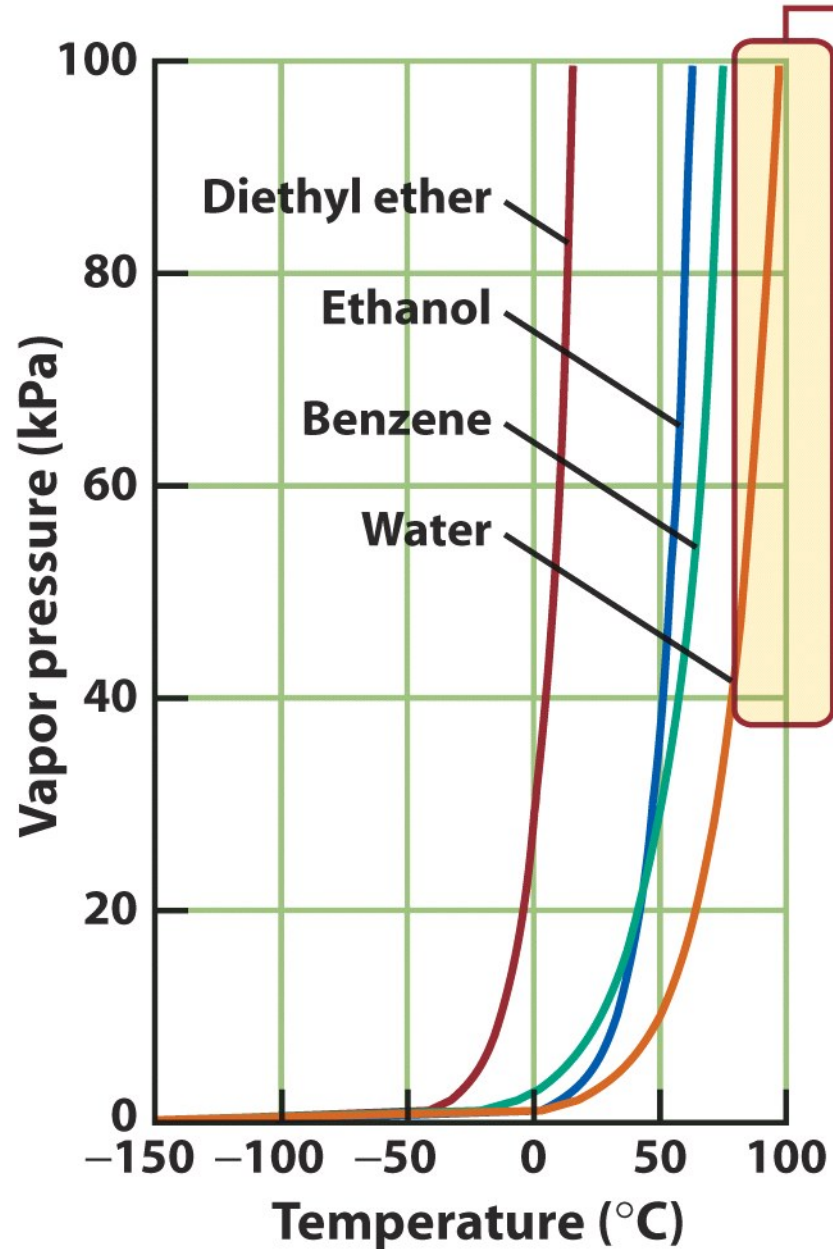
(nell'ipotesi: $\Delta V_M \cong V_M = RT/P$)
Posso separare le variabili e integrare

$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$\ln P = \ln A - \frac{\Delta H}{RT}$$

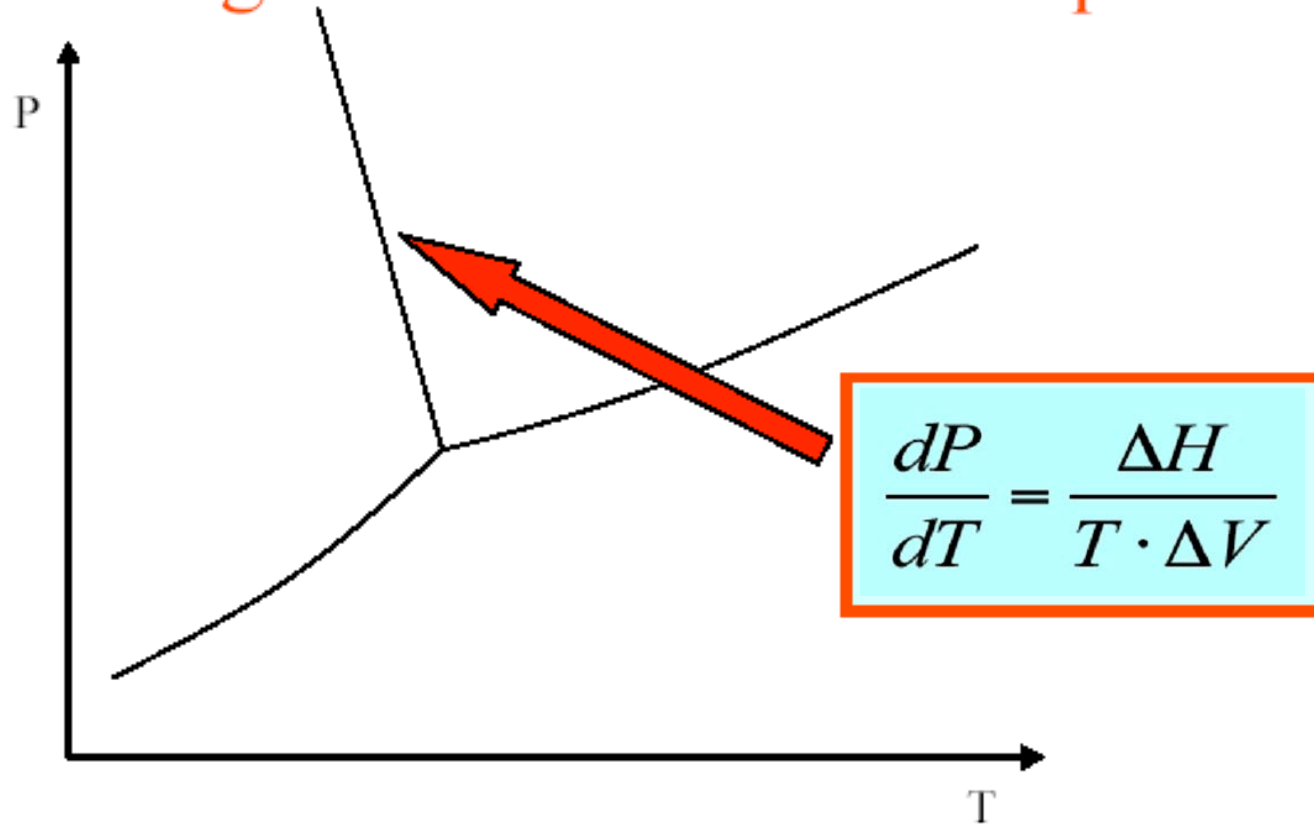
Integrando (e.g. solido-gas o liquido-gas) otteniamo le curve di equilibrio tra le fasi (gas ~ ideale).

Tensioni di vapore per liquidi: aumentano con T



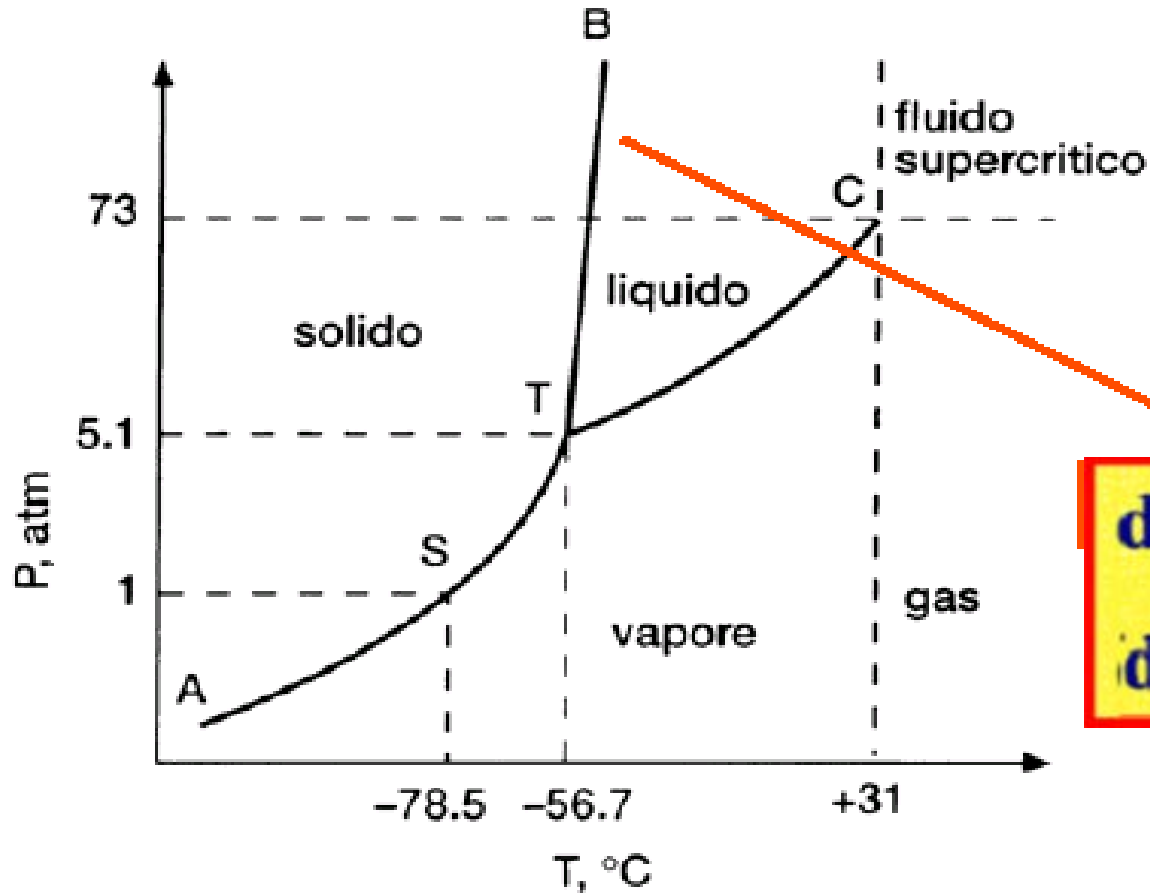
Approssimabili con l'equazione di Clapeyron, noto un valore della p° e ΔH°_{ev} .

Diagramma di stato dell'acqua



La densità del ghiaccio è inferiore a quella dell'acqua liquida: $\Delta V_{S \rightarrow L} < 0$

Diagramma di stato della CO₂



$d_{\text{sol}} > d_{\text{liq}}$
 $|dP/dT|$ positiva

Caso generale:

La densità del solido è maggiore $\Rightarrow \Delta V_{S \rightarrow L} > 0$

Regola delle Fasi (Gibbs)

$$V = C - f + 2$$

Uno o più componenti !

V = varianza (gradi di libertà) del sistema. Numero di parametri che posso variare, entro certi limiti, senza alterare il nr. di fasi presenti.

C = nr. dei componenti chimici indipendenti (vanno sottratte le relazioni stechiometriche e di equilibrio all'interno di una singola fase: e.g. $H_2O_{(l)}$, $H_3O^+_{(aq)}$, $OH^-_{(aq)}$)

f = nr. delle fasi presenti in equilibrio

2 = nr variabili intensive (T , P) che definisce lo stato del sistema. Per un sistema in isoterma o in condizione isobare va messo 1.

(da requisito che potenziale chimico $\mu_i = \partial G_i / \partial n_i$, per gli i componenti indipendenti, sia eguale in fasi in equilibrio)

Applicazioni regola delle fasi: diagramma di stato H_2O

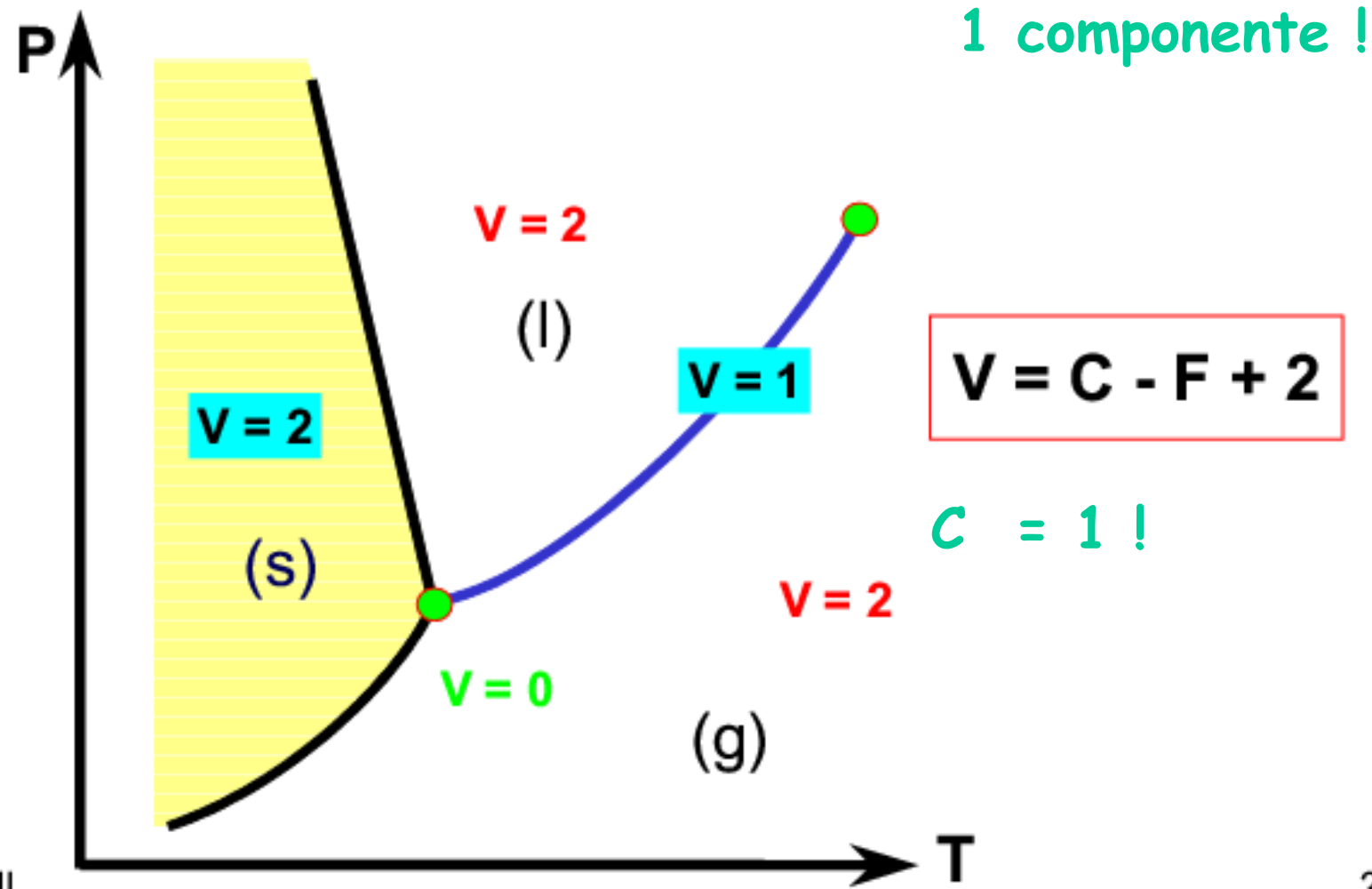


Diagramma di stato dello Zolfo

1 componente !

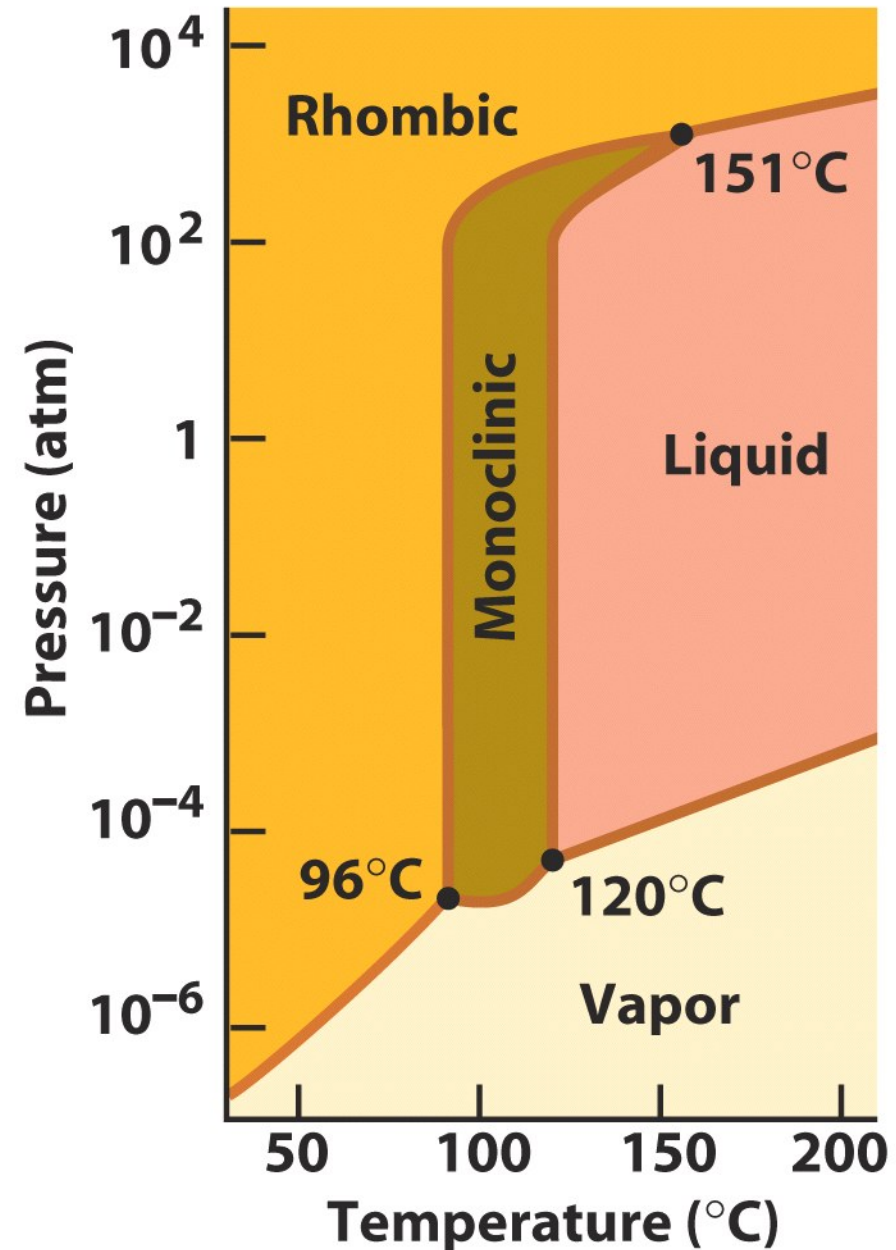
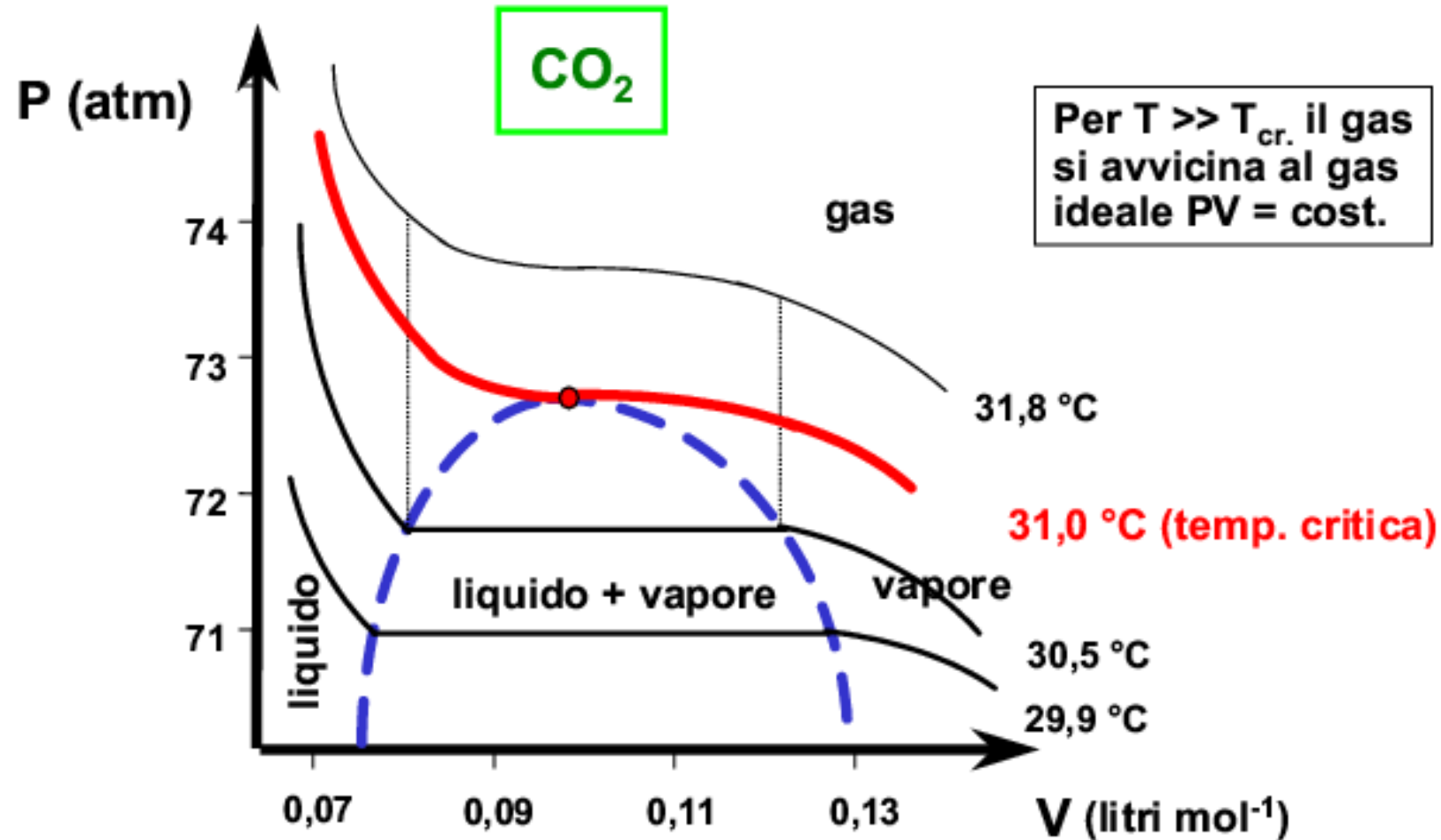


Diagramma PV per un gas reale: CO_2

1 componente, 1 variabile fisica intensiva ! $V = C - f + 1$



Sistemi a 2 componenti:

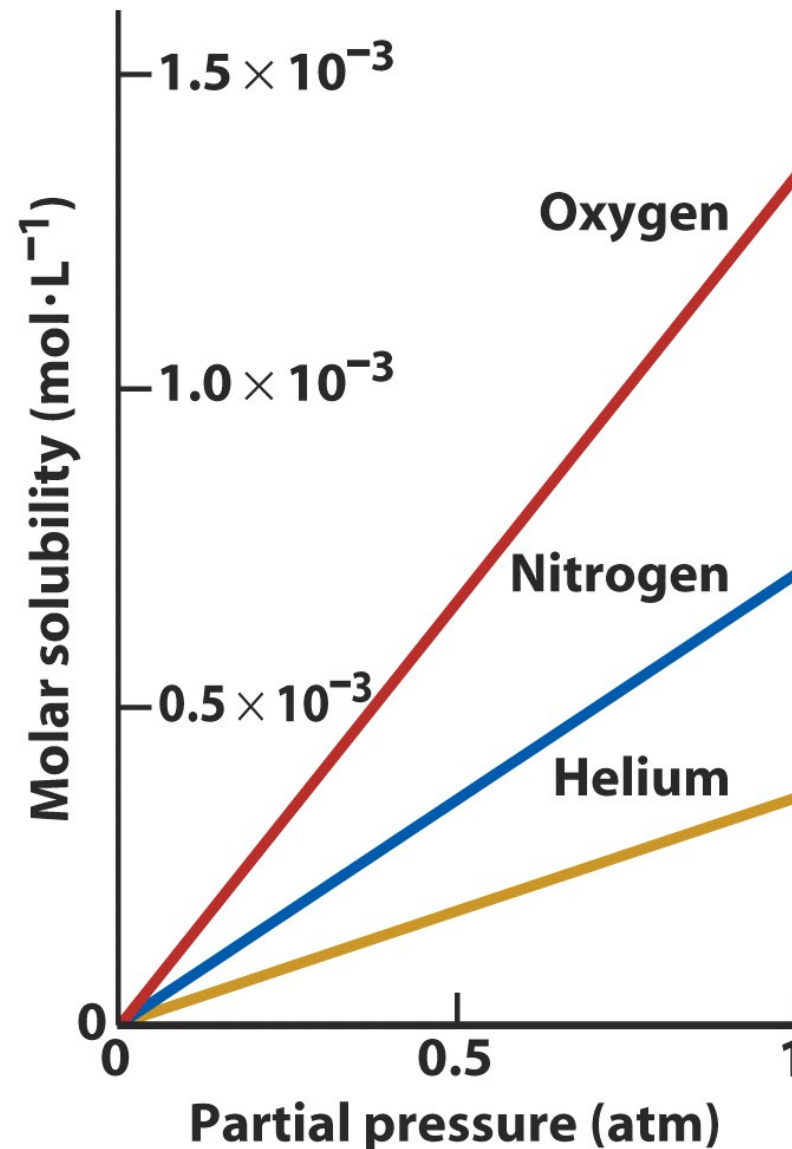
Legge di Henry

La **solubilità di gas in liquidi**, e.g. H_2O , dipende dalla loro pressione parziale:

$$s_x = k_H \cdot p_x \quad \text{e quindi} \quad [X]_{\text{eq}}/p_{x(\text{eq})} = k_H$$

Costanti di Henry in H_2O 20°C

Gas	($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)
air	7.9×10^{-4}
argon	1.5×10^{-3}
carbon dioxide	2.3×10^{-2}
helium	3.7×10^{-4}
hydrogen	8.5×10^{-4}
neon	5.0×10^{-4}
nitrogen	7.0×10^{-4}
oxygen	1.3×10^{-3}



Se si aumenta T: solubilità gas in liquidi diminuisce. Per il processo:
 $X_{(\text{gas})} \rightleftharpoons X_{(\text{aq})}$ si ha $\Delta S < 0$, e anche $\Delta H < 0$)

Sistemi a 2 componenti:

soluzioni di 2 liquidi miscibili

- Soluzione di due liquidi volatili **A** e **B**
- Entrambi i liquidi sono in equilibrio con il loro vapore, ad una data T .
- **Soluzione ideale** se $\Delta H_{\text{mesc}} = 0$
- Quindi **ΔG di mescolamento** per soluzioni ideali è:
 $\Delta G_{\text{mesc}} = -T\Delta S_{\text{mesc}} \Rightarrow$ solo fattori entropici
- **Per soluzioni ideali $\Delta S_{\text{mesc}} > 0$** (lo stato miscelato ha più microstati) e **$\Delta G_{\text{mesc}} < 0$, sempre.**

La composizione del liquido e del vapore sono uguali o diverse? Ci aspettiamo che il **liquido con la T_{eb} più bassa (più volatile) sia più presente nella fase vapore.**

Soluzioni ideali di due liquidi volatili:

Legge di Raoult

$$p_A = x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ \quad p_B = x_{B \text{ Liq}} \cdot p_B^\circ$$

$$p_{\text{tot}} = x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ + x_{B \text{ Liq}} \cdot p_B^\circ$$

Dalton: frazione molare di A vapore

$$x_{A \text{ Vap}} = p_A / p_{\text{tot}} = p_A / (p_A + p_B)$$

(poi sostituisco p_A e p_B da Raoult)

$$= x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ / (x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ + x_{B \text{ Liq}} \cdot p_B^\circ)$$

$$x_{A \text{ Vap}} = x_{A \text{ Liq}} / (x_{A \text{ Liq}} + x_{B \text{ Liq}} \cdot p_B^\circ / p_A^\circ)$$

Se A più volatile di B: $\rightarrow p_A^\circ > p_B^\circ$,

il denominatore è < 1 e $x_{A \text{ Vap}} > x_{A \text{ liq}}$

Se $p_A^\circ = p_B^\circ$ i due liquidi hanno la stessa volatilità e la composizione del vapore è uguale a quella del liquido.

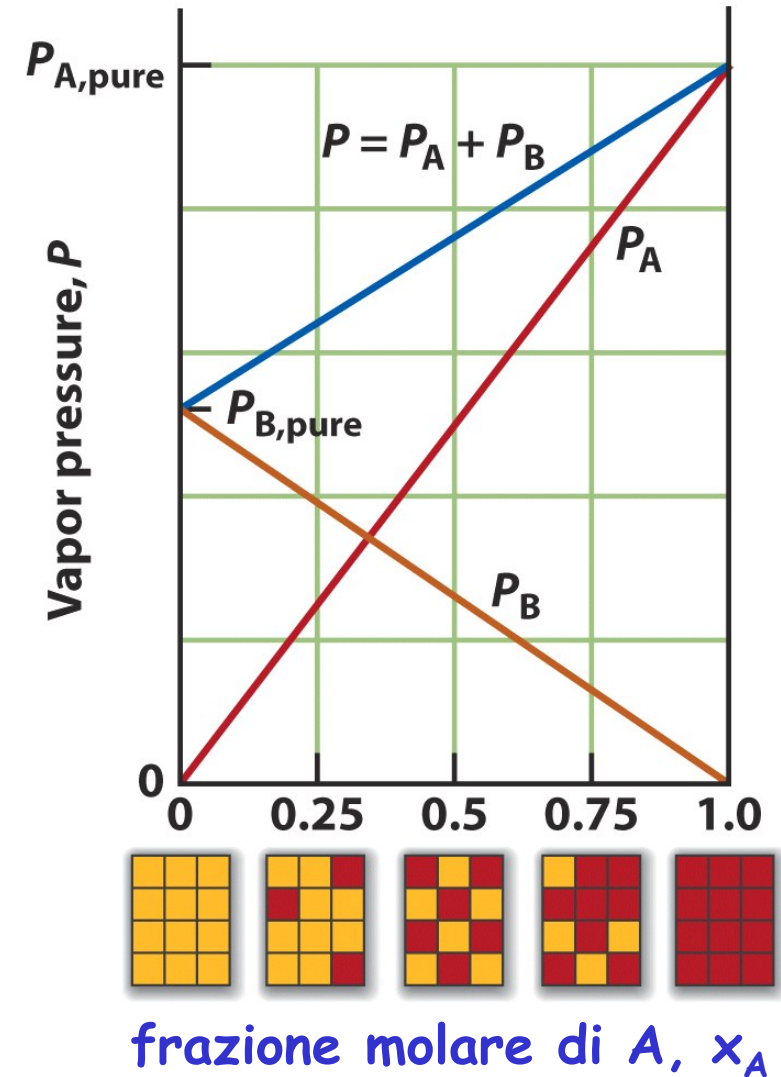
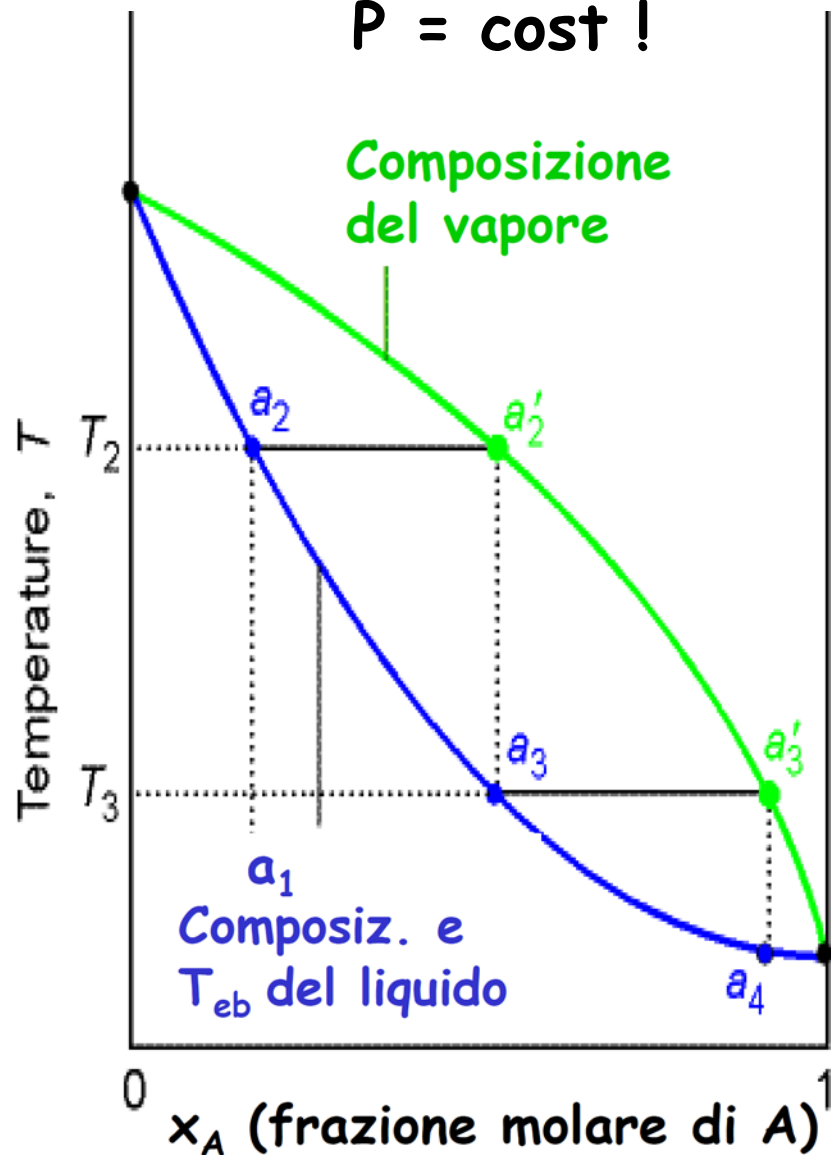


Diagramma Temperatura-Composizione

$P = \text{cost !}$



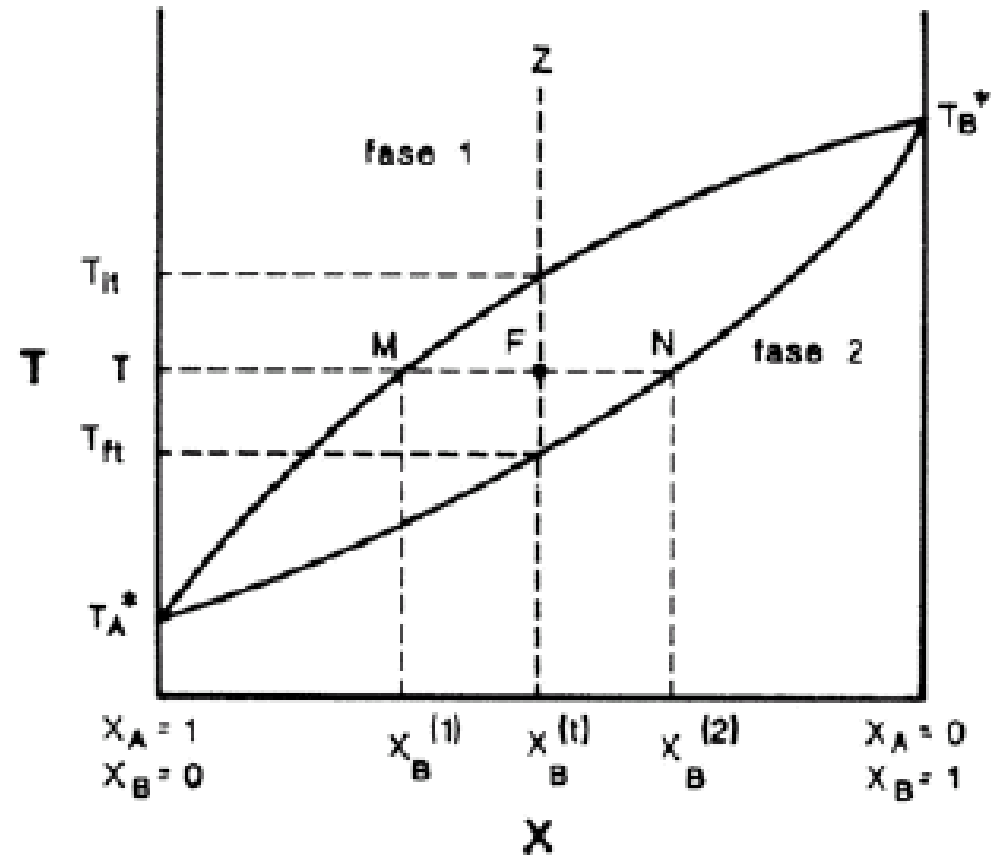
- tipico diagramma $x_A \rightarrow T$ **per soluzioni ideali** di due liquidi volatili a p° differente con $T_{eb}(A) < T_{eb}(B) \Rightarrow p^\circ(A) > p^\circ(B) \Rightarrow x_{vap}(A) > x_{liq}(A)$
- regione sotto la linea blu: solo la fase liquida
- regione sopra la linea verde: solo il vapore
- zona intermedia: si ha equilibrio liquido-vapore

Diagramma a 2 componenti, e 1 variabile fisica intensiva !

Diagrammi di stato a due componenti: regola della leva

Nella zona tra le due curve si ha coesistenza (equilibrio) tra le due fasi 1 (vapore) e 2 (liquido).

Per il punto F la fase 1 (vapore) ha concentrazione $x_B^{(1)}$ e la fase 2 (liquido) $x_B^{(2)}$.

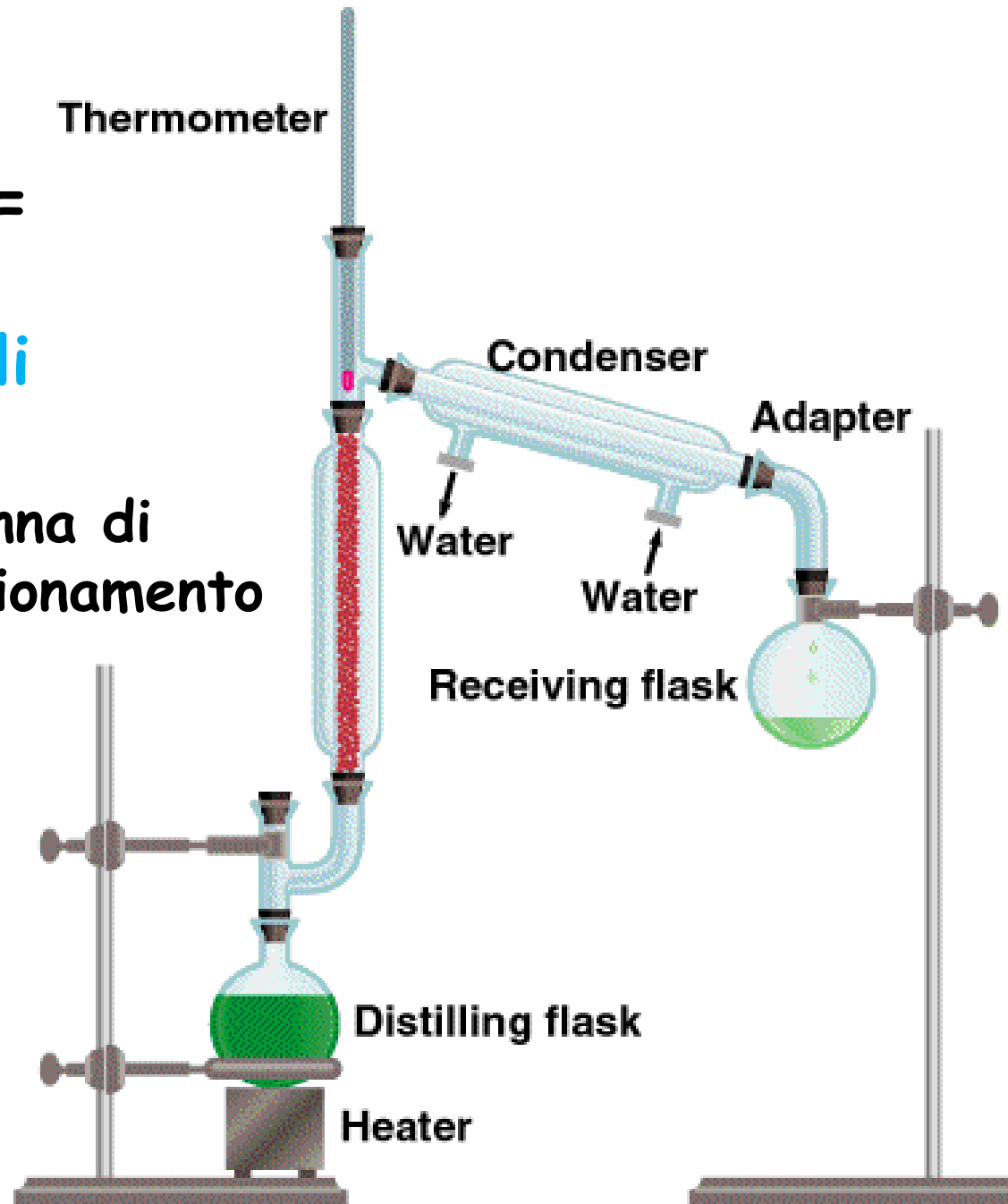


La lunghezza del segmento FN è \propto al nr di moli in fase 1 mentre FM è \propto al nr di moli in fase 2

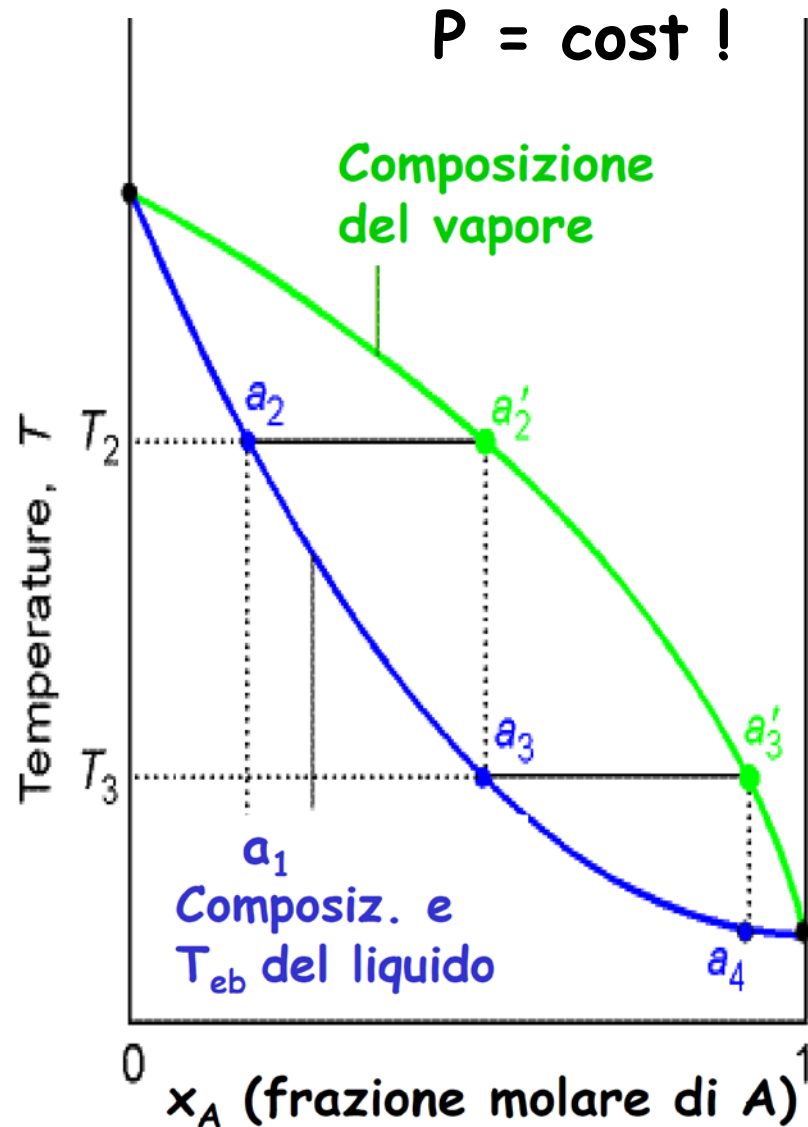
$$\Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{\overline{FN}}{\overline{MF}}$$

Apparecchiatura
da laboratorio
per distillazioni =
separazione di
due liquidi volatili

Colonna di
frazionamento



Distillazione di una soluzione ideale

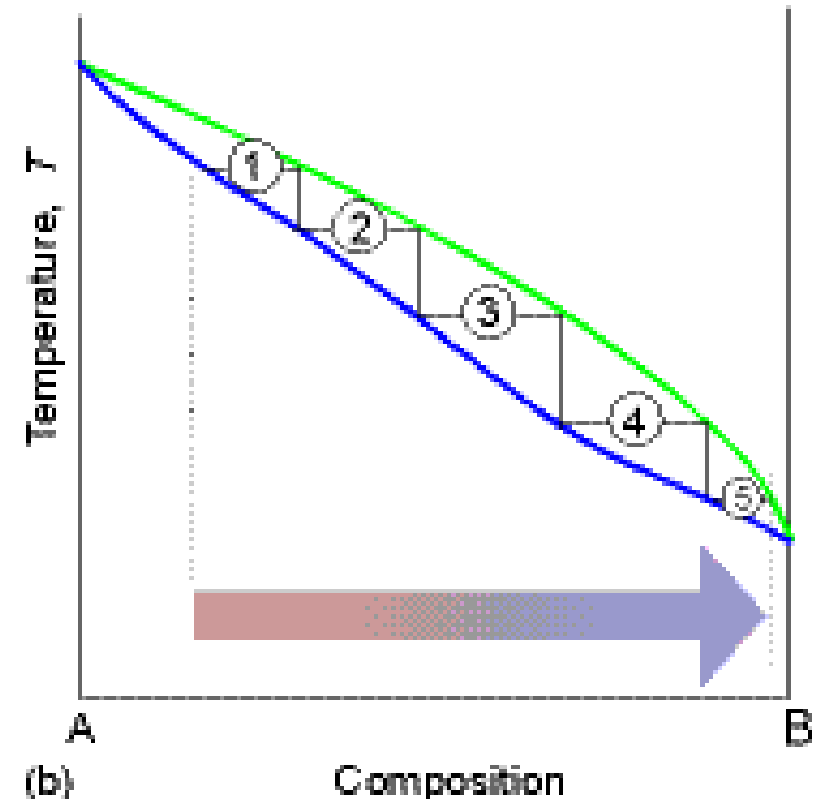
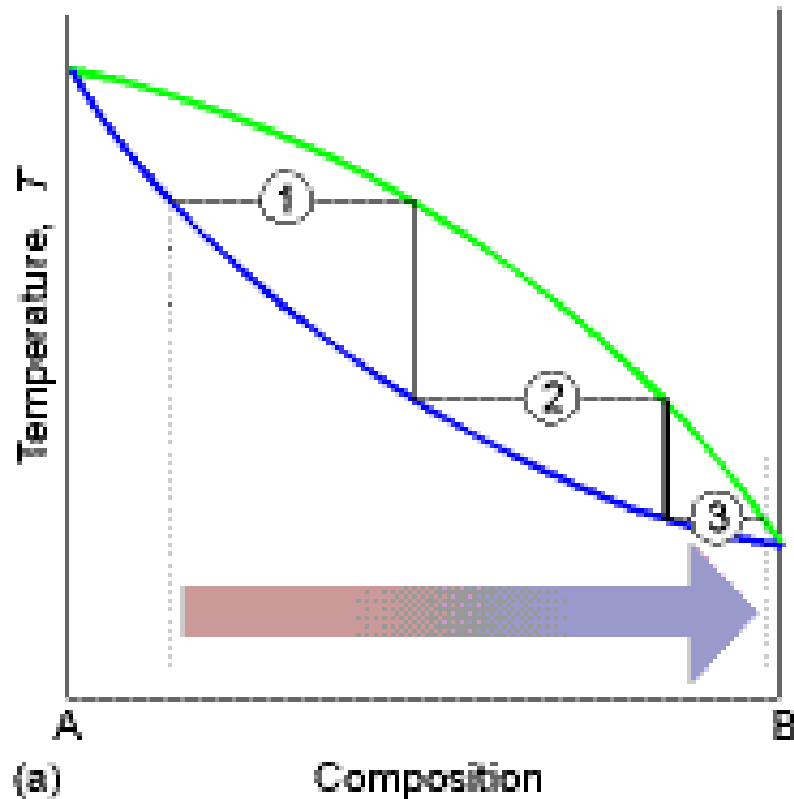


Passi successivi:

- Parto dal punto a_1 : è presente il liquido.
- Innalzo la temperatura e la soluzione bolle a T_2
- Il vapore ha composizione a'_2
- Abbasso la temperatura sino a T_3 e condenso
- Il liquido ottenuto dal distillato ha composizione a_3 più ricca di a_1 del componente più volatile
- Ottengo vapore sempre più puro della componente **A**, più volatile.
- Il liquido rimasto da distillazione in a_1 si arricchisce in B, meno volatile

Distillazione Frazionata

- Più vicine sono le curve di **liquido** e di **vapore**, più passaggi sono necessari



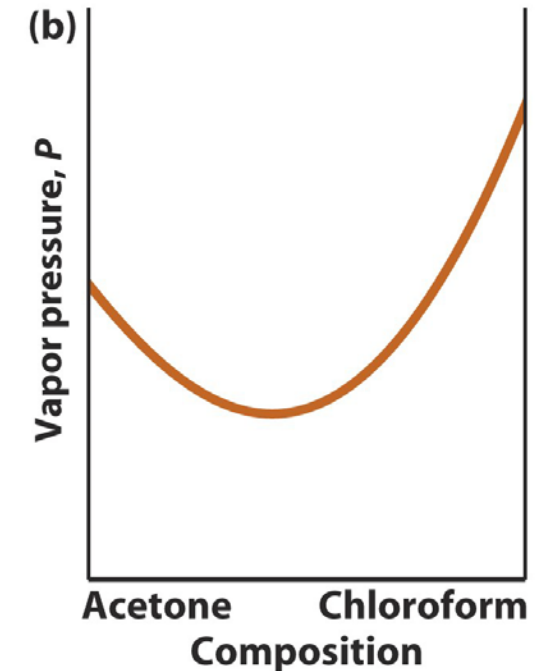
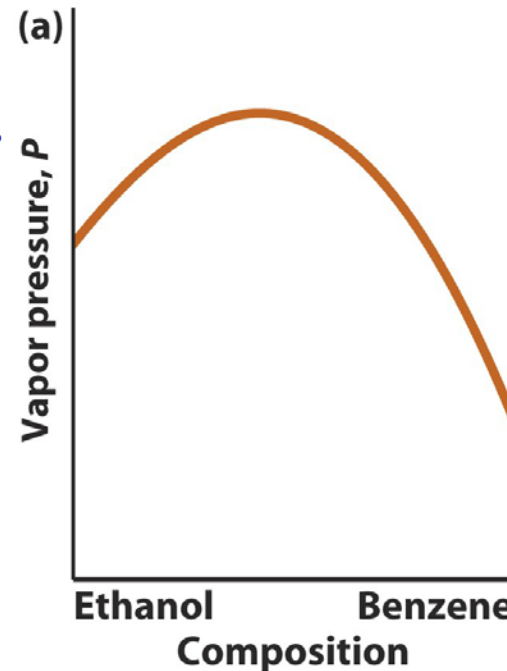
Sistemi a due componenti: soluzioni non ideali di due liquidi volatili.

a) deviazioni positive dalla Legge di Raoult .

$$p_{\text{tot}} > x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ + x_{B \text{ Liq}} \cdot p_B^\circ$$

$$\Delta H_{\text{mesc}} > 0$$

$$E_{A-B} < (E_{A-A} + E_{B-B})/2$$



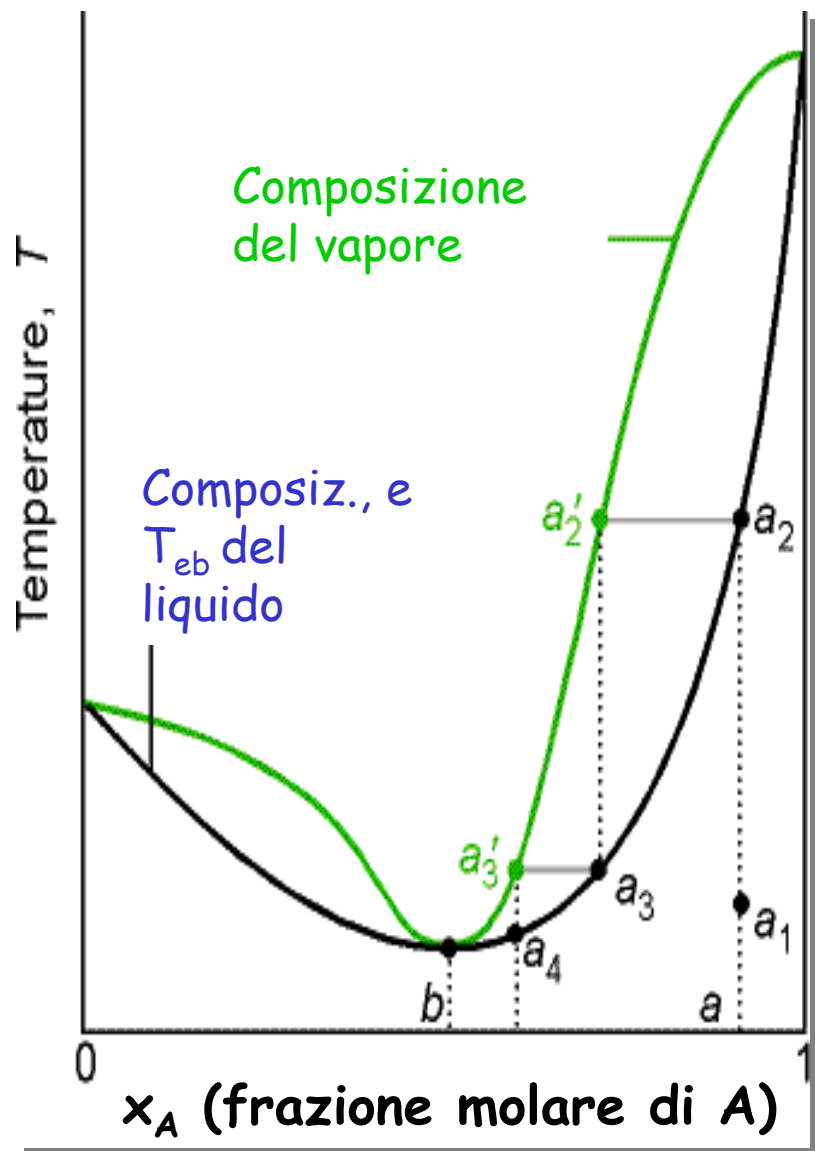
b) deviazioni negative dalla Legge di Raoult .

$$p_{\text{tot}} < x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ + x_{B \text{ Liq}} \cdot p_B^\circ$$

$$\Delta H_{\text{mesc}} < 0$$

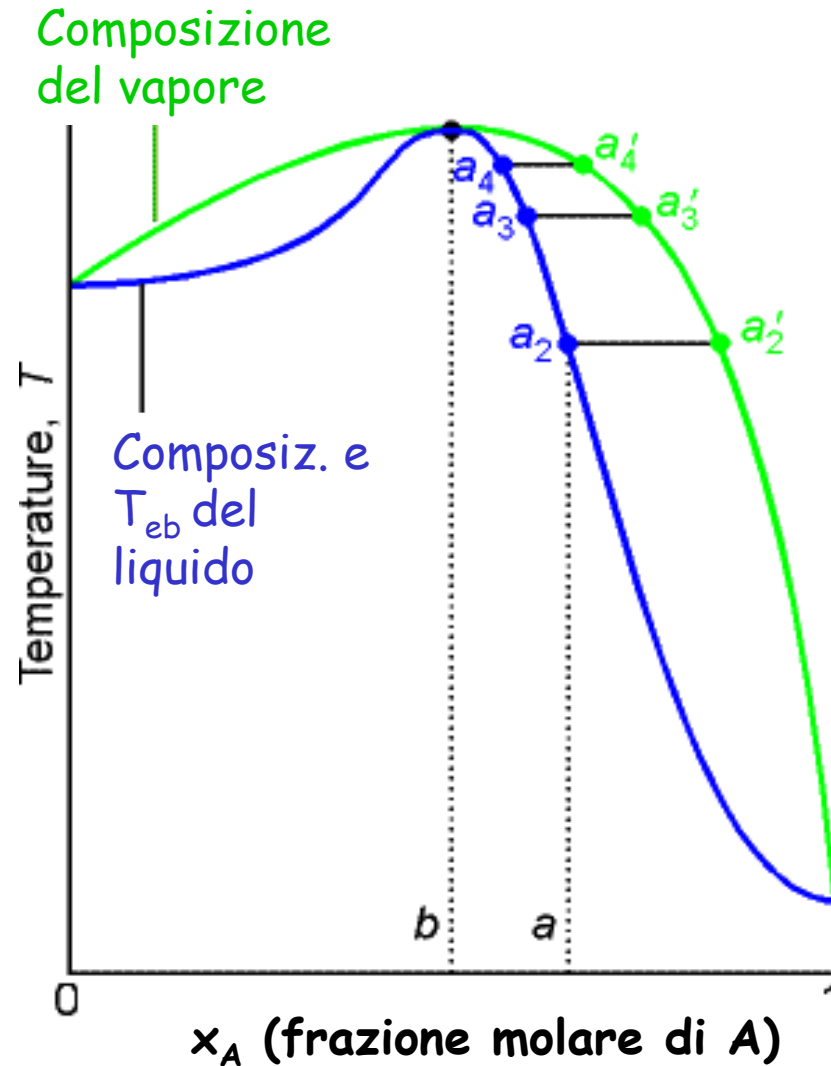
$$E_{A-B} > (E_{A-A} + E_{B-B})/2$$

Azeotropi



- Soluzioni con **deviazione positiva** dalla legge di Raoult: le curve del **liquido** e del **vapore** si congiungono per il valore **minimo** di T a **composizione b** (corrispondente al massimo della tensione di vapore della soluzione). Ho un azeotropo di minimo.
- Il vapore distillato converge a composizione dell'azeotropo
- e.g. : EtOH-H₂O, al 95.6% EtOH. (p. eb._{EtOH} = 78.4 °C, p. eb._{AZ} = 78.2°C)
- L'azeotropo può venire "rotto" aggiungendo una terza componente (ad es. benzene)

Azeotropi



- Soluzioni con deviazione negativa dalla legge di Raoult: **liquido** e **vapore** hanno identica composizione per il valore massimo di T nel punto b (corrispondente al massimo della tensione di vapore della soluzione).
- Raggiunta questa composizione del liquido, non è più possibile completare la separazione per semplice distillazione: ho un **azeotropo di massimo**
- La composizione b è detta **azeotropica** (e.g. HCl-H₂O 20/80, $p_{eb} = -84^\circ\text{C}$ HCl e 110°C azeotropo)

Diagrammi di stato e proprietà colligative

Soluzioni **di un soluto non volatile:**

La Legge di Raoult: $p_{\text{tot}} = x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ + x_B \cdot p_B^\circ$

se **B** è un soluto poco volatile, ($p_B^\circ = 0$) diventa:

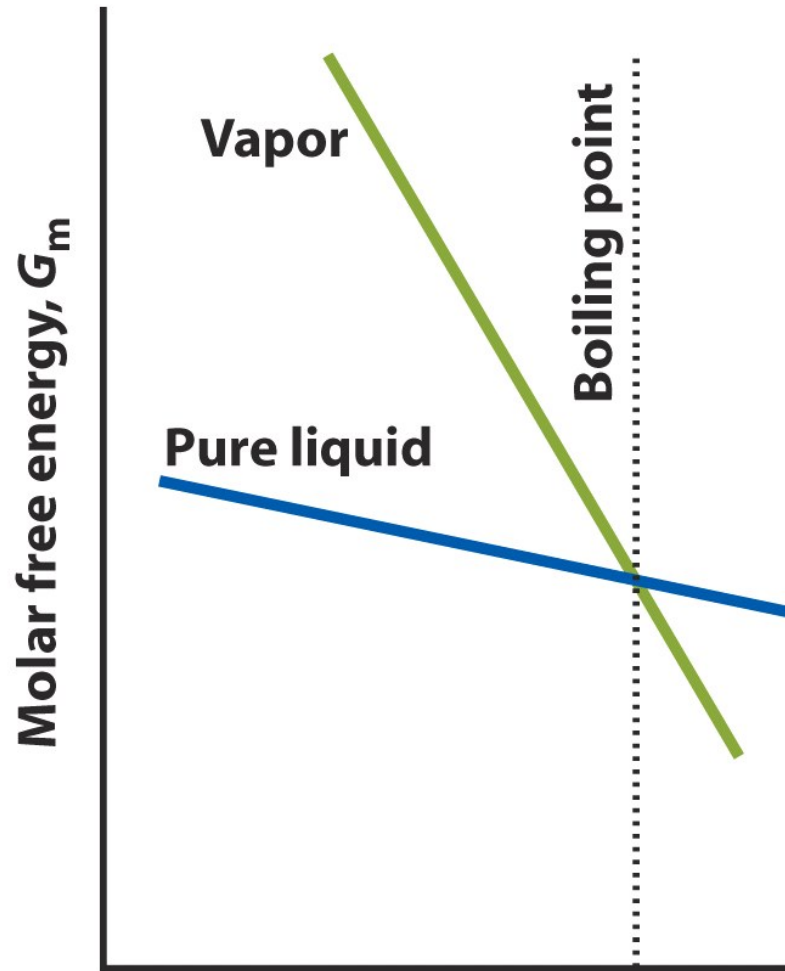
$$p_{\text{sol}} = x_{A \text{ Liq}} \cdot p_A^\circ = (1 - x_B) p_A^\circ = p_A^\circ - x_B p_A^\circ \Rightarrow \\ \Rightarrow p_A^\circ - p_{\text{sol}} = x_B p_A^\circ$$

$$\text{ma } \Delta p = p_A^\circ - p_{\text{sol}} \Rightarrow \Delta p_A = x_B p_A^\circ$$

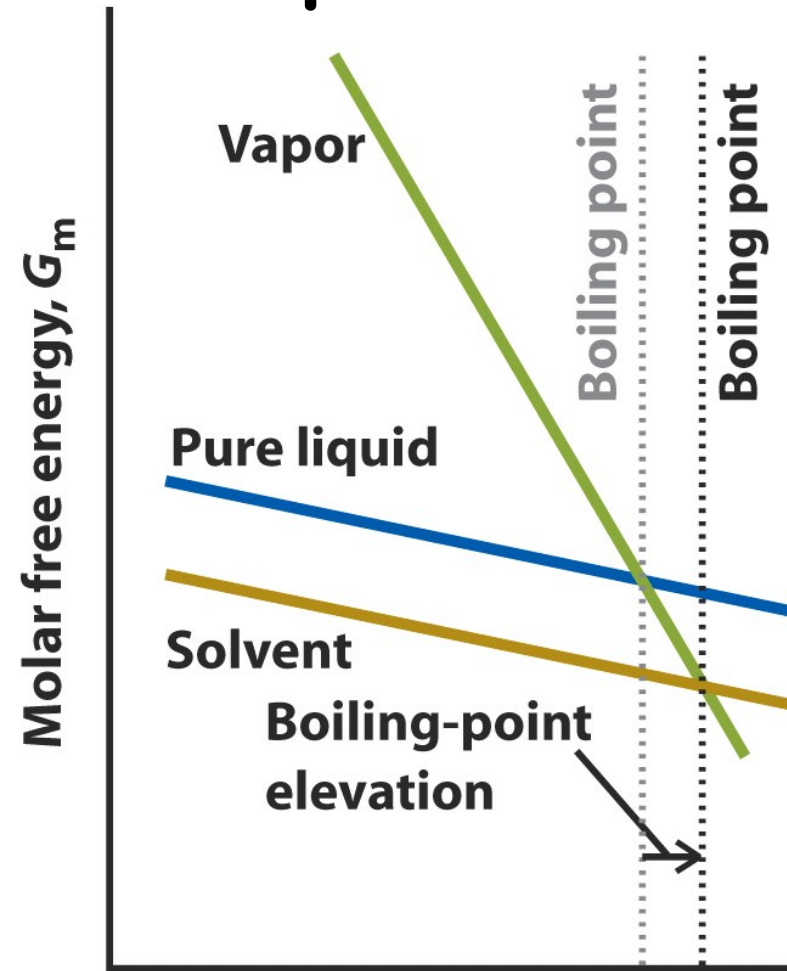
Nell'ipotesi d'idealità, si ha quindi un **abbassamento** Δp_A della **tensione di vapore** p_A° del **solvente A** \propto **alla concentrazione** x_B del **soluto B** (non volatile) e **indipendente dal tipo di soluto**.

Non c'è riferimento all'entalpia delle interazioni: **solo alla concentrazione del soluto, solo fattori entropici**

Innalzamento ebullioscopico



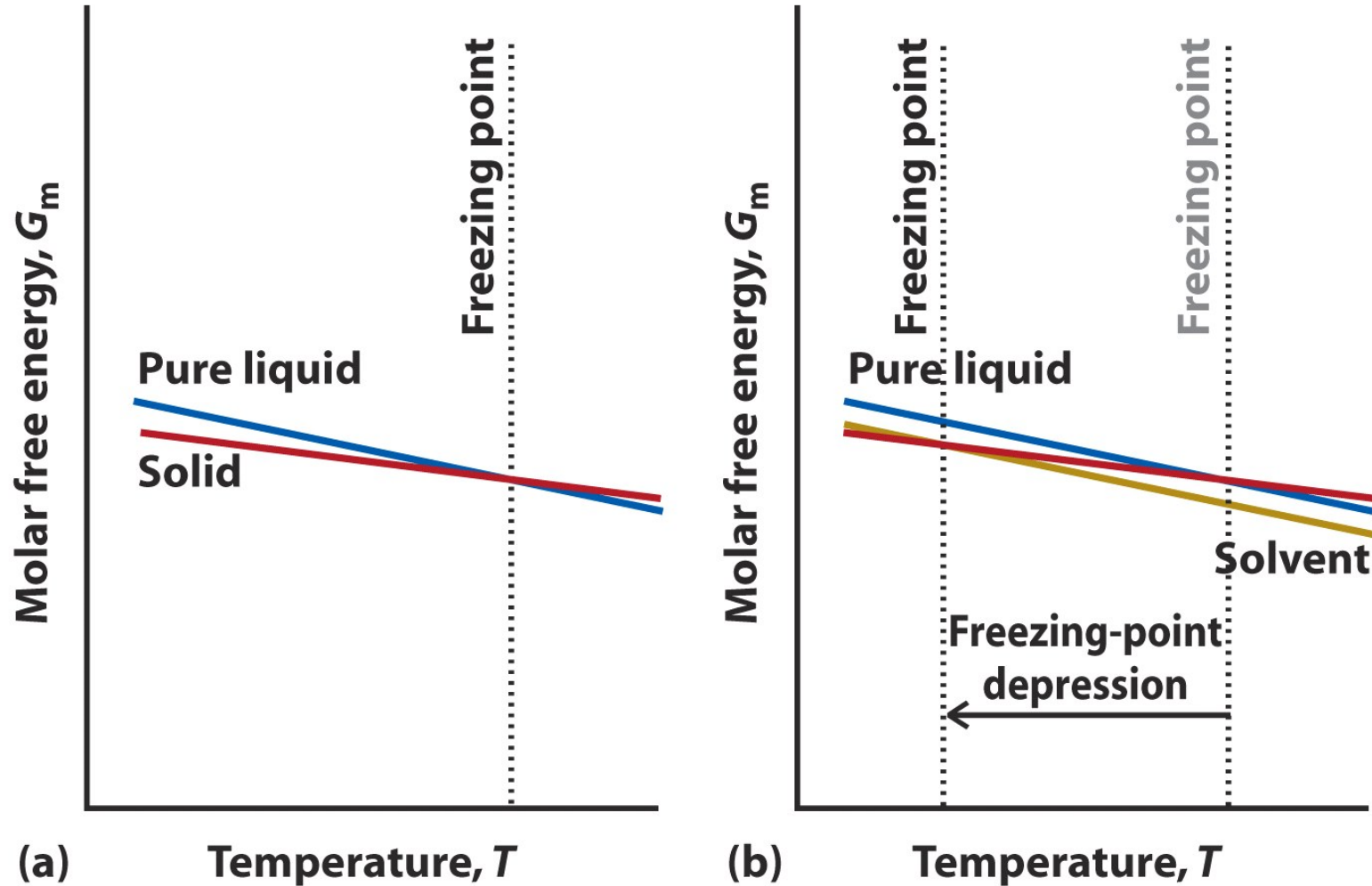
(a) Temperature, $T \longrightarrow$



(b) Temperature, $T \longrightarrow$

L'energia libera del vapore non viene influenzata dal soluto, che non evapora.
L'energia libera del solvente nella soluzione è minore che per il solvente puro
($\Delta S_{\text{mesc}} > 0$, $\Delta G_{\text{mesc}} < 0$)

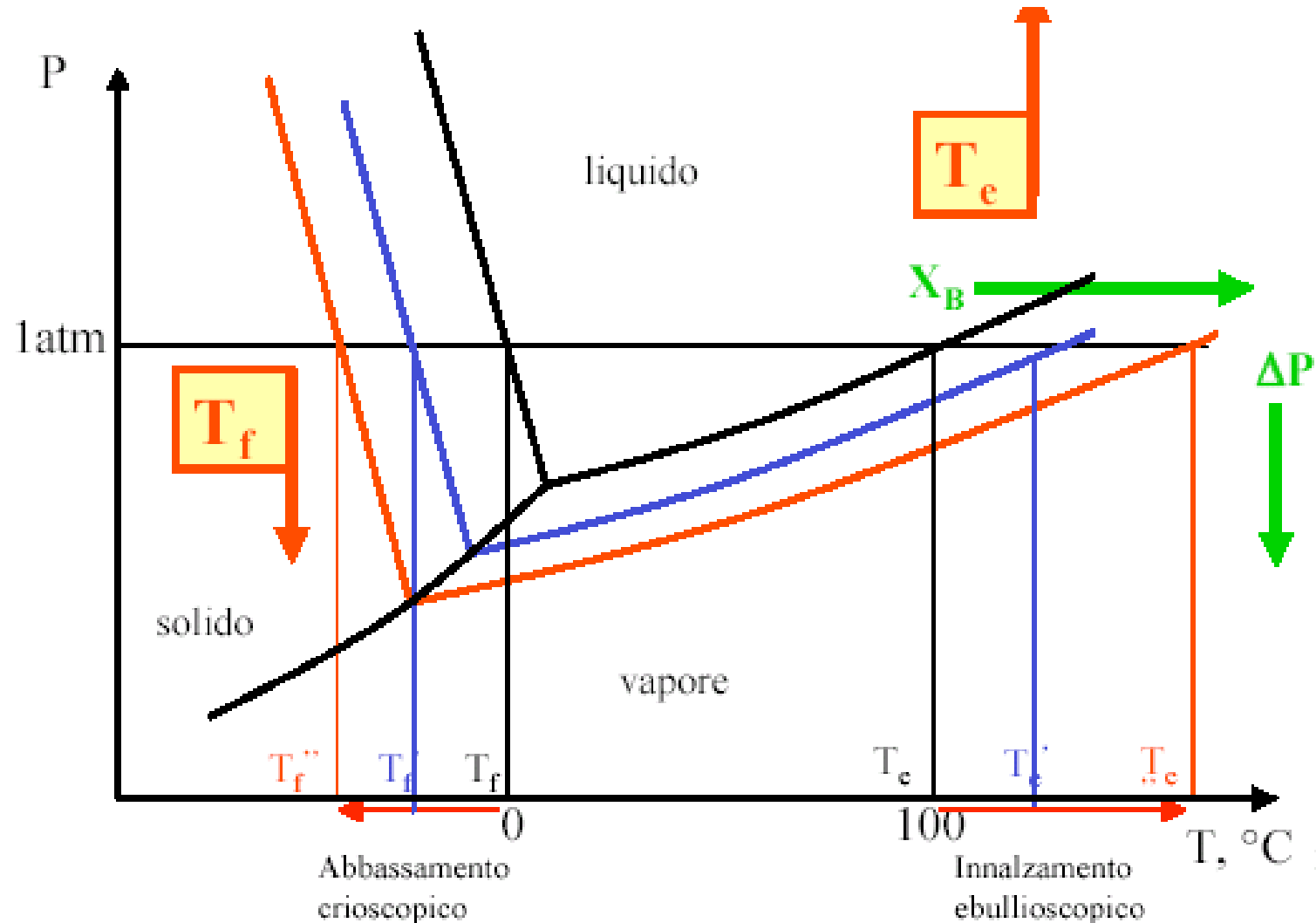
Abbassamento crioscopico



L'energia libera del solvente solido non è influenzata dal soluto, che cristallizza separatamente. G del solvente nella soluzione è minore che per solvente puro ($\Delta S_{\text{mesc}} > 0$, $\Delta G_{\text{mesc}} < 0$).

Diagrammi di stato e proprietà colligative

La presenza di un soluto espande il campo d'esistenza della fase liquida del solvente aumentandone l'entropia. **E' determinante la concentrazione (numero) e non il tipo di particelle di soluto: contano solo fattori entropici.**



Diagrammi di stato e proprietà colligative

Abbassamento crioscopico ΔT_c

$$\Delta T_c = K_c \cdot m$$

Innalzamento ebullioscopico ΔT_e

$$\Delta T_e = K_e \cdot m$$

m = "molalità colligativa" =

= (moli di particelle di soluto)/(massa solvente (kg)):

Se un soluto si dissocia (e.g. NaCl in H₂O),

$m = m_s \cdot v_s$ = (moli soluto/massa solvente) · (fatt. dissoc. soluto) (v_s = fattore di dissociazione soluto = nr di particelle in cui una unità formula si dissocia: per NaCl e per HCl $v = 2$, per CaCl₂ $v = 3$, per glucosio (C₆O₆H₁₂) $= 1$, per HCN $v \approx 1$, (poco >1) perché HCN è un acido molto debole e si dissocia poco.

Punti di fusione, k_{crio} , punti di ebollizione e k_{ebull} per vari solventi

Solvente	pt. fus. (°C)	k_{crio} (°C·kg·mol ⁻¹)	pt. eb. (°C)	k_{eb} (°C·kg·mol ⁻¹)
acetone	-95.35	2.40	56.2	1.71
benzene	5.5	5.12	80.1	2.53
canfora	179.8	39.7	204	5.61
CCl ₄	-23	29.8	76.5	4.95
cicloesano	6.5	20.1	80.7	2.79
naftalene	80.5	6.94	217.7	5.80
fenolo	43	7.27	182	3.04
acqua	0	1.86	100.0	0.51

L'abbassamento della tensione di vapore, l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico sono proprietà colligative del solvente. Come la pressione osmotica non dipendono dal particolare soluto ma solo dalla concentr. di particelle (molecole, ioni). **Dipendono da fattori entropici.**

Problemi:

A che temperatura congelerà una soluzione acquosa 0.250 molale di zucchero? (lo zucchero non è un elettrolita)

$$k_{\text{crio}} = 1.86 \text{ K kg-solvente/mol-soluto}$$

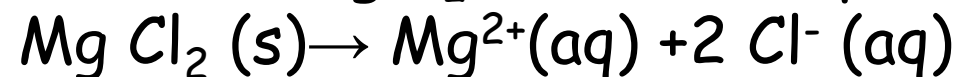
$$\Delta T = k_{\text{crio}} m = 1.86 \text{ K kg-solvente/mol-soluto} \cdot 0.250 \text{ mol-soluto/kg-solvente} = 0.465 \text{ K}$$
$$T = T_f - \Delta T = -0.465 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Determinare il punto di ebollizione di una soluzione acquosa contenente 50.0 g di cloruro di magnesio in 1 litro di H₂O

$$MM(\text{MgCl}_2) = 24.3 + 2 \times 35.5 = 75.3 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{moli}(\text{MgCl}_2) =$$

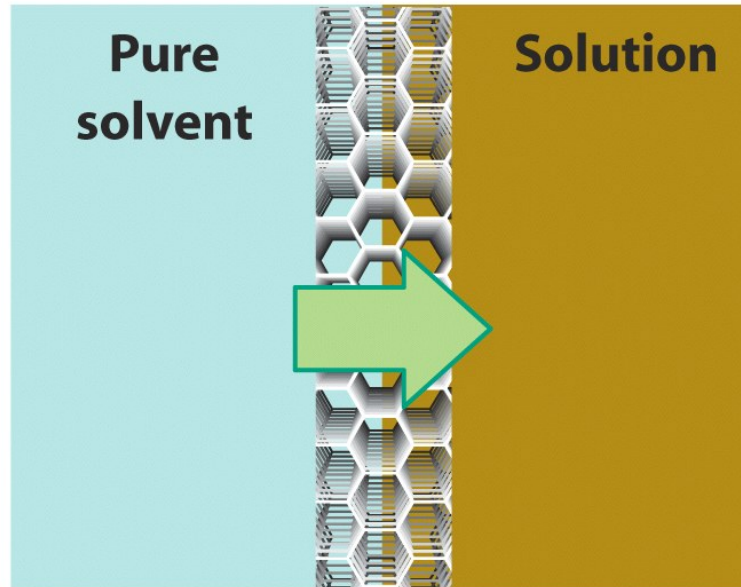
$$50.0 \text{ g} / 75.3 \text{ g mol}^{-1} = 0.664 \text{ moli}$$

1 mole di MgCl_2 forma in acqua 3 moli di ioni:



$$\Delta T = k_{\text{eb}} m = 0.51 \text{ K kg-solvente/mol-soluto} \cdot 0.664 \times 3 \text{ mol-soluto/kg-solvente} = 1.01 \text{ K}$$
$$T = T_{\text{eb}} + \Delta T = 101.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Pressione osmotica π



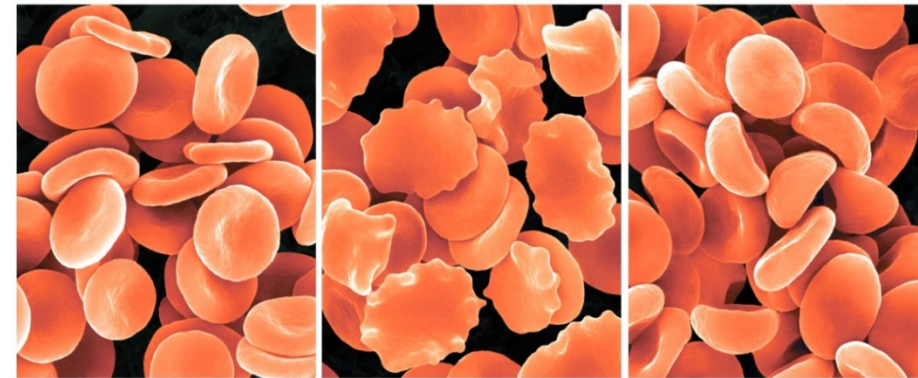
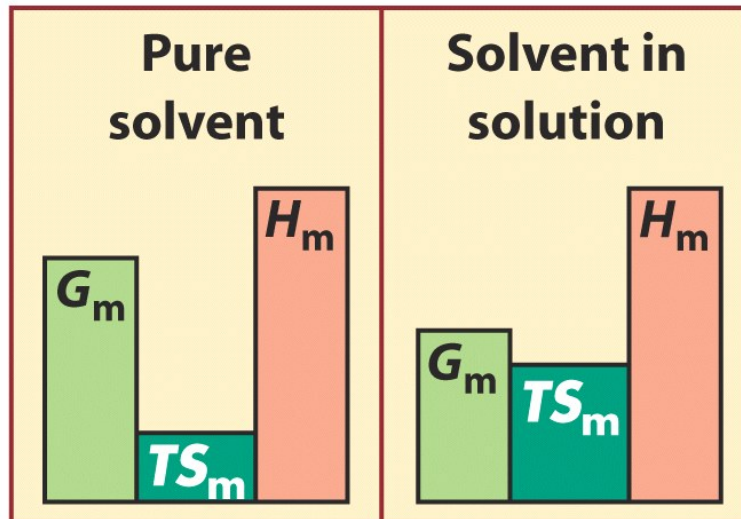
$$\pi = c RT = n/V RT$$

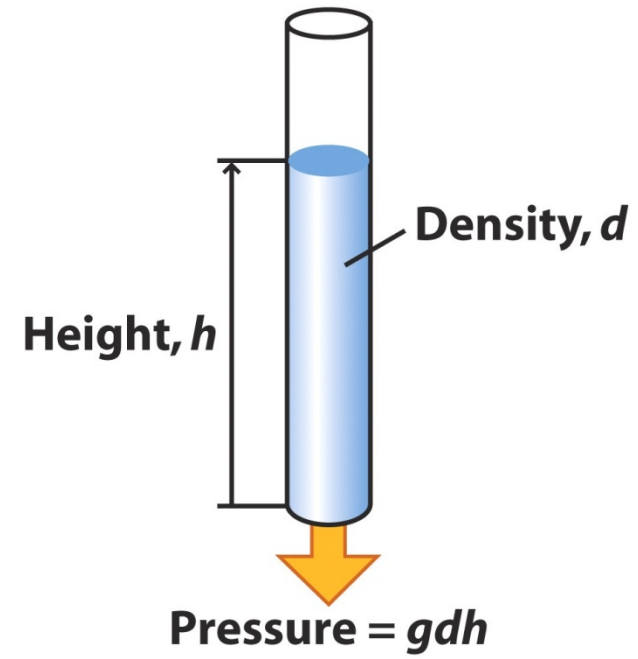
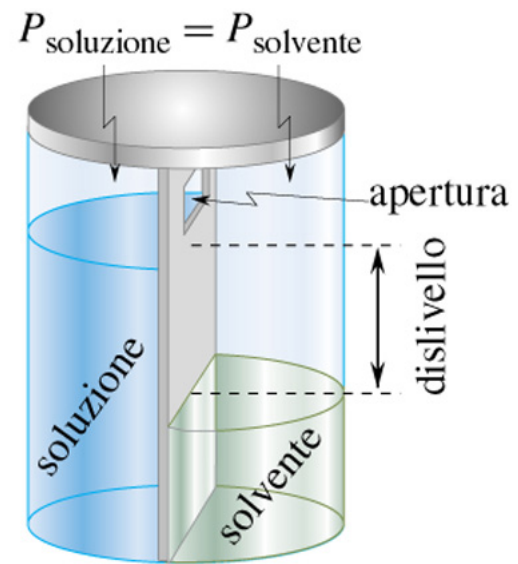
n = moli di soluto

V = volume della soluzione

π = extra- P necessaria su soluzione per avere equilibrio

(soluto non può passare nel contenitore di solvente puro)





Equilibri eterogenei a più componenti: solubilità sali in H_2O

I sali (solidi ionici) sono molto spesso solubili in H_2O . Danno luogo ad equilibri di solubilità: $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

La K di questo equilibrio è :

$$K_{sp} = [Ag^+]_{(eq)}[Cl^-]_{(eq)} / a_{AgCl(s)} = [Ag^+]_{(eq)}[Cl^-]_{(eq)} = 1.6 \cdot 10^{-10}$$

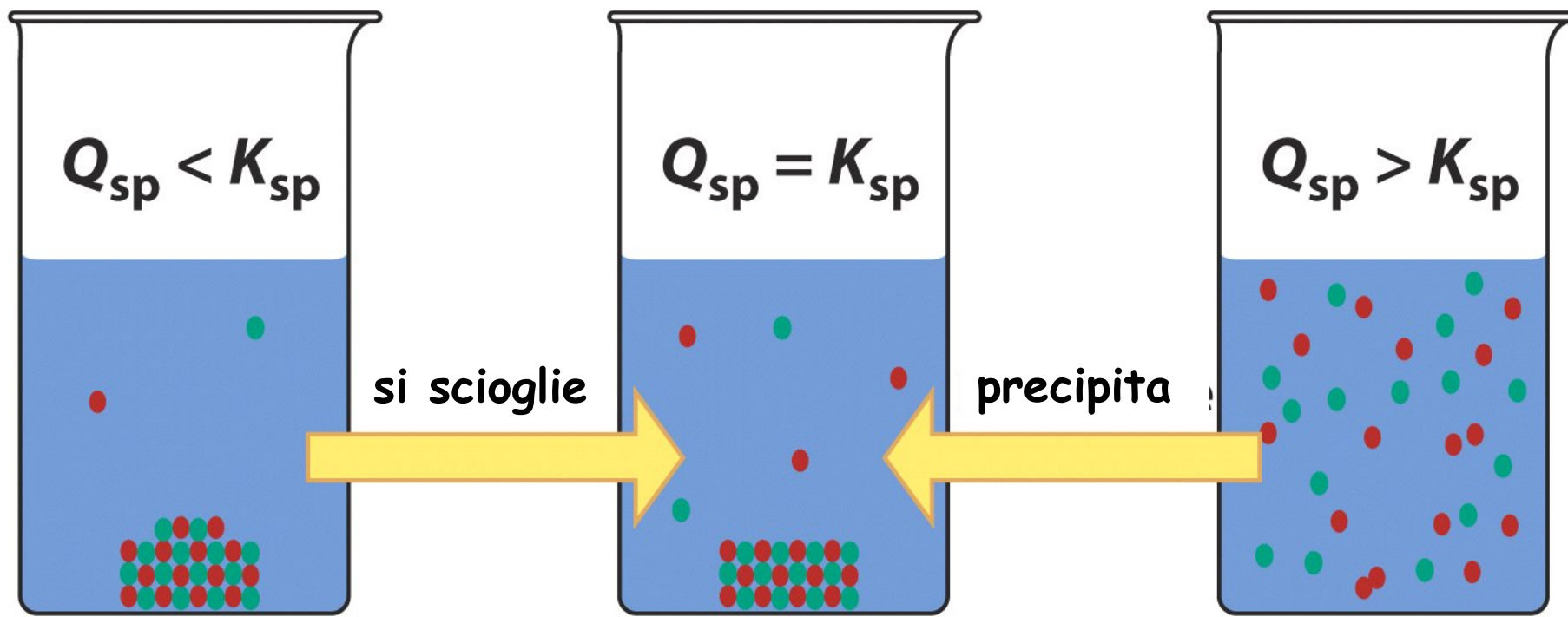
e viene chiamata: **prodotto di solubilità**.

Perché l'equilibrio sia efficace deve essere presente $AgCl(s)$ precipitato e quindi **la soluzione deve essere satura**: allora la relazione è valida. La **solubilità** in H_2O pura s_{AgCl} é:

$$s_{AgCl} = [Ag^+]_{(eq)} = [Cl^-]_{(eq)} = (K_{sp})^{1/2} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Se la soluzione non è satura $[Ag^+][Cl^-] = Q_{sp} < K_{sp}$

Se la soluzione è sovrasatura $[Ag^+][Cl^-] = Q_{sp} > K_{sp}$ e deve precipitare $AgCl$



Precipitazione di PbI_2 per aggiunta di una soluzione di KI ad una soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
($K_{sp}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1.4 \cdot 10^{-8}$)

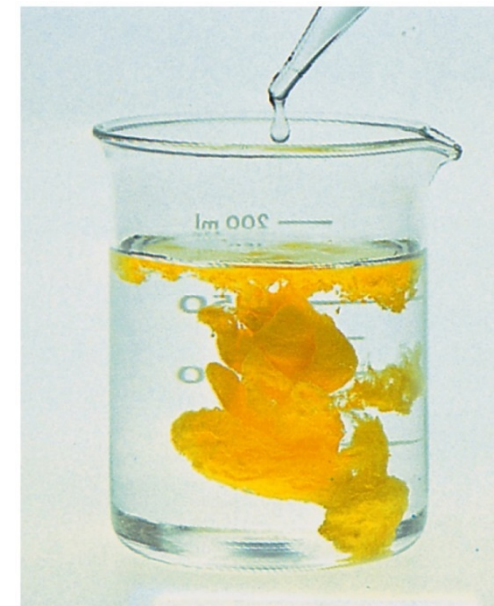


TABLE 11.4 Solubility Products at 25°C

Compound	Formula	K_{sp}	Compound	Formula	K_{sp}
aluminum hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.0×10^{-33}	fluoride	PbF_2	3.7×10^{-8}
antimony sulfide	Sb_2S_3	1.7×10^{-93}	iodate	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	2.6×10^{-13}
barium carbonate	BaCO_3	8.1×10^{-9}	iodide	PbI_2	1.4×10^{-8}
fluoride	BaF_2	1.7×10^{-6}	sulfate	PbSO_4	1.6×10^{-8}
sulfate	BaSO_4	1.1×10^{-10}	sulfide	PbS	8.8×10^{-29}
bismuth sulfide	Bi_2S_3	1.0×10^{-97}	magnesium		
calcium carbonate	CaCO_3	8.7×10^{-9}	ammonium phosphate	MgNH_4PO_4	2.5×10^{-13}
fluoride	CaF_2	4.0×10^{-11}	carbonate	MgCO_3	1.0×10^{-5}
hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.5×10^{-6}	fluoride	MgF_2	6.4×10^{-9}
sulfate	CaSO_4	2.4×10^{-5}	hydroxide	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.1×10^{-11}
chromium(III) iodate	$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	5.0×10^{-6}	mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	2.6×10^{-18}
copper(I) bromide	CuBr	4.2×10^{-8}	iodide	Hg_2I_2	1.2×10^{-28}
chloride	CuCl	1.0×10^{-6}	mercury(II) sulfide, black	HgS	1.6×10^{-52}
iodide	CuI	5.1×10^{-12}	sulfide, red	HgS	1.4×10^{-53}
sulfide	Cu_2S	2.0×10^{-47}	nickel(II) hydroxide	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6.5×10^{-18}
copper(II) iodate	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	1.4×10^{-7}	silver bromide	AgBr	7.7×10^{-13}
oxalate	CuC_2O_4	2.9×10^{-8}	carbonate	Ag_2CO_3	6.2×10^{-12}
sulfide	CuS	1.3×10^{-36}	chloride	AgCl	1.6×10^{-10}
iron(II) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.6×10^{-14}	hydroxide	AgOH	1.5×10^{-8}
sulfide	FeS	6.3×10^{-18}	iodide	AgI	8×10^{-17}
iron(III) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.0×10^{-39}	sulfide	Ag_2S	6.3×10^{-51}
lead(II) bromide	PbBr_2	7.9×10^{-5}	zinc hydroxide	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	2.0×10^{-17}
chloride	PbCl_2	1.6×10^{-5}	sulfide	ZnS	1.6×10^{-24}

Equilibri di solubilità



solubilità in H_2O pura $s_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{Cl}^-]_{eq}$

$$s_{\text{AgCl}} = (K_{sp})^{1/2} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilità diminuisce per l'effetto "ione comune".

Ad esempio, in una soluzione 0.1M di NaCl ho: $[\text{Cl}^-] = 0.1\text{M}$, quale diventa la solubilità s' di AgCl ?

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s' (0.1 + s') = 1.6 \cdot 10^{-10}$$

e s' è trascurabile rispetto a 0.1 (sarà $\ll 1.3 \cdot 10^{-5}$).

$$s' \cdot 0.1 = K_{sp} \quad s' = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

La forma della K_{sp} dipende dalla stechiometria del sale.



solubilità $\text{PbF}_{2(s)}$ in H_2O pura: $s_{\text{PbF}_2} = [\text{Pb}^{2+}]_{eq} = 1/2 [\text{F}^-]_{eq}$

Diagrammi di raffreddamento ed eutettici

Miscibilità completa allo stato liquido ma completa immiscibilità allo stato solido

P costante

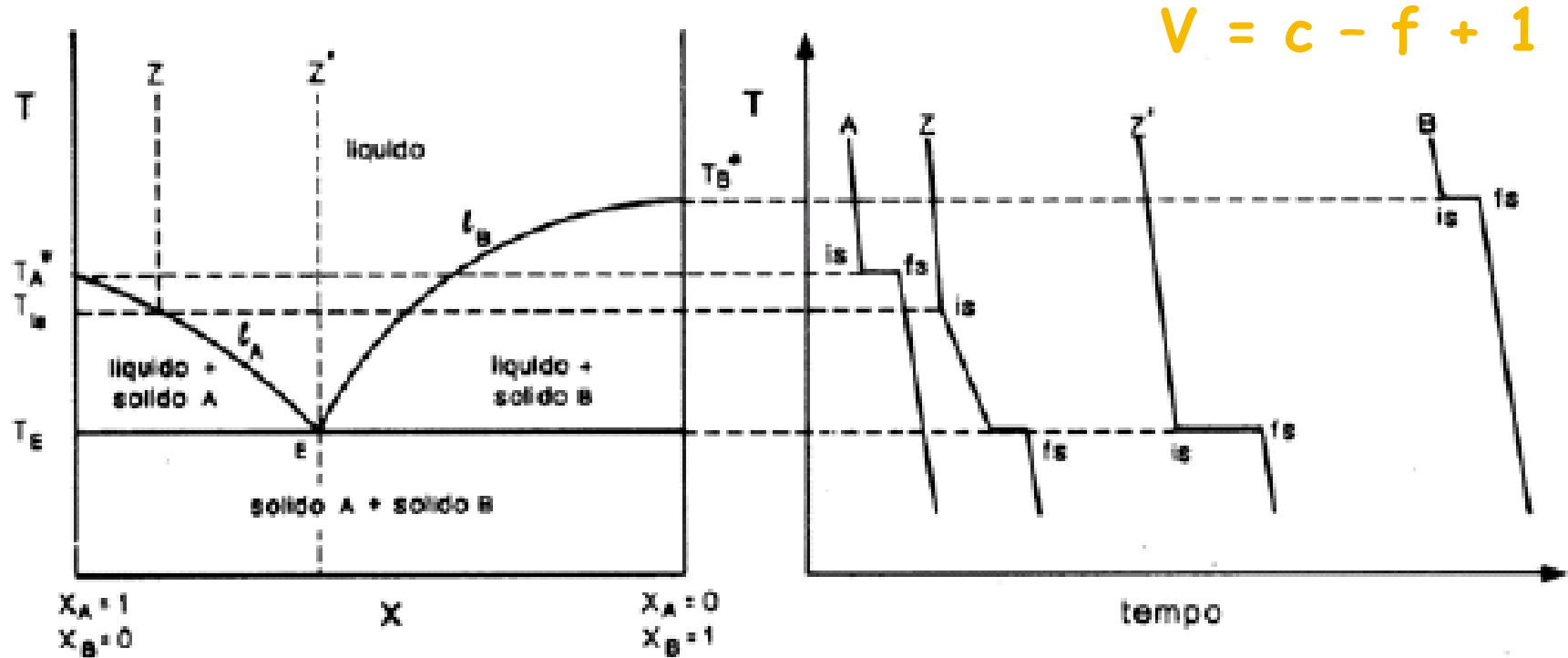


Diagramma eutettico:

Si ricava da diagrammi di raffreddamento.
La conc. eutettica, (in Z' ed E), è di una
soluzione di A saturo di B e viceversa.

Diagrammi di raffreddamento:

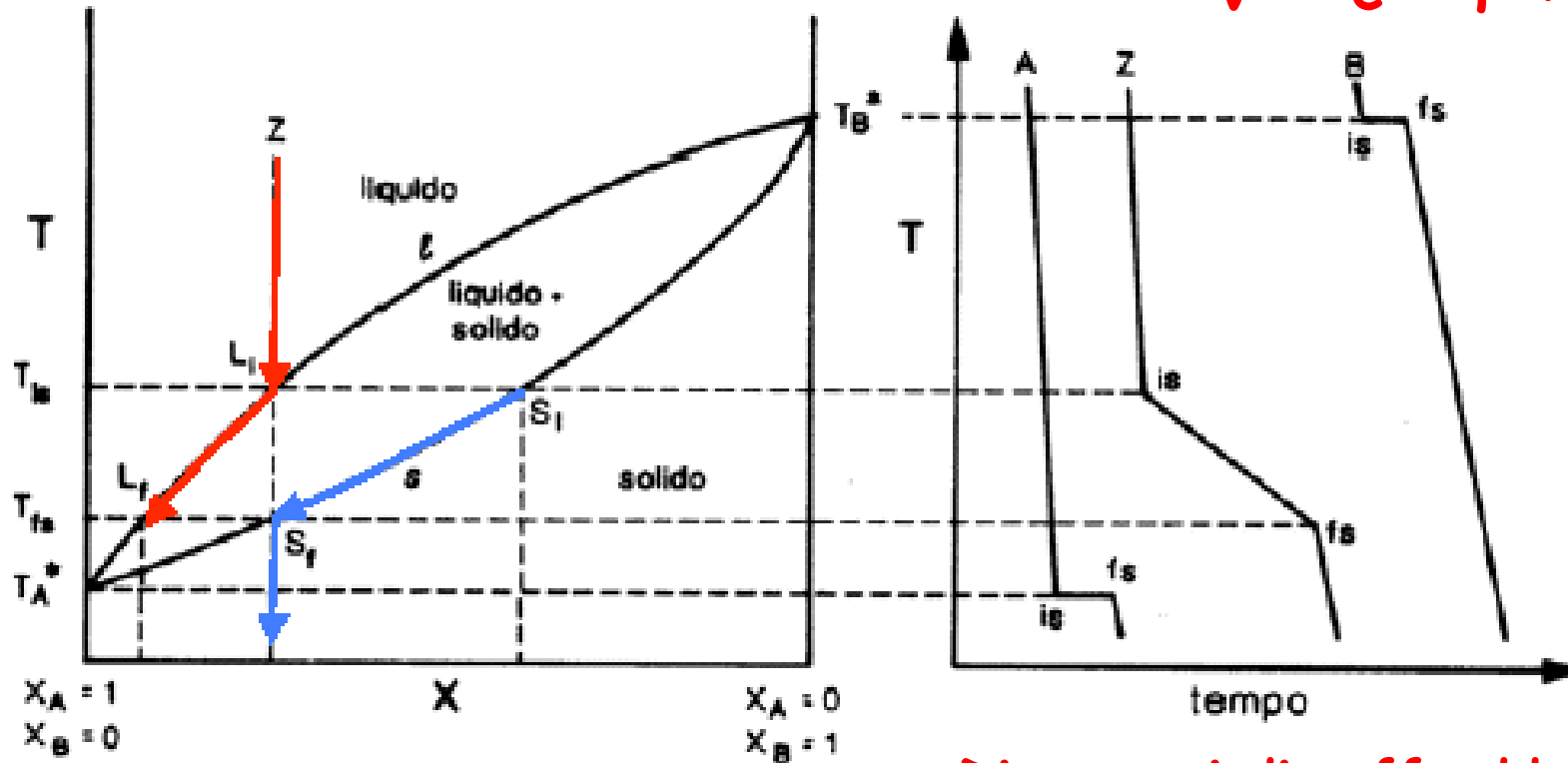
Le curve da A e B liquidi puri sono ai due estremi.
Le curve Z e Z' partono da concentrazioni
definite nel diagramma eutettico a sinistra.

Diagrammi di stato liquido-solido

Miscibilità completa allo stato liquido e allo stato solido

P costante

$$V = c - f + 1$$



Ad una data T la curva di solido è più ricca del componente B per cui $T_{fusB} > T_{fusA}$, mentre la curva di liquido è più ricca di A.

Diagrammi di raffreddamento:

Le curve da A e B (liquidi puri), sono ai due estremi. Le curve Z parte dalla concentrazione definita nel diagramma a sinistra.

Spiegare come mai il diamante si trasforma in grafite a circa 1600°C a P ambiente (in assenza di O_2), mentre Si , nelle stesse condizioni, fonde a circa 1400°C .