

Attività, fugacità e potenziale chimico

- Raramente si ha occasione di considerare reazioni dove tutti i prodotti e i reagenti sono nei loro stati standard.
- Al fine di considerare la differenza tra il valore di G° di ogni prodotto e reagente nello stato standard e G di un qualsiasi altro stato reale, abbiamo necessità di un altro parametro.
- Si introduce l'attività a (termine privo di dimensioni), una quantità che racconta qualcosa della differenza tra G° e G .

- Per una qualsiasi sostanza (solido, liquido, gas o ione) i si definisce l'attività a_i come:

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln a_i$$

Energia libera di Gibbs
per mole i del nostro
sistema

R costante dei gas (8.31451 J K⁻¹
mol⁻¹, oppure 1.98722 cal K⁻¹ mol⁻¹)

Energia libera di Gibbs per
mole i nello stato standard

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln a_i$$

Questa equazione può essere scritta anche nella forma sottostante:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$$

μ_i è chiamato il potenziale chimico del componente i oppure l'energia libera di Gibbs per mole di i .

Quantitativamente G_i varia con la concentrazione di i , se i è un soluto. E' quindi più corretto parlare di μ quando si discute dell'energia di Gibbs dei soluti perché il potenziale può essere usato per composti puri così come per i soluti.

- Una reazione chimica è in equilibrio quando il valore di G (o μ) dei reagenti è uguale al valore di G (o μ) dei prodotti:



$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r \mu = \\ &= \underbrace{c\mu_C + d\mu_D}_{\text{prodotti}} - \underbrace{a\mu_A + b\mu_B}_{\text{reagenti}} = 0\end{aligned}$$

- Gli stati standard sono stati scelti in modo che se il nostro sistema in quella condizione si comporta **idealmente**, obbedendo a leggi semplici (es. la legge dei gas ideali per le fasi gassose, la legge di Henry e di Raoult per i soluti) l'attività si esprime in modo semplice.
- Se, invece, il sistema non è ideale è necessario introdurre un fattore di correzione, chiamato **coefficiente di attività** γ , necessario per convertire la forma semplice dell'attività (quella dello stato ideale) nell'attività reale.

$$a_i = X_i \gamma_{R_i} \quad a_i = P_i \gamma_{f_i} = f_i \quad a_i = m_i \gamma_{H_i}$$

per solidi e
soluzioni liquide

per soluzioni
gassose

per soluzioni
acquose

$$a_i = X_i \gamma_{R_i}$$

per solidi e
soluzioni liquide

$$a_i = P_i \gamma_{f_i} = f_i$$

per soluzioni
gassose

$$a_i = m_i \gamma_{H_i}$$

per soluzioni
acquose

a_i è il coefficiente di attività di una qualsiasi sostanza i , X_i è la sua frazione molare, m_i la sua molalità, P_i la sua pressione parziale (pressione totale \times frazione molare), f_i è la fugacità.

 γ_{R_i} γ_{H_i} γ_{f_i}

sono una misura della deviazione dal comportamento ideale della sostanza i , rispettivamente per la legge di Raoult, di Henry e per quella dei gas ideali.

- Tenendo conto delle definizioni precedenti si comprende che:
 1. l'attività dei solidi puri e dei liquidi puri sarà uguale a 1 (la frazione molare di un composto puro è uguale a 1);
 2. l'attività di un componente in una soluzione solida è pari alla sua frazione molare;
 3. l'attività di un gas è (numericamente uguale) alla sua pressione parziale;
 4. l'attività di un soluto in soluzione acquosa è (numericamente uguale) alla sua molalità.

Gas perfetti e miscele gassose ideali

L'equazione di stato dei gas perfetti (legge di Boyle):

$$PV = nRT$$

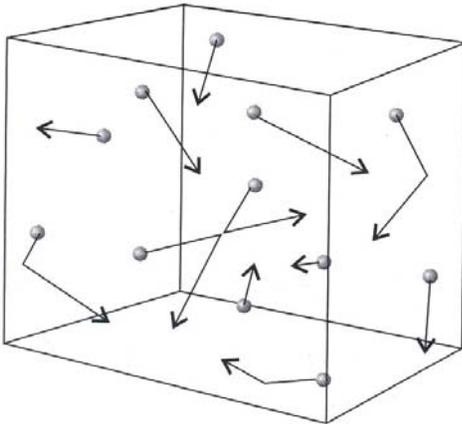
pressione

volume

costante dei gas

temperatura
assoluta

numero di moli



Si applica ad un gas costituito di molecole libere di muoversi per agitazione termica in assenza totale di interazioni specifiche tra di loro. La legge è un fondamento della termodinamica classica

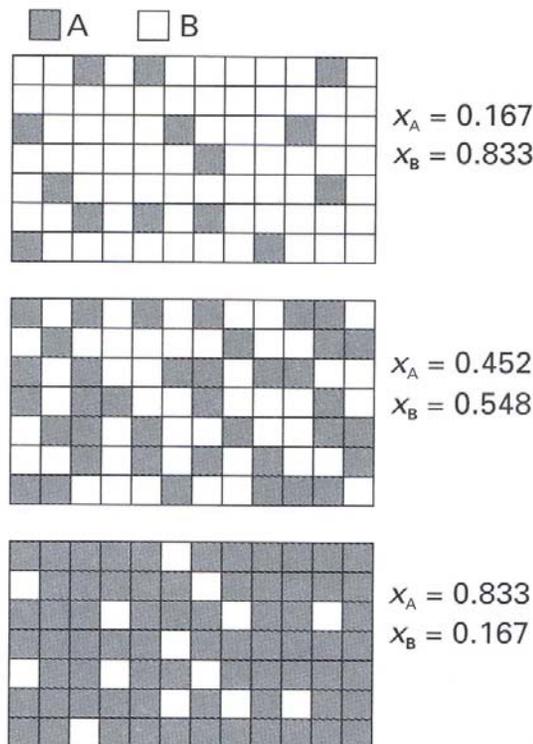
Per una **miscela** di gas perfetti vale la stessa legge, tenendo presente però che il numero n di moli costituisce adesso una sommatoria che comprende tutte le specie molecolari presenti nella miscela:

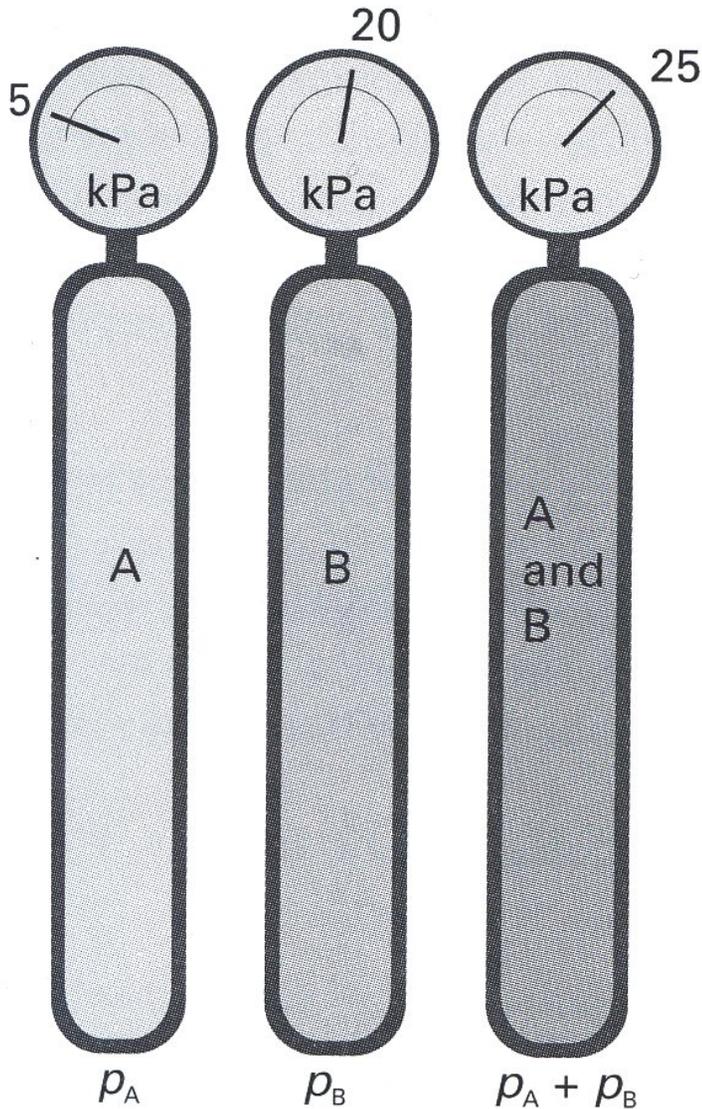
$$n = \sum_n n_i = n(x_1 + x_2 + \dots + x_i)$$

frazioni molari delle
varie specie presenti



In ogni rettangolo (campione) ci sono 84 quadratini, quelli scuri rappresentano molecole di A quelli chiari molecole di B





la pressione parziale p_A di un gas perfetto **A** è la pressione che quel gas esercita quando occupa il contenitore da solo;

similmente si definisce la pressione parziale di **B**, p_B ;

la pressione totale p quando entrambi i gas occupano lo stesso contenitore è data dalla **somma** delle loro pressioni parziali
(**Legge di Dalton**)

Uno degli aspetti più importanti del trattamento delle **soluzioni reali** è il legame dei parametri termodinamici alla composizione della soluzione visto che questa può essere determinata con ragionevole precisione

Il legame è fornito dalla funzione **attività**: *l'attività a_i di un componente i in soluzione è legata alla frazione molare X_i del componente i attraverso il coefficiente di attività γ_i*

$$a_i = X_i \gamma_i$$



Si tratta di un termine che tiene conto di tutti **gli effetti di interazione** tra il componente i e tutti gli altri componenti presenti nella soluzione, effetti che **sono trascurati** quando si trattano **soluzioni ideali**

γ_i deve dipendere dalla composizione chimica e dalla quantità dei componenti i di una soluzione così come da P e T

L'attività misura la **"disponibilità"** del componente i per reazioni che avvengono nel sistema

Il coefficiente di attività γ_i misura il grado in cui la quantità di X_i del componente i in soluzione **riflette** tale disponibilità

In soluzioni ideali il coefficiente di attività $\gamma_i = 1$

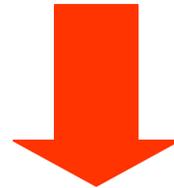
Il coefficiente di attività **corregge** la concentrazione molare degli ioni per **l'interferenza** dovuta alla presenza di altre componenti nelle soluzioni reali

In molti casi i valori di γ sono < 1 indicando che la concentrazione effettiva (o attività) degli ioni è minore di quella reale.

Il problema nel trattamento delle soluzioni acquose è quindi la **determinazione** dei valori di γ

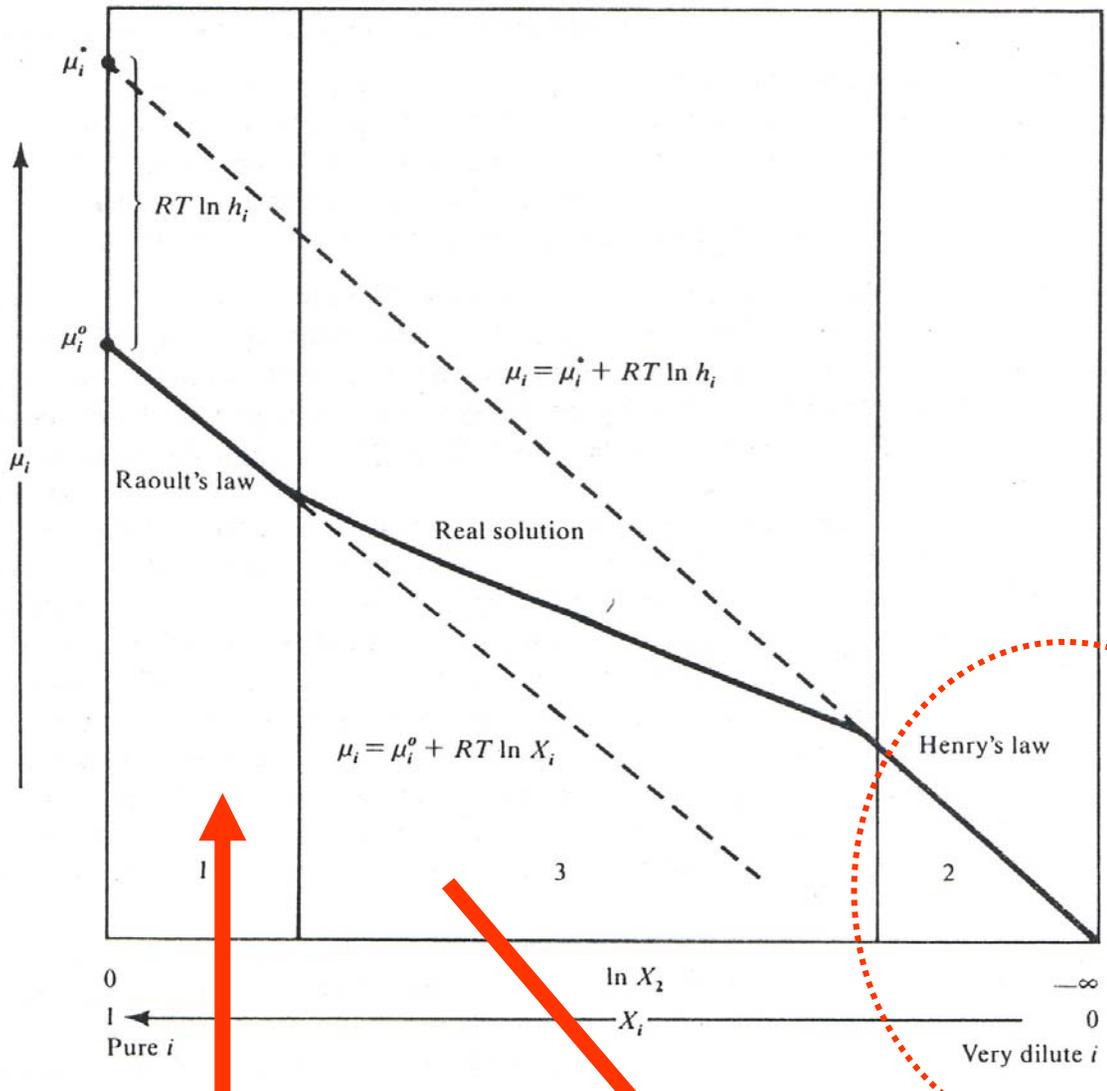
Inoltre, sempre per utilizzare i parametri termodinamici per calcolare le costanti di equilibrio delle reazioni è necessario scegliere uno **stato standard** per il soluto diverso da quello di componente puro allo stato stabile

Per le soluzioni acquose è generalmente adottata come stato standard la condizione di "***soluzione ipotetica 1-molare riferita alla condizione di diluizione infinita a P e T di interesse (o P = 1 bar, T = 295,15 K)***".



Questo perché il legame tra l'attività a_e e la concentrazione molale m_e^v (numero di moli di soluto per kg di H₂O elevate al coefficiente stechiometrico) di un generico elettrolita e che dissocia in H₂O in condizioni di elevata diluizione viene descritta dalla **legge di Henry**:

$$a_e = K_e m_e^v \longrightarrow \text{fattore stechiometrico} \longrightarrow \nu = \nu^+ + \nu^-$$



$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

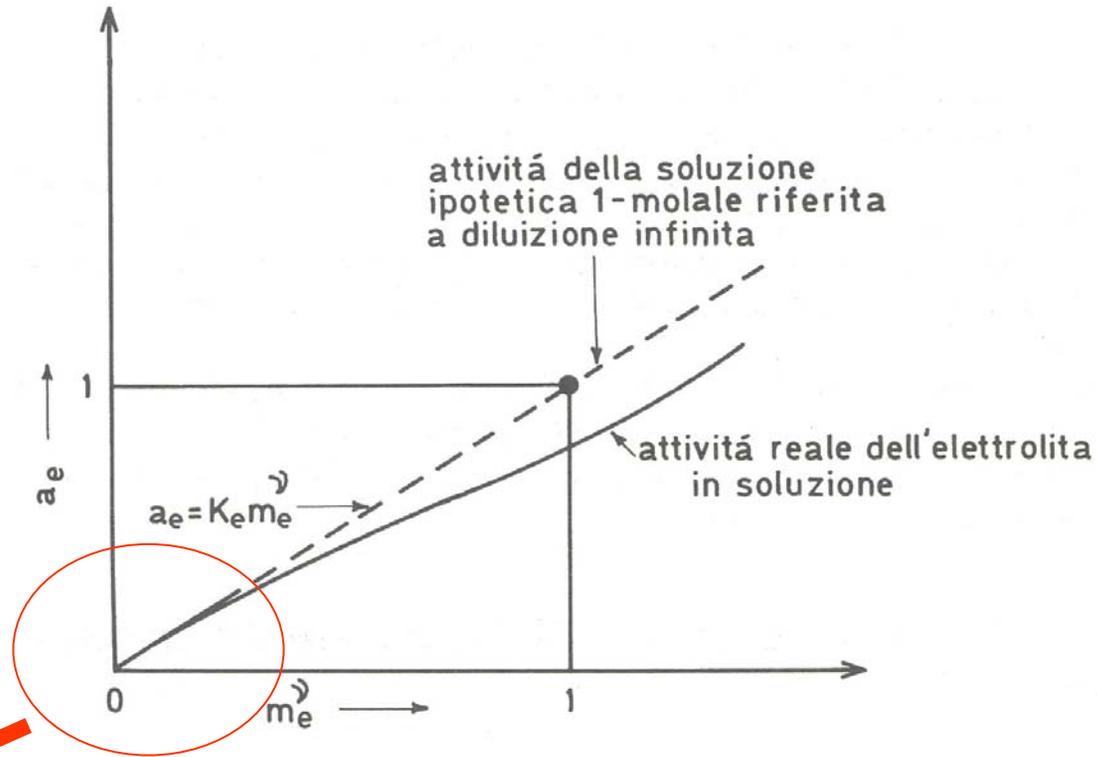
Potenziale chimico componente i = tendenza a reagire o direzione di flusso dei componenti (da regioni con elevato potenziale a regioni con basso potenziale)

L'energia libera totale della soluzione è data dalla somma dei potenziali chimici di tutti i componenti in soluzione

Comportamento ideale, $\gamma = 1$

γ_i dipende dalla composizione e dai valori di P e T

$$a_e = K_e m_e^{\nu}$$



campo di validità della legge di Henry

Se si estende la relazione fino al valore $m_e^{\nu} = 1$ e si definisce uguale ad 1 l'attività corrispondente si è costruito lo stato di soluzione ipotetica 1-molare riferita a diluizione infinita

Tale stato fa sì che a condizione di diluizione infinita, in cui le interazioni soluto-solvente sono virtualmente assenti, il coefficiente di attività si riduca ad 1 ($a_e = m_e^{\nu}$)

Se consideriamo il legame tra **potenziale chimico** e **attività termodinamica** per un componente i in una fase α :

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\alpha}^0 + RT \ln a_{i,\alpha}$$

potenziale chimico
allo stato standard

costante dei gas e T
assoluta

$$a_{i,\alpha} = \exp\left(\frac{\mu_{i,\alpha} - \mu_{i,\alpha}^0}{RT}\right)$$

Vediamo che l'**attività termodinamica** riflette la **differenza** di potenziale chimico di un determinato componente in una data fase a date condizioni di composizione, pressione e temperatura, rispetto al suo stato standard

L'attività a_e di un elettrolita è collegata ad altre entità termodinamiche quali le **attività ioniche individuali** (a_+ , a_-):

$$a_e = (a_+)^{\nu^+} (a_-)^{\nu^-},$$

le quali a loro volta determinano **l'attività media** (a_{\pm}):

$$a_{\pm} = \left[(a_+)^{\nu^+} (a_-)^{\nu^-} \right]^{1/\nu} = a_e^{1/\nu}$$

e la **molalità ionica media** m_{\pm} :

$$m_{\pm} = \left[(m_+)^{\nu^+} (m_-)^{\nu^-} \right]^{1/\nu}$$

I coefficienti di **attività ionica individuale** sono definiti come:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+}; \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}$$

moli di ioni dissociati

e consentono in pratica il calcolo della speciazione e/o della solubilità di un dato minerale in soluzione acquosa.

Il **coefficiente di attività media** è dato da:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \left[(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} \right]^{1/\nu}$$

Metodi di calcolo dei coefficienti di attività

1) Forza ionica e teoria di Debye-Hückel

Il concetto di **forza ionica** che permette il calcolo dei coefficienti di attività è stato sviluppato da Lewis e Randall:

La forza ionica di una soluzione è data da:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

In soluzioni diluite il coefficiente di attività di un dato elettrolita forte è lo stesso in tutte le soluzioni della stessa forza ionica

con m_i molalità, Z_i carica dell' i -esimo ione nella soluzione. La sommatoria è estesa a tutti gli ioni

La forza ionica di una soluzione 1 molale di CaCl_2 è data da:

$$I = \frac{1}{2} \left(m_{\text{Ca}^{2+}} \times 2^2 + m_{\text{Cl}^-} \times (-1)^2 \right) = 3$$

mentre per una soluzione 1 molale di NaCl abbiamo:

$$I = \frac{1}{2} \left(m_{\text{Na}^+} \times 1^2 + m_{\text{Cl}^-} \times (-1)^2 \right) = 1$$

La forza ionica **quantifica** in qualche modo gli **effetti** delle interazioni elettrostatiche generate dalle cariche elettriche di tutti gli ioni presenti in soluzione

gli effetti elettrostatici sono funzione del quadrato delle cariche

I valori della forza ionica per soluzioni acquose della superficie terrestre variano da circa 1×10^{-3} in **fiumi e laghi**, 1×10^{-1} in **acque di falda**, fino a 7×10^{-1} per **l'acqua del mare**. Laghi salati e brine salmastre associate a depositi petroliferi possono presentare valori anche > 5

Ion	Concentration	
	ppm	mol/kg
HCO ₃ ⁻	116	1.90×10^{-3}
SO ₄ ²⁻	25.5	2.65×10^{-4}
Cl ⁻	10.3	2.90×10^{-4}
NO ₃ ⁻	2.7	4.3×10^{-5}
Ca ²⁺	34	8.5×10^{-4}
Mg ²⁺	8.9	3.7×10^{-4}
Na ⁺	11.9	5.17×10^{-4}
K ⁺	1.9 ^a	4.9×10^{-5}
Fe ²⁺	0.14	2.5×10^{-6}
SiO ₂	11.7	1.95×10^{-4}

^aBased on Na⁺/K⁺ = 6.4 (concentration ratio) in average North American river water (Livingstone, 1963, Table 81, p. G41).

SOURCE: Livingstone (1963), Table 15, entry H, p. G15.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = 4.4 \times 10^{-3}$$

SiO₂ non contribuisce al calcolo (carica zero), H⁺ ed OH⁻ sono omessi a causa della bassa concentrazione (circa 10^{-7} mol/kg)

Composizione acqua Mississippi
River a New Orleans

In soluzioni diluite il concetto di forza ionica trova un impiego quantitativo immediato nel calcolo dei coefficienti di attività ionica individuale secondo Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_0 B \sqrt{I}}$$

trascurabile se $I < 5 \times 10^{-3}$

A e B sono costanti di caratteristiche del solvente Debye-Hückel (acqua nel nostro caso) a dati valori di T e P e dipendono dalla densità del solvente e dalla sua costante dielettrica



Temperatura	A	B
0	0,4911	0,3244
25	0,5092	0,3283
50	0,5336	0,3325
75	0,5639	0,3371
100	0,5998	0,3422
125	0,6416	0,3476
150	0,6898	0,3533
175	0,7454	0,3592
200	0,8099	0,3655
225	0,8860	0,3721
250	0,9785	0,3792
275	1,0960	0,3871
300	1,2555	0,3965

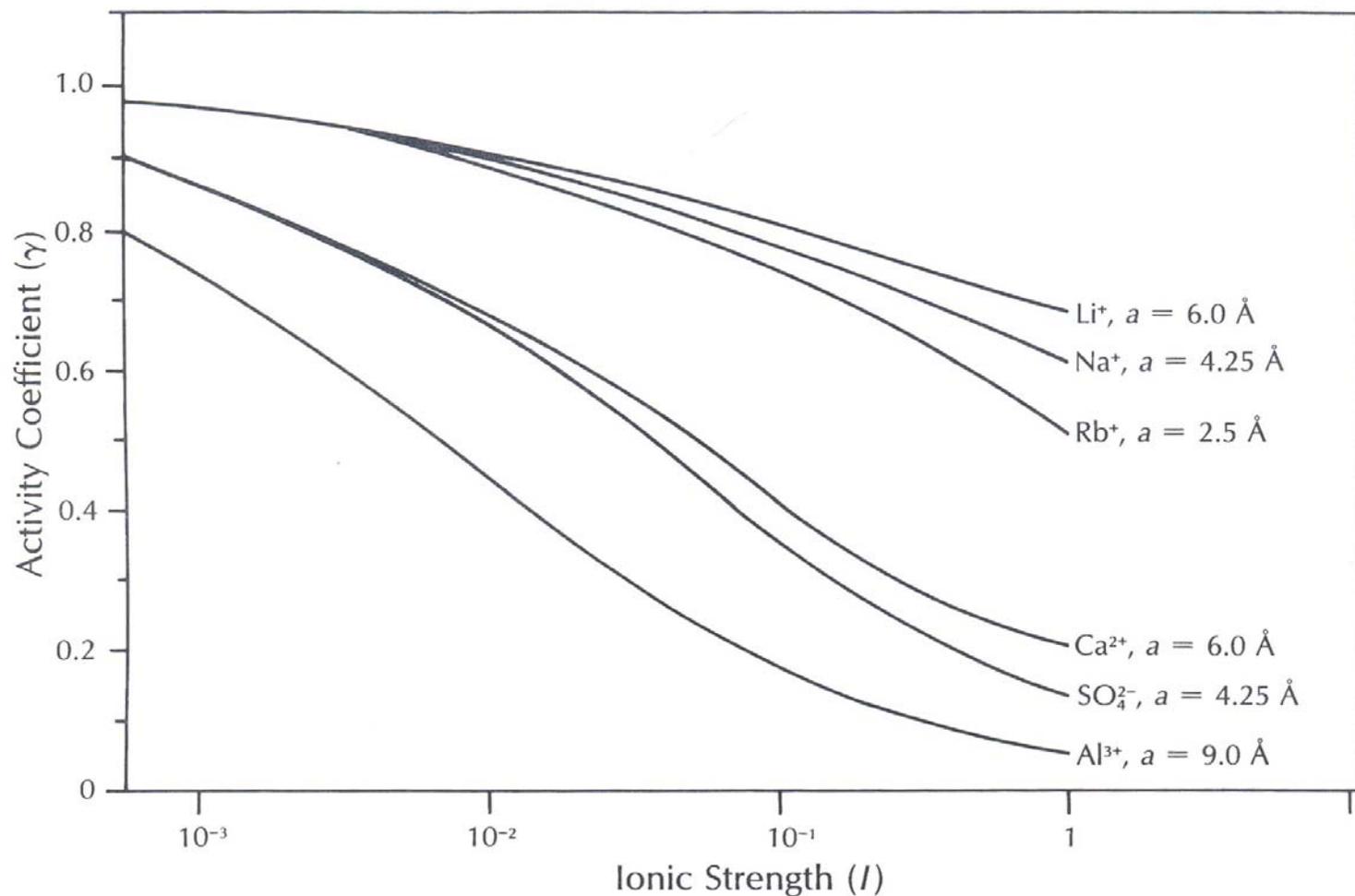
a_0 rappresenta il diametro (in Å) effettivo dello ione in soluzione, diametro di interazione elettrostatica primaria con le molecole di H₂O



Ioni semplici e complessi ionici inorganici

2,5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺
3	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
3,5	OH ⁻ , F ⁻ , NCS ⁻ , NCO ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻
4	Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺
4-4,5	Na ⁺ , CdCl ⁺ , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺
4,5	Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ , Fe(CN) ₅ NO ²⁻
5	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻
6	Li ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Co(S ₂ O ₃)(CN) ₅ ⁴⁻
8	Mg ²⁺ , Be ²⁺
9	H ⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , Pr ²⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , In ³⁺ , Co(SO ₃) ₂ (CN) ₄ ⁵⁻
11	Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺

Variazione del **coefficiente di attività** per ioni con differente carica e raggio di idratazione in funzione della forza ionica di soluzioni acquose a 25 °C



2) Metodo del sale medio

Si assume che nel campo di forza ionica di interesse per un elettrolita standard univalente come KCl valga l'assunzione:

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$$

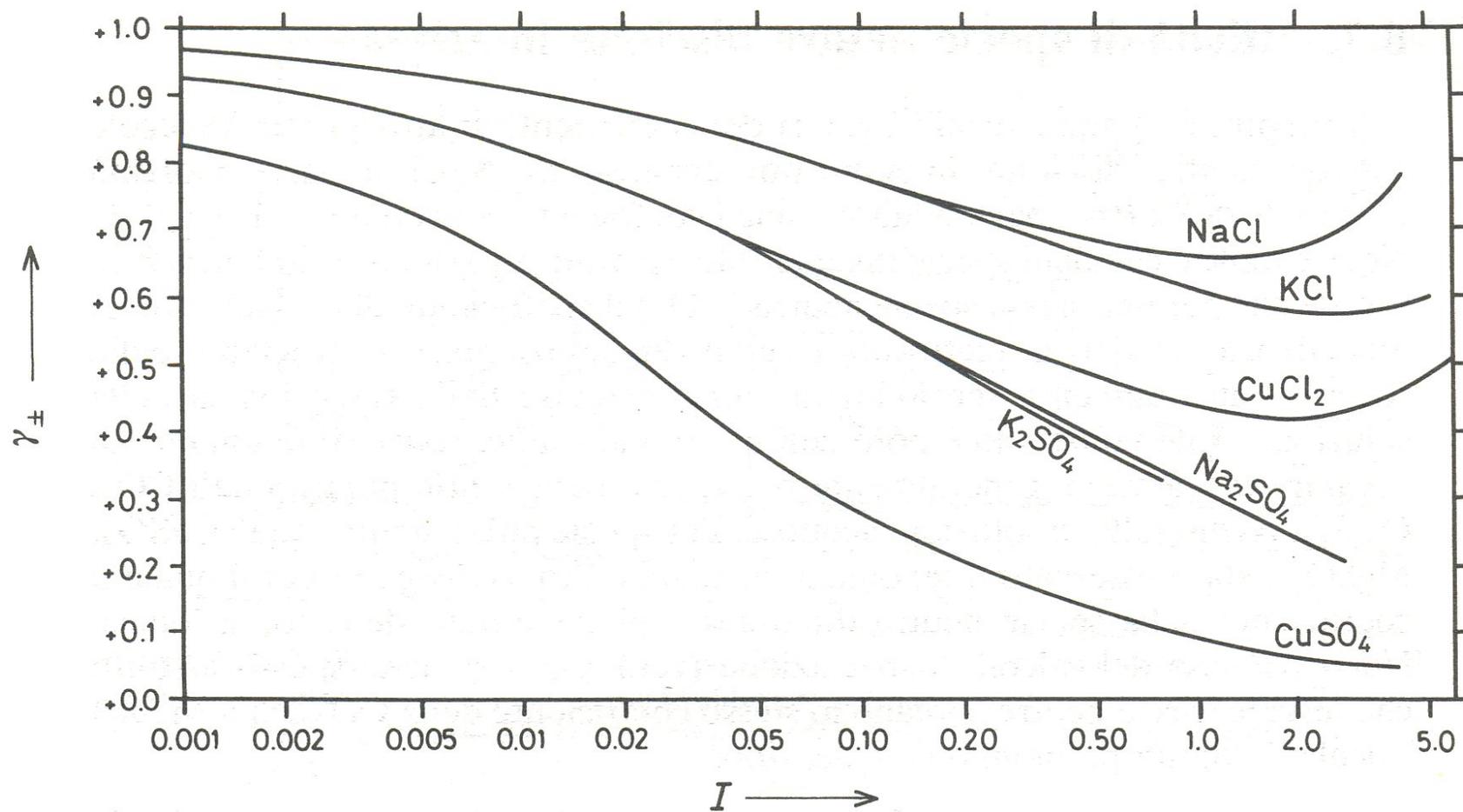
da cui con ragionevole approssimazione:

$$\gamma_{\pm KCl} = \left[\left(\gamma_{K^+} \right) \left(\gamma_{Cl^-} \right) \right]^{1/2} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$$

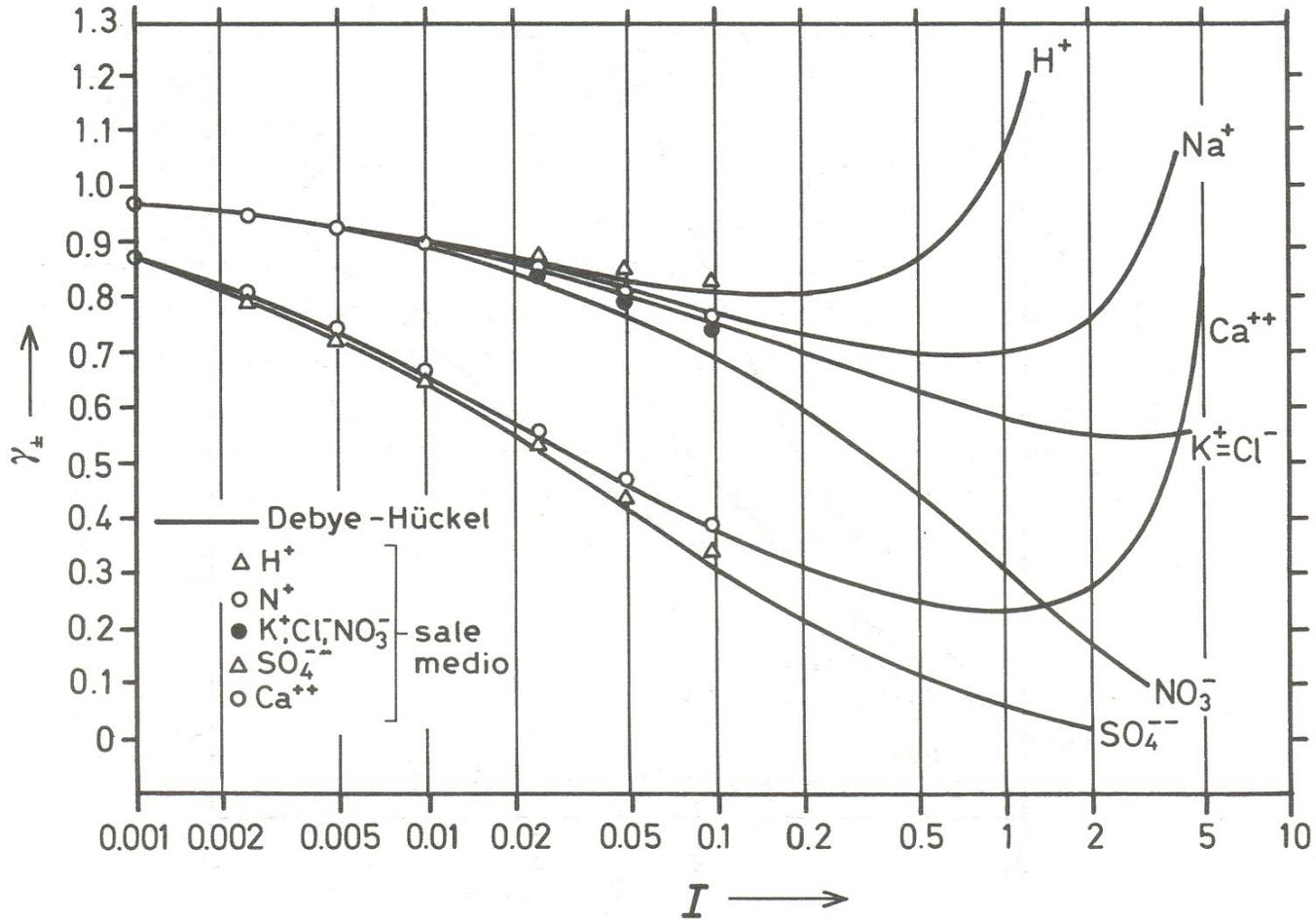


valori che si ottengono
sperimentalmente per sali in
soluzione e che permettono di
ricavare i coefficienti di attività ionica
individuale

Coefficienti di attività media per i vari Sali in funzione della forza ionica della soluzione: a bassi valori di I ($I < 0.05$) per Sali dello stesso tipo c'è una convergenza di valori



Il confronto dei valori dei coefficienti di attività ionica individuale calcolati con i due metodi (Debye-Huckel e sale medio) sono molto simili fino a valori di forza ionica di circa 0.1

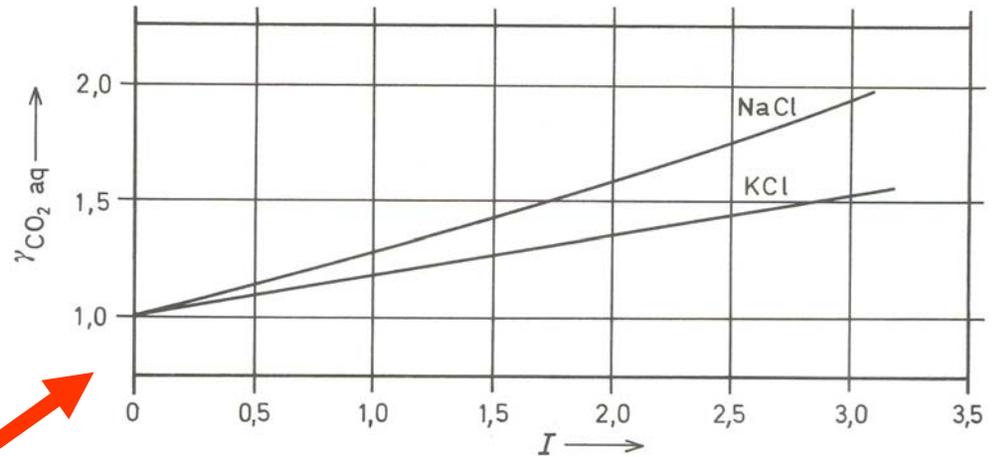


In letteratura si ritrovano modifiche all'equazione di Debye-Huckel mediante introduzione di coefficienti da utilizzare per soluzioni con specifici valori di I .

Attività di specie neutre disciolte in acqua

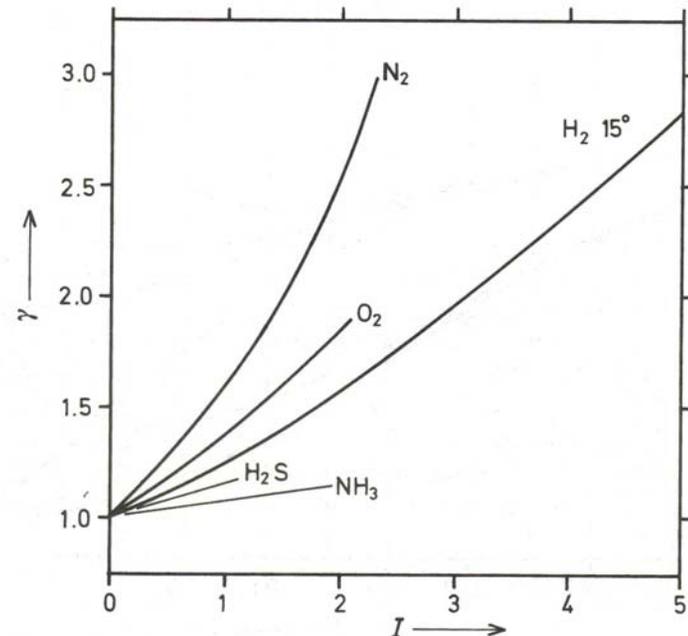
I valori dei coefficienti di attività per **molecole gassose neutre** in soluzioni acquose di NaCl a varia molalità convergono a 1 per $I=0$; ogni specie assume valori distinti a parità di I

Per una stessa specie neutra (CO_2) il coefficiente di attività varia in dipendenza del tipo di elettrolita disciolto in soluzione



Il coefficiente della specie neutra aumenta sensibilmente al crescere della forza ionica della soluzione: fenomeno del **salting out**, tipico di specie non polari (CO_2 , O_2 , H_2 , N_2)

Per specie polari neutre (CaSO_4 , MgSO_4), si osserva il fenomeno inverso del **salting in**, il coefficiente della specie neutra diminuisce al crescere della forza ionica



Costante di dissociazione dell'acqua

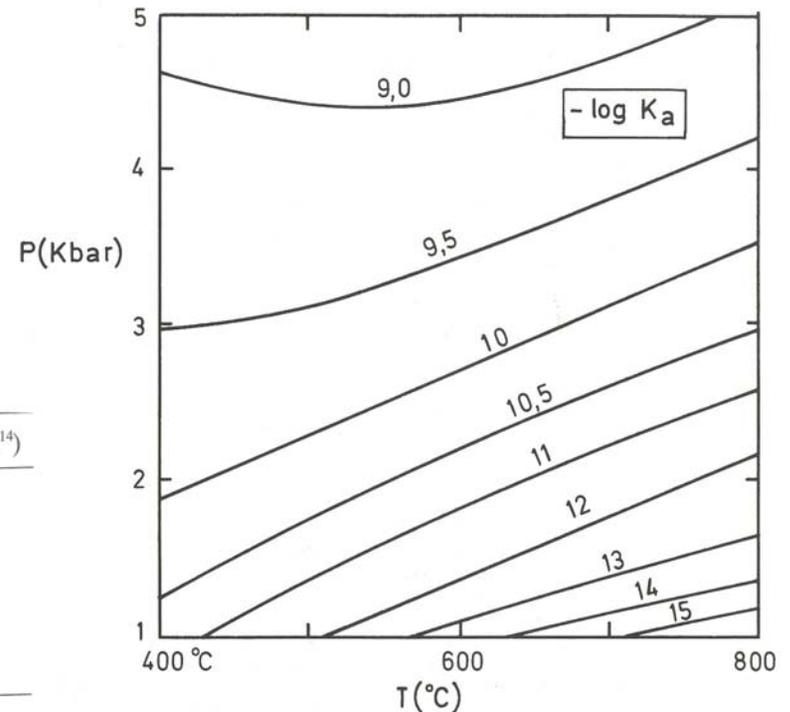
L'acqua è parzialmente ionizzata in base al processo di dissociazione:



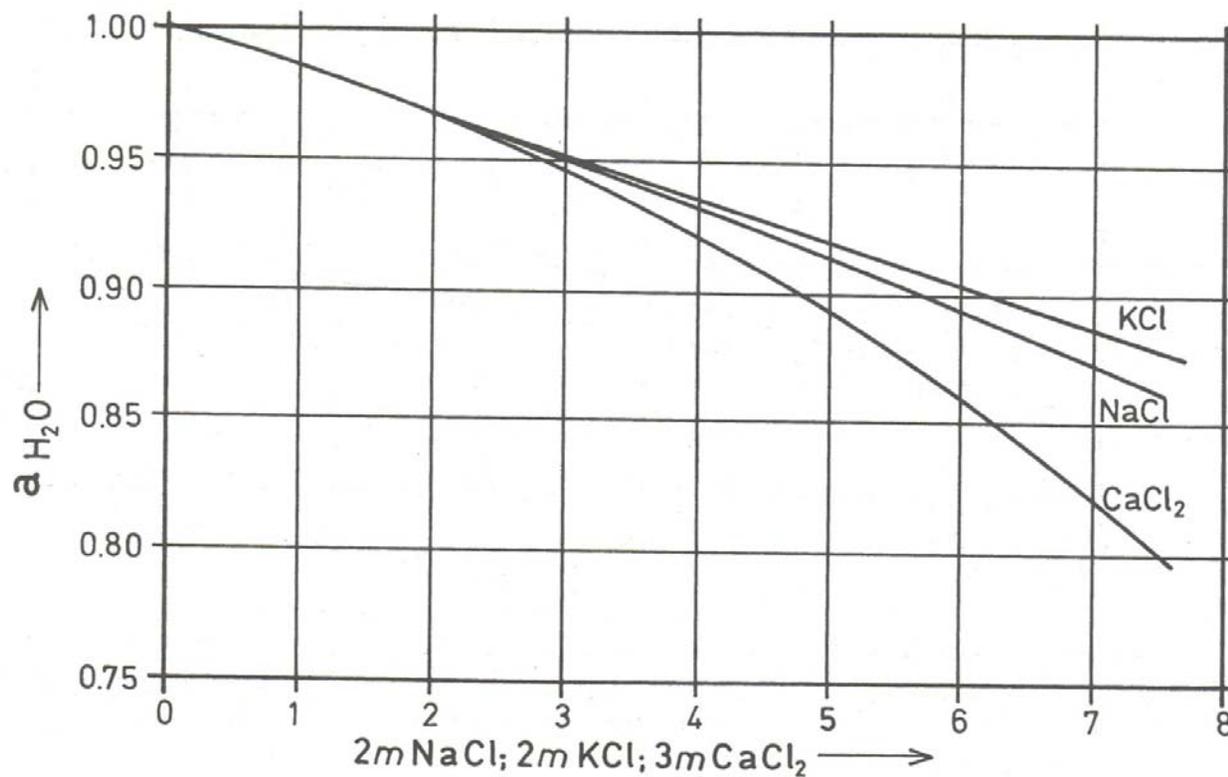
con costante di dissociazione:
$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

la costante (valori in tabella) varia in modo diretto con la temperatura ed inverso con la pressione

T (°C)	$K_a (\times 10^{14})$	T (°C)	$K_a (\times 10^{14})$
0	0,1139	5	0,1846
10	0,2920	15	0,4505
20	0,6809	25	1,008
30	1,469	35	2,089
40	2,919	45	4,018
50	5,474	55	7,297
60	9,614		



Attività del solvente H₂O in soluzioni acquose a molalità di soluti crescente



L'attività di H₂O in soluzioni acquose non è mai unitaria e diminuisce al crescere della molalità dei soluti

Speciazione

Si tratta della **ripartizione** delle varie specie ioniche e/o neutre presenti in una soluzione acquosa

Il calcolo della speciazione,

condotto su base termodinamica a partire dalla composizione chimica della soluzione in esame e dei valori sperimentali delle costanti di reazione,

consente di determinare **le proprietà chimiche** di una soluzione acquosa, quali la reattività verso determinati solidi, grado di saturazione, acidità, condizioni ossido-riduttive, etc.

Quando disponiamo dell'analisi chimica di una soluzione abbiamo un insieme di valori corrispondenti alla concentrazione totale dei sali disciolti ma non riusciamo a discriminare le varie specie in cui un determinato elemento è quantitativamente suddiviso...

il tenore totale di **calcio** (m_{Ca}^T) corrisponde in realtà ad una sommatoria delle molalità di tutte le specie ioniche e neutre in cui Ca è presente:

$$m_{Ca}^T = m_{Ca^{2+}} + m_{CaOH^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaHCO_3^+} + \dots$$

Esisteranno almeno n equazioni di **bilancio di massa** come la precedente che mettono in relazione la concentrazione totale di un determinato ione (m_i^T) alle specie realmente presenti in soluzione

$$m_{Ca}^T = m_{Ca^{2+}} + m_{CaOH^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaHCO_3^+} + \dots$$

...per tutti gli ioni complessi esisteranno poi equazioni di reazione in soluzione del tipo: $CaOH^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + OH^-$ con costanti termodinamiche delle reazioni note o calcolabili in base alle proprietà termodinamiche parziali molari dei soluti; possiamo quindi scrivere:

$$\log K = \log a_{Ca^{2+}} + \log a_{OH^-} - \log a_{CaOH^+} = \log m_{Ca^{2+}} + \log m_{OH^-} - \log m_{CaOH^+} + \log \gamma_{Ca^{2+}} + \log \gamma_{OH^-} - \log \gamma_{CaOH^+}$$

incognite da determinare

...inoltre si associa al bilancio di massa una equazione di **bilancio di carica** che esprime il fatto che la soluzione, nella sua totalità, ha carica neutra:

$$\sum_i z_i m_i = 0$$

i = specie ionica in soluzione

z_i = carica della specie i

m_i = molalità della specie i

Le incognite quindi alla fine sono rappresentate solo dalle molalità parziali e mettendo insieme tutte le equazioni e la condizione di neutralità elettrica il sistema è determinato e risolvibile...