



# Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

---

## Termodinamica Chimica



Miscele e Soluzioni



[dario.bressanini@uninsubria.it](mailto:dario.bressanini@uninsubria.it)

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>

**Soluzioni**



# Soluzioni con Solidi e Liquidi

---

- Una soluzione è una miscela omogenea di due o più specie
- Consideriamo una miscela di due componenti, in cui almeno una delle due **non** è un gas
  - Liquido-Liquido
  - Liquido-Gas
  - Solido-Liquido
  - Solido-Gas
  - Solido-Solido
- Sapete trovare degli esempi dei casi precedenti?



# Soluzioni Solide



- Il Rubino è una soluzione solida di ossido di cromo in Corindone ( $Al_2O_3$ )
- La varietà detta "sangue di piccione" è una delle gemme colorate più preziose

- Lo zaffiro invece (meno pregiato), deve la sua colorazione blu al Ferro e al Titanio che hanno sostituito alcuni atomi di Alluminio





# Soluzioni Solide e Liquide

---

- In una miscela, e' arbitrario definire quale e' il **soluto** e quale il **solvente**.
- Tuttavia, se una componente ha una frazione molare vicina a 1, la si considera **solvente**
- La componente a minor frazione molare è chiamata **soluto**
- Una soluzione satura contiene la quantità massima di soluto disciolto a quella pressione e temperatura



# Soluzioni Sovrassature

- Una soluzione può essere temporaneamente in uno stato metastabile, ed avere più soluto di quanto permesso



# **Legge di Raoult**



# Legge di Raoult

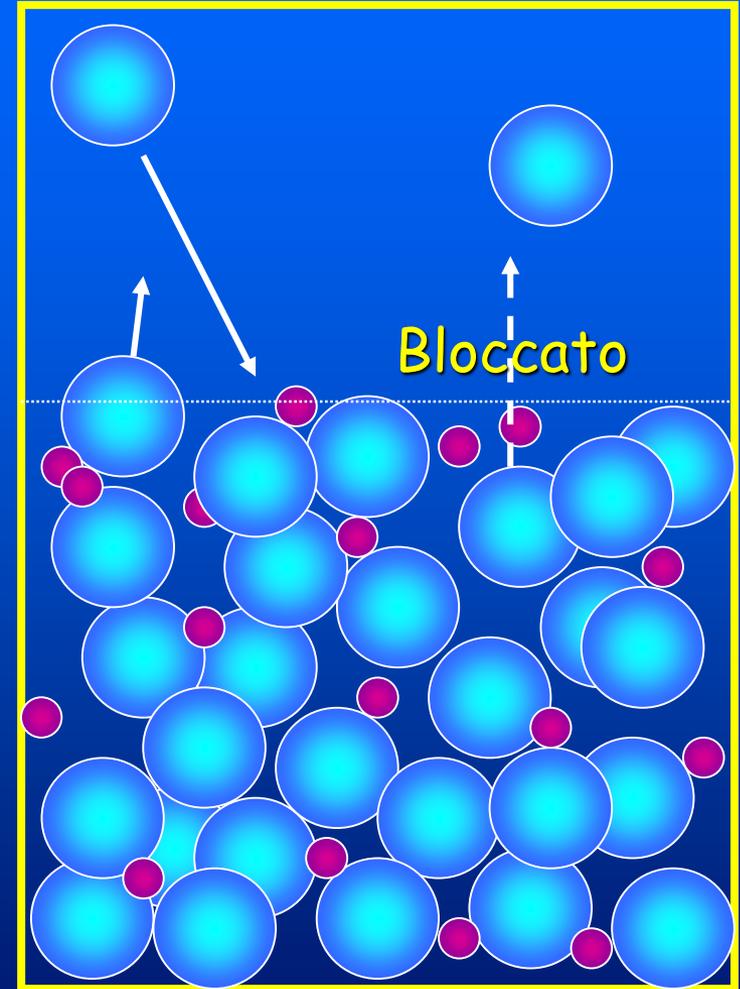
---

- Consideriamo una miscela con un liquido volatile e un liquido o un solido non volatile
- Come varia la pressione parziale del liquido volatile al variare della frazione molare?
- Indichiamo con  $p^*$  la pressione di vapore del liquido puro



# Legge di Raoult

- Aggiungendo del soluto non volatile ad una soluzione di liquido volatile, la pressione di vapore **diminuisce**
- Vi sono meno molecole di solvente sulla superficie. Il soluto impedisce ad alcune molecole di passare nella fase gassosa, ma non ne impedisce il ritorno alla fase liquida.

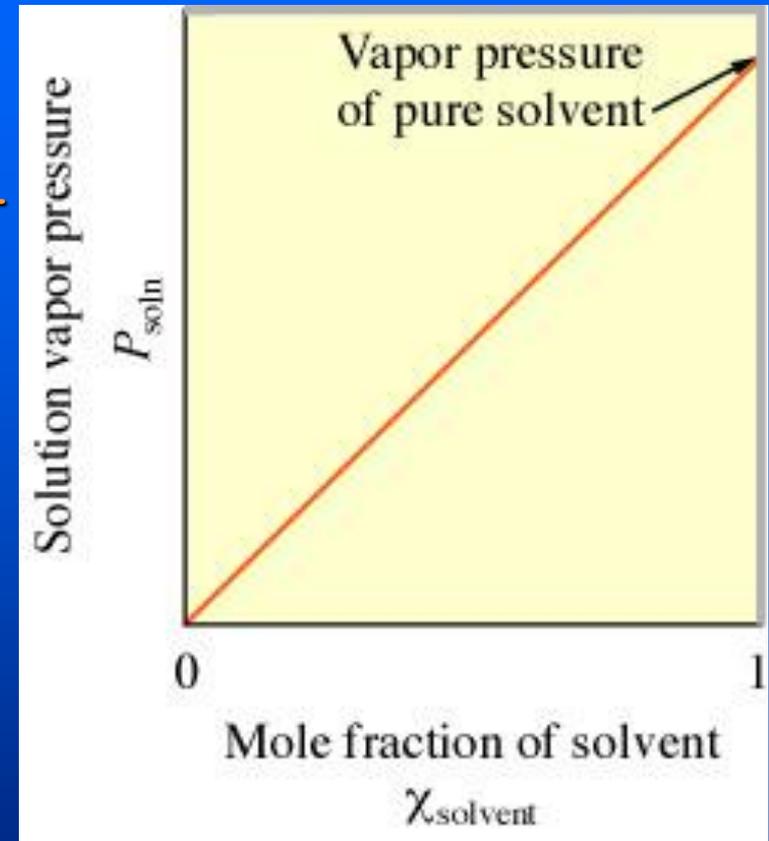




# Legge di Raoult

- Se assumiamo che le interazioni **solvente-solvente** siano identiche a quelle **soluto-solvente**, possiamo concludere che la **pressione di vapore** e' **proporzionale** alla frazione molare

$$P_A = X_A P_A^*$$





# Soluzioni Ideali



*François Raoult*  
(1830-1901)

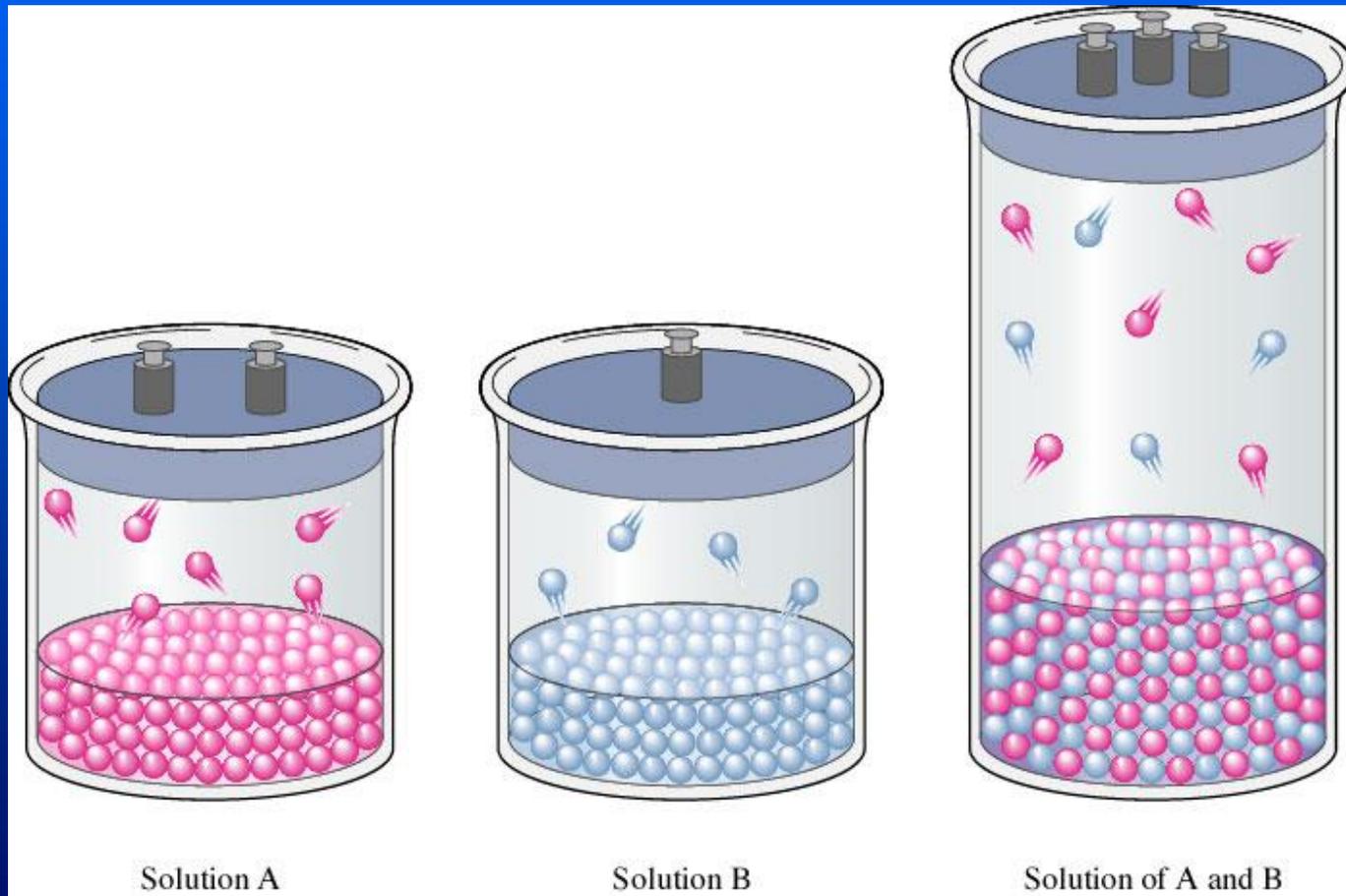
$$p_A = x_A p_A^*$$

- Le soluzioni che seguono la legge di Raoult si chiamano **Soluzioni Ideali**
- Le soluzioni ideali hanno  $\Delta_{sol}H = 0$



# Soluzione di due Liquidi Volatili

- Consideriamo ora due liquidi volatili.
- Entrambi hanno una pressione di vapore





# Legge di Raoult per Liquidi Volatili

---

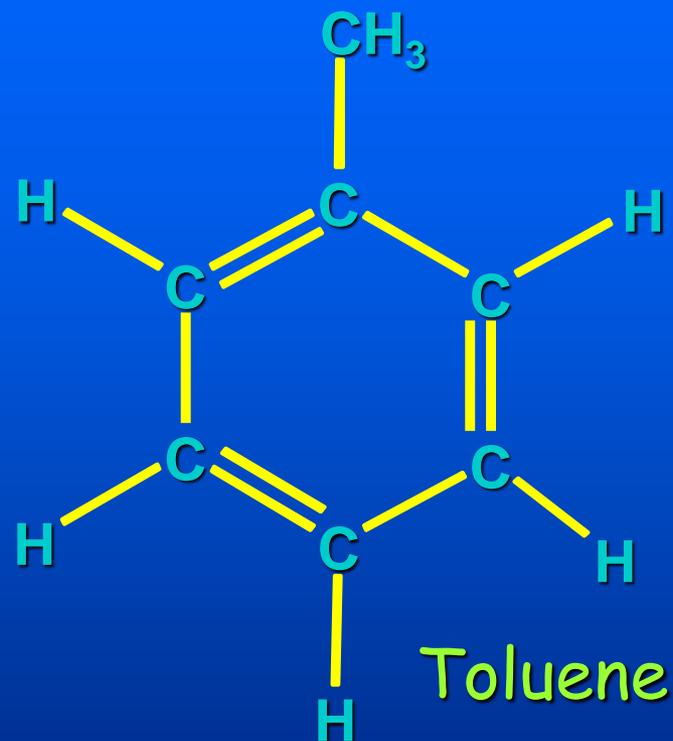
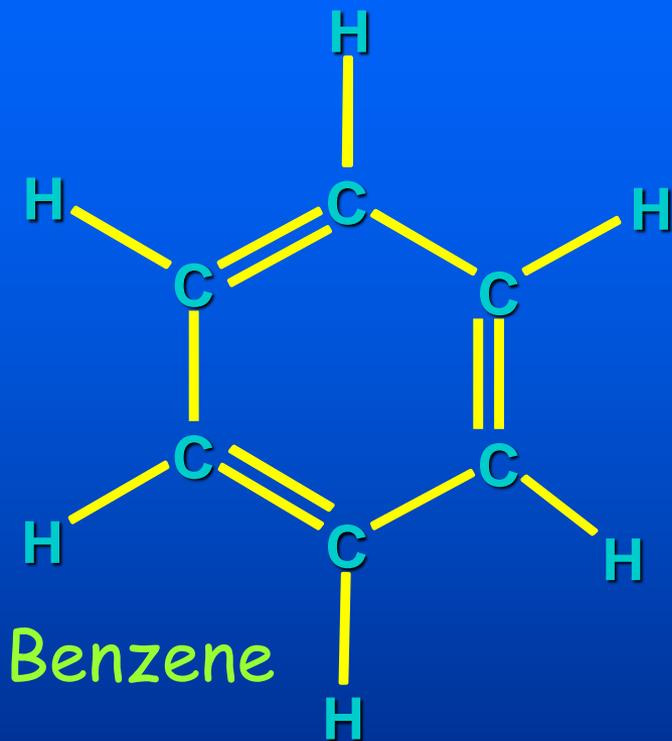
- Se assumiamo che la soluzione sia ideale:
  - La pressione di vapore di ogni componente può essere calcolata mediante la legge di Raoult
  - La pressione totale è la somma delle due pressioni parziali.

$$p_A = \chi_A p_A^* \quad p_B = \chi_B p_B^*$$

$$p_{\text{tot}} = p_A + p_B = \chi_A p_A^* + \chi_B p_B^*$$



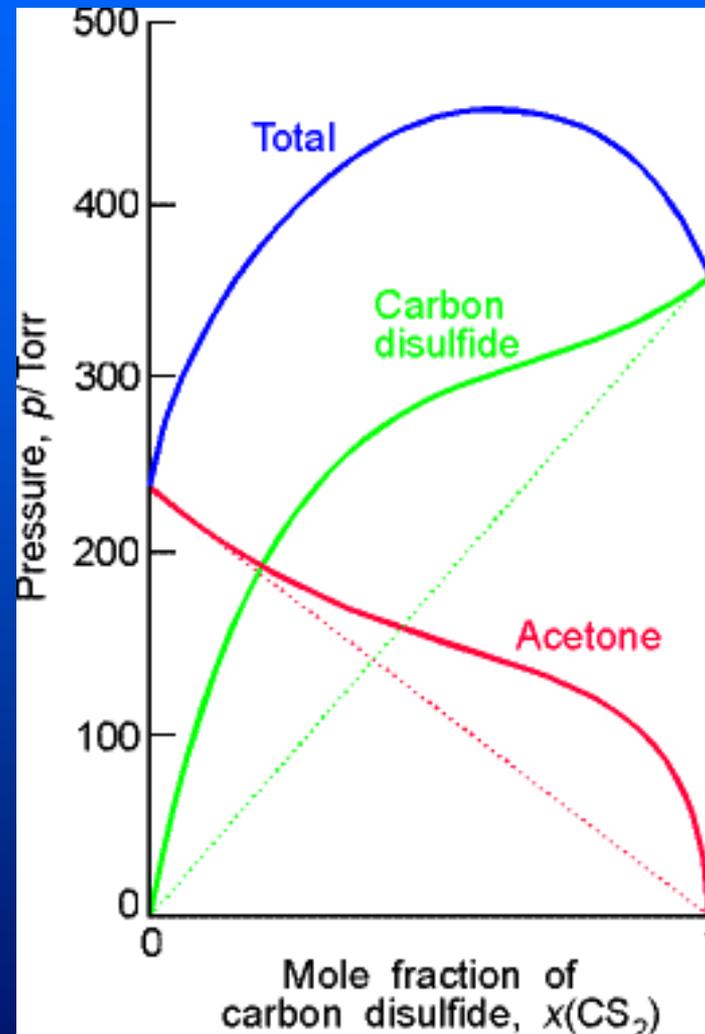
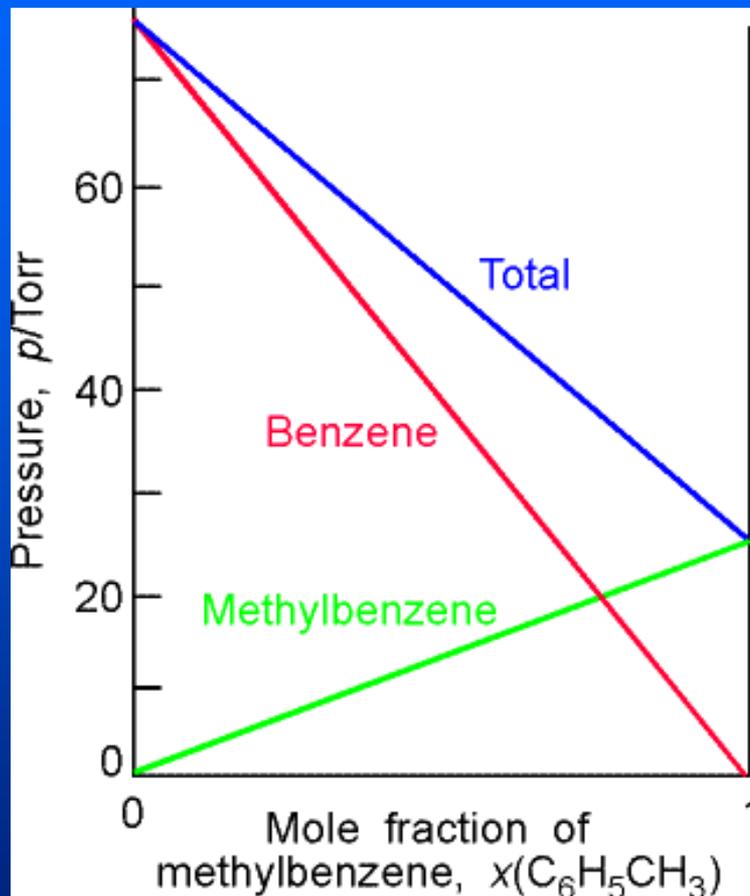
# Soluzione di Toluene e Benzene



Benzene e Toluene sono composti volatili con una struttura simile e quindi forze intermolecolari simili. Una loro soluzione si comporta idealmente



# Soluzione Ideale e non Ideale

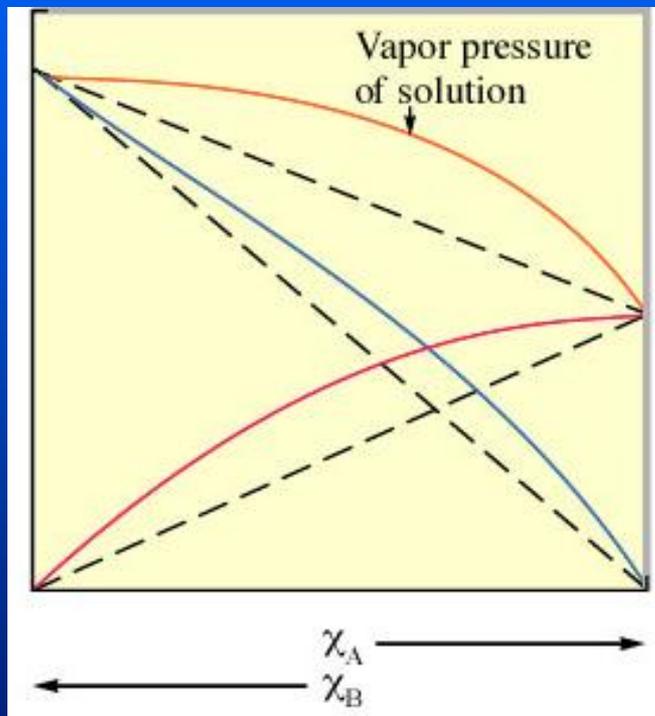


$$p_{\text{tot}} = \chi_A p_A^* + \chi_B p_B^*$$

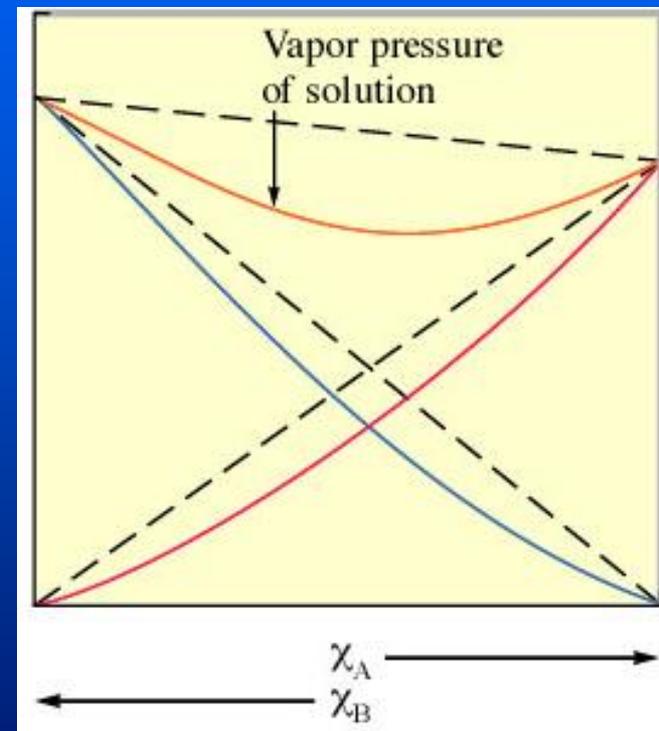


# Soluzioni Non Ideali

- La maggior parte delle soluzioni non sono ideali
- Le interazioni tra **A** e **B** sono diverse da quelle **AA** e **BB**



Deviazione positiva



Deviazione negativa

# **Legge di Henry**



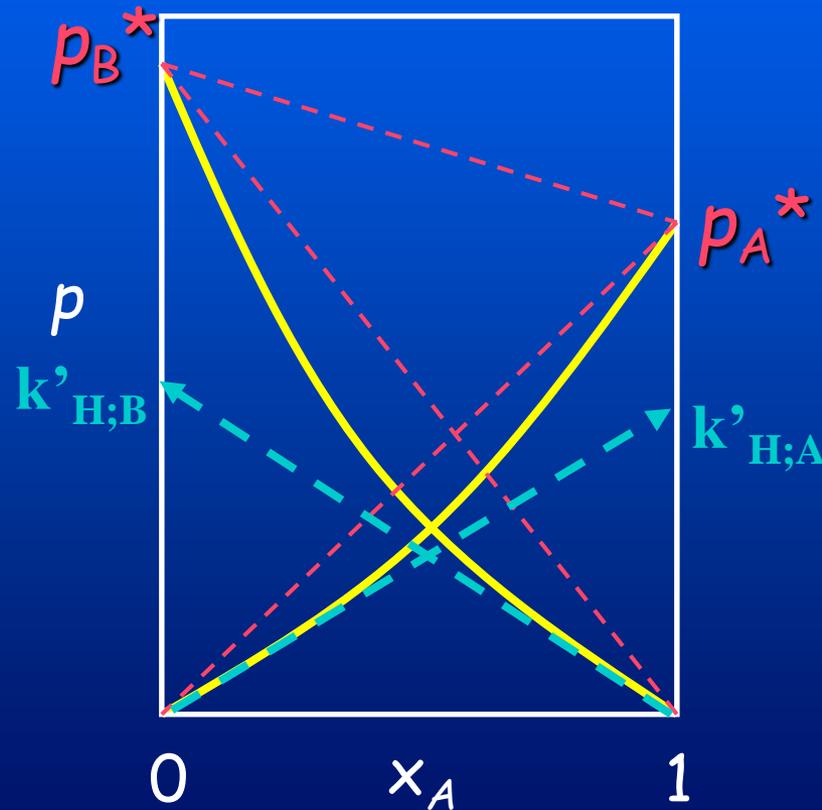
# Legge di Henry

- La legge di Raoult, per soluzioni non ideali, e' una legge limite

- Se  $x_A \rightarrow 1$   $p_A = \chi_A p_A^*$

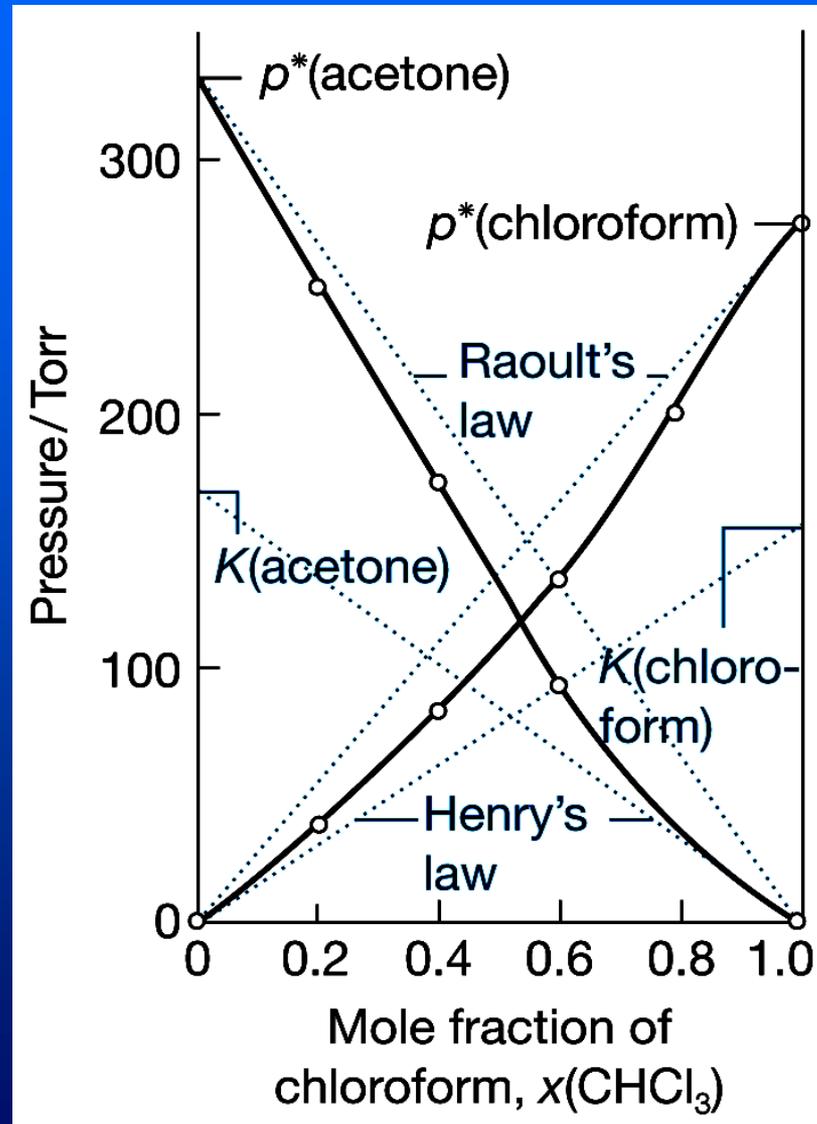
- William Henry ha scoperto che per  $x_A \rightarrow 0$   $p_A = \chi_A K_A$

- La pressione parziale è proporzionale alla frazione molare, ma la costante di proporzionalità non è  $p_A^*$





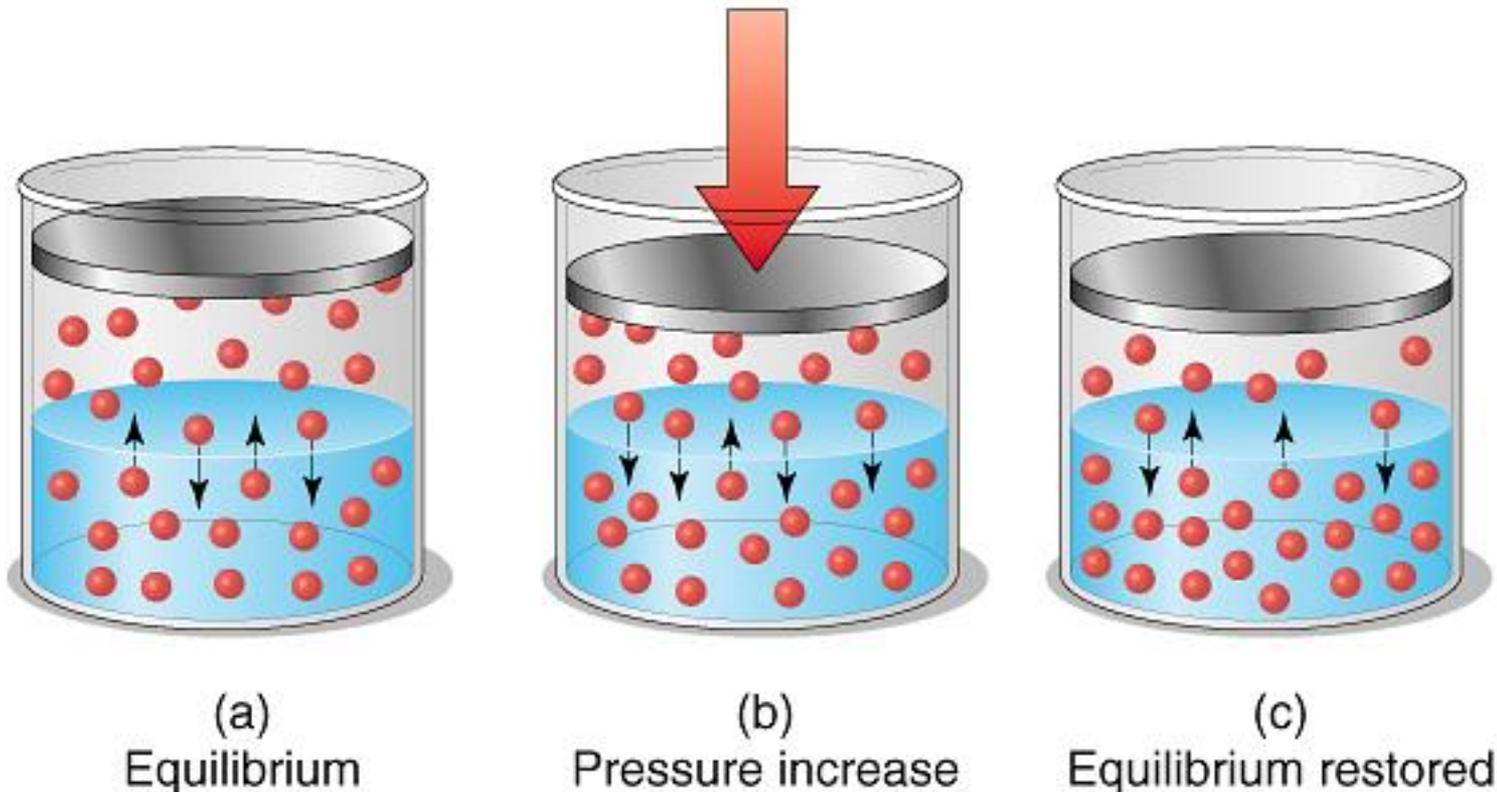
# Leggi di Henry e Raoult





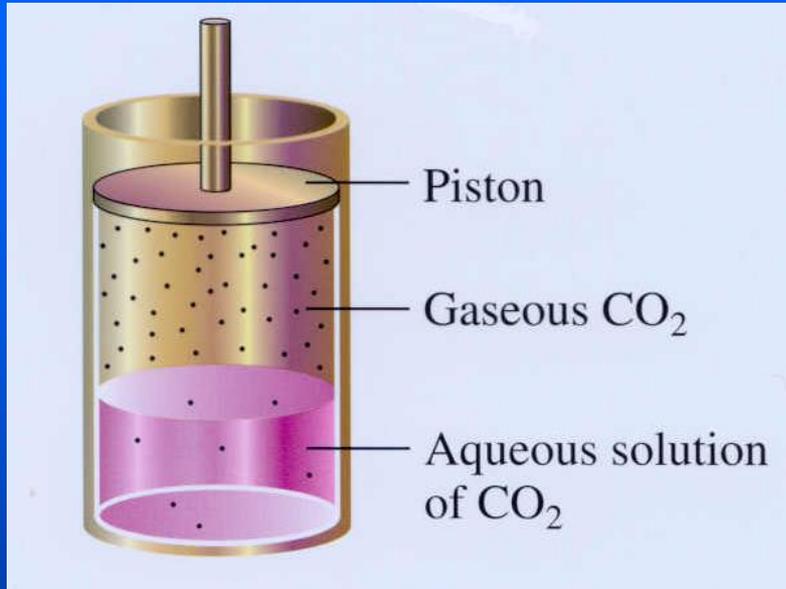
# Legge di Henry

## Interpretazione Molecolare





# Legge di Henry



$$p_A = x_A K_A$$

- La conoscenza delle costanti di Henry è importante per molte applicazioni
- Il Diossido di Carbonio si scioglie molto bene in acqua

Gas (in H <sub>2</sub> O)	K/(10 Mpa)
CO <sub>2</sub>	0.167
H <sub>2</sub>	7.12
N <sub>2</sub>	8.68
O <sub>2</sub>	4.40



# Legge di Henry

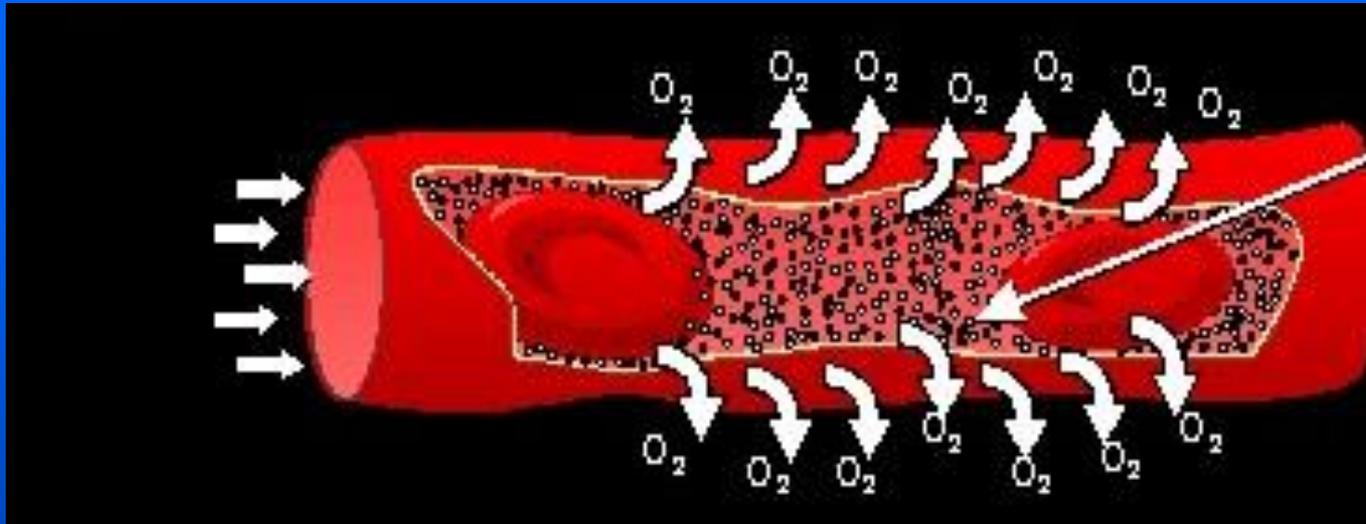


- Ad alte pressioni l'Azoto e l'ossigeno si sciolgono nel sangue.
- Tornando in superficie troppo velocemente, si può soffrire di Embolia





# Solubilità nel Sangue

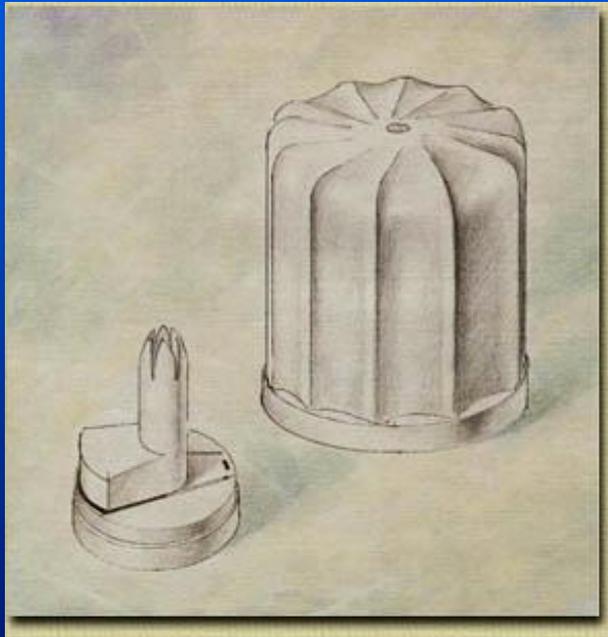


- Ad alte pressioni l'Azoto e l'ossigeno si sciolgono nel sangue.
- L'ossigeno viene consumato, ma l'Azoto rimane nel sangue.
- Camere Iperbariche
- Sangue Artificiale



# Legge di Henry

- Molti prodotti sfruttano la grande solubilità dei gas in acqua



# **Proprietà Colligative**



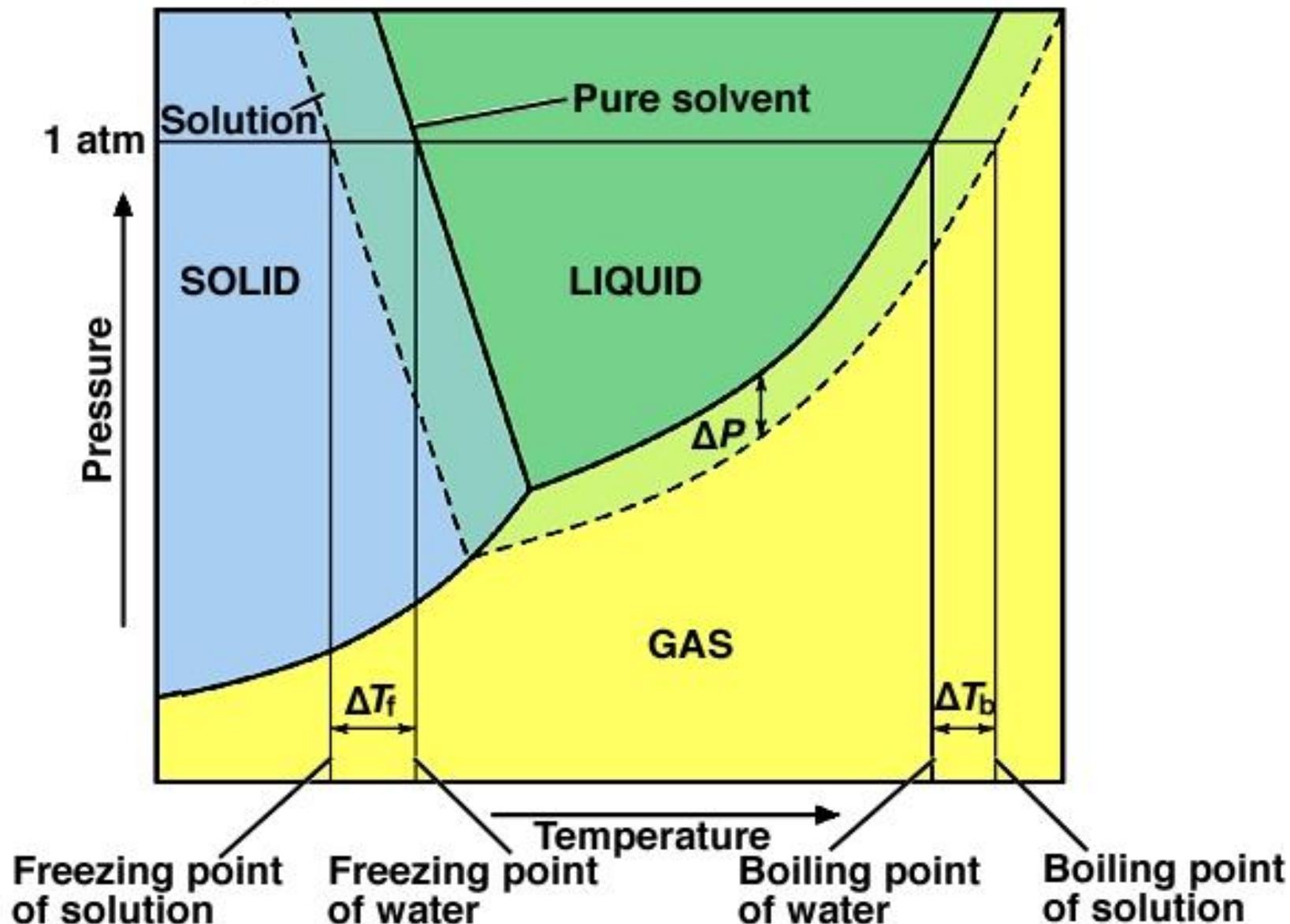
# Proprietà Colligative

---

- Aggiungendo un soluto in un solvente, abbiamo visto come le proprietà del solvente cambiano
- Si chiamano **proprietà colligative** quelle proprietà del solvente che dipendono solo dal numero di molecole di soluto ma non dalla loro identità
  - Innalzamento Ebullioscopico
  - Abbassamento Crioscopico
  - Pressione Osmotica
  - (Solubilità)

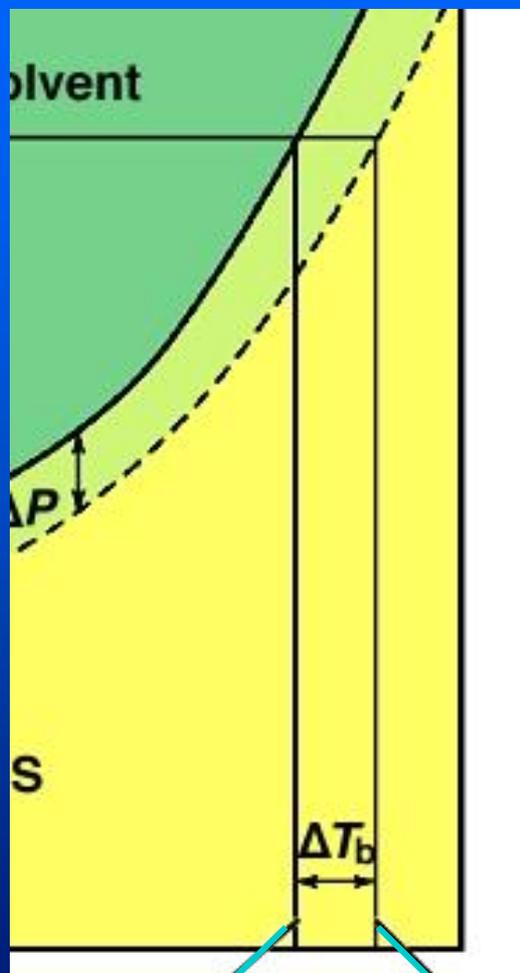


# Variazione della Pressione di Vapore





# Innalzamento Ebullioscopico



- Se assumiamo che il soluto **B** non sia volatile è possibile valutare l'innalzamento del punto di ebollizione

- $\Delta T = K x_B$

- $K = RT^{*2} / \Delta_{\text{vap}} H$

Quando si deve mettere il sale nell'acqua per la pasta?

$T^*$        $T^* + \Delta T$



# Abbassamento Crioscopico

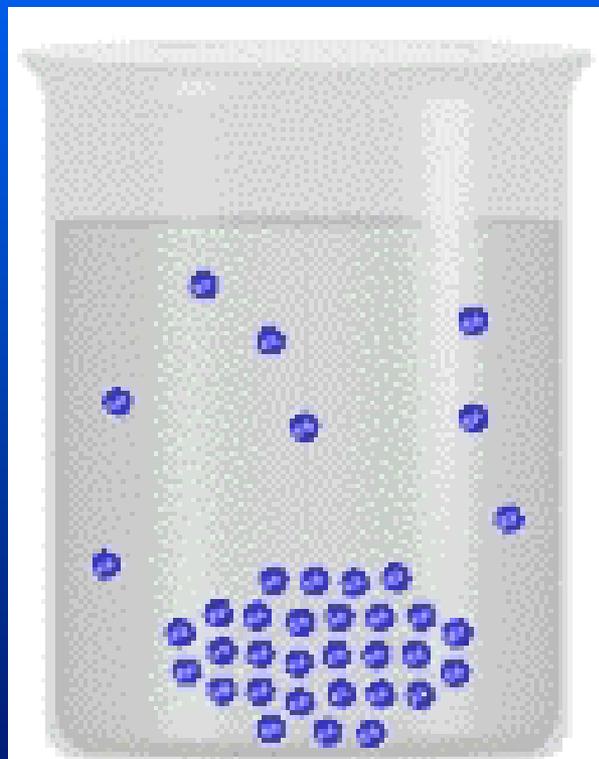


- Se assumiamo che il soluto **B** non si scioglia nel solido è possibile valutare abbassamento del punto di fusione
- $\Delta T = K' x_B$
- $K' = RT^{*2} / \Delta_{fus}H$

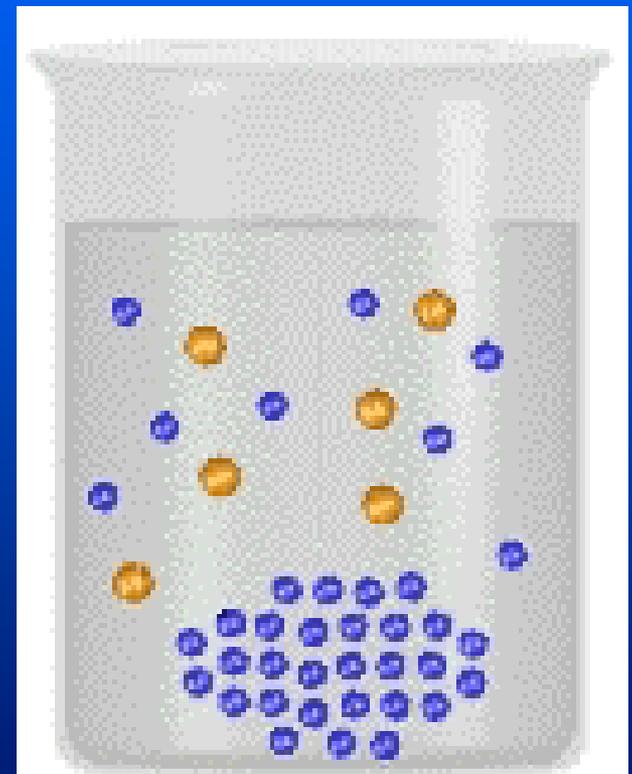


# Abbassamento Crioscopico

- Il soluto, rende più difficile costruire il reticolo cristallino solido, e quindi diminuisce il punto di fusione



Pure water  
(without solute)



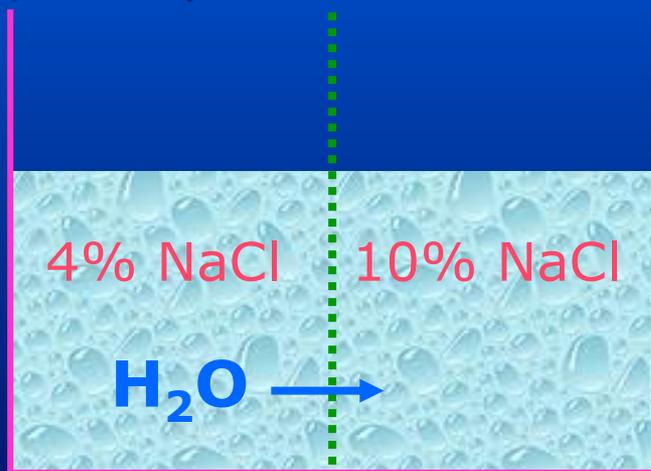
Ethylene glycol  
solution

# Osmosi

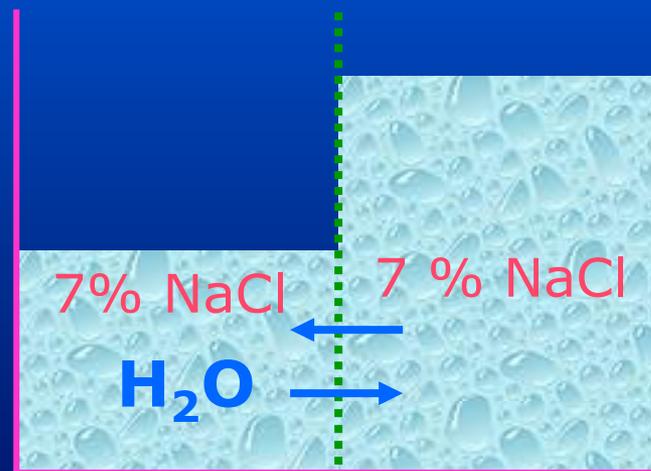


# Osmosi

- L'**Osmosi** e' il passaggio spontaneo di un solvente puro verso una soluzione, separata da una **membrana semipermeabile**
- Una membrana semipermeabile permette il passaggio del **solvente** ma non del **soluto**
- Il solvente passa dalla soluzione meno concentrata a quella piu' concentrata



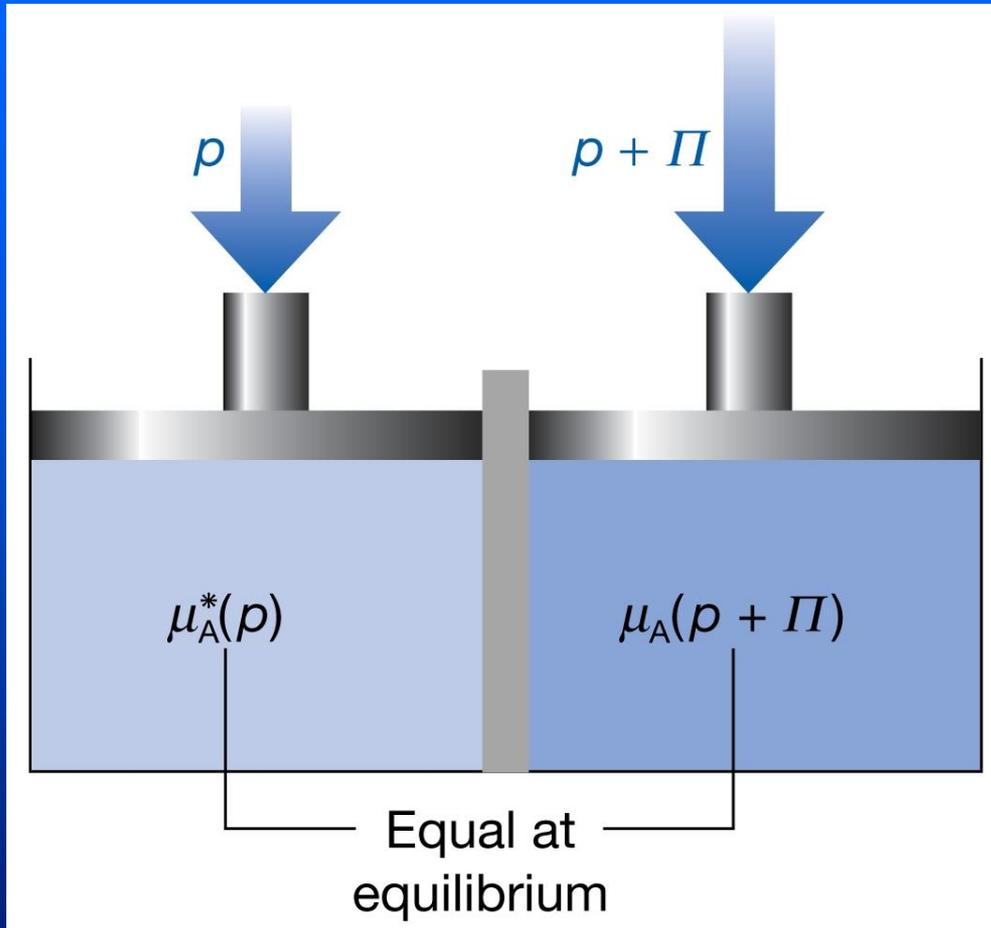
Membrana Semipermeabile



Equilibrio



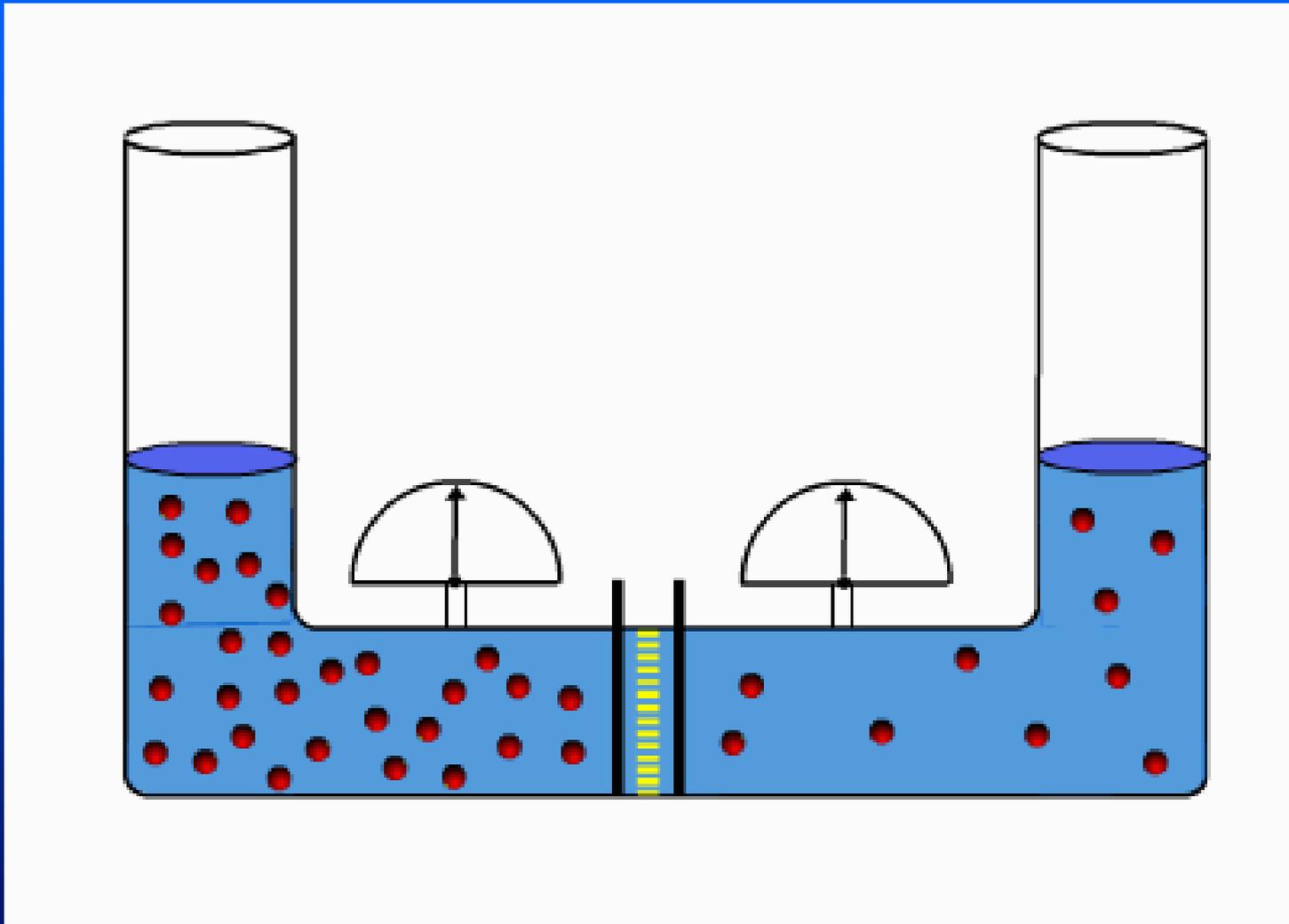
# Pressione Osmotica



- La **pressione osmotica** è quella pressione che, aggiunta a quella atmosferica è necessaria per impedire il passaggio del solvente attraverso la membrana semipermeabile
- La pressione osmotica si indica con  $\Pi$



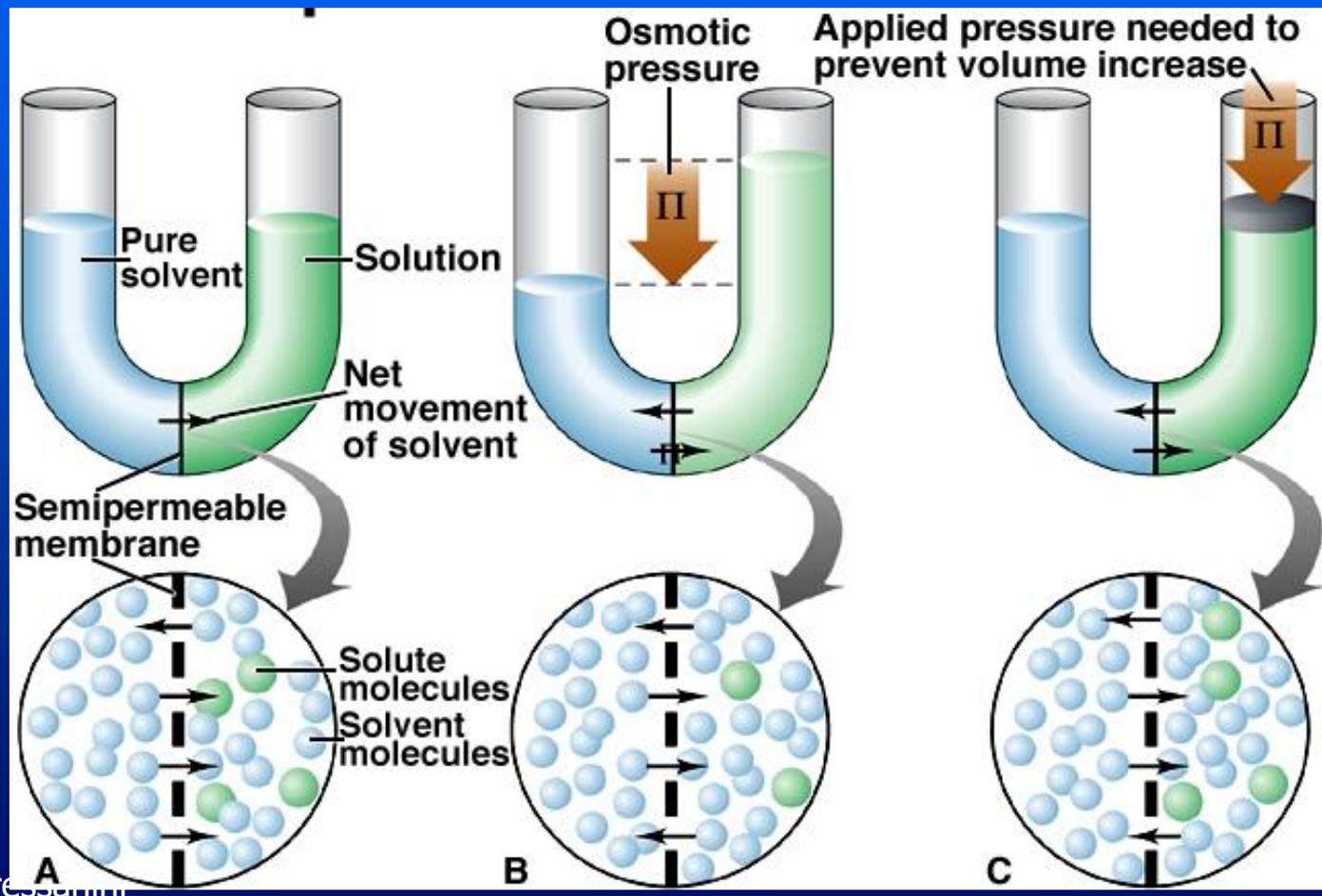
# Pressione Osmotica





# Pressione Osmotica

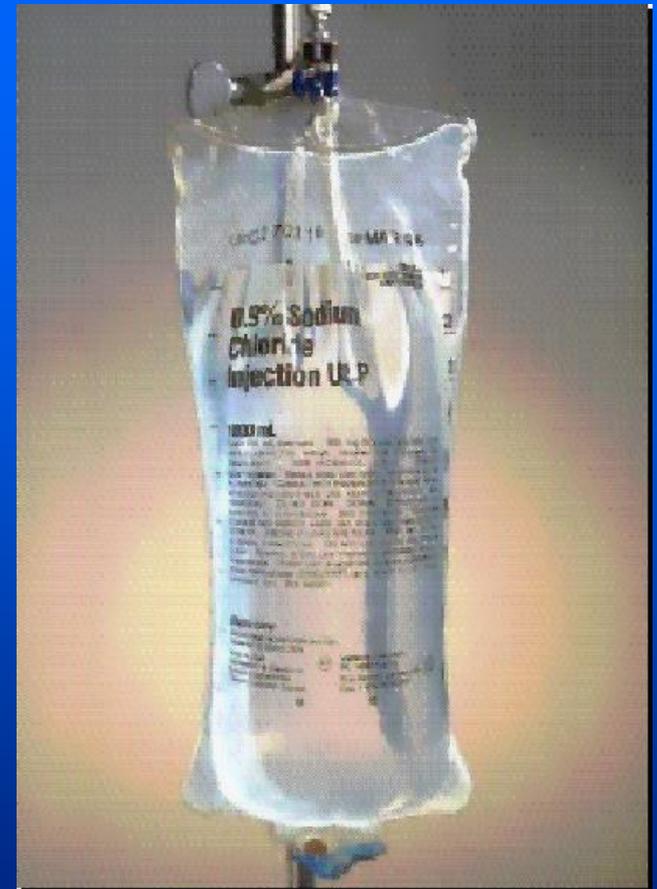
$$\Pi V = n_{\text{solute}} RT$$





# Pressione Osmotica e Sangue

- Le pareti cellulari sono membrane semipermeabili
- La pressione osmotica non puo' cambiare, altrimenti le cellule vengono danneggiate
- Il flusso di acqua da un globulo rosso verso l'ambiente deve essere all'equilibrio
- Una soluzione **Isotonica** ha la stessa pressione osmotica delle cellule del sangue



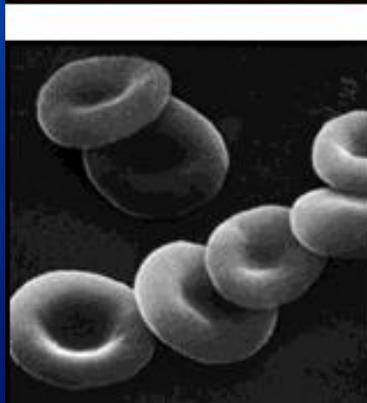
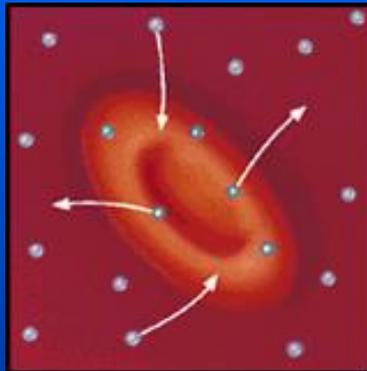
5% glucosio e 0.9% NaCl



# Osmosi e Globuli Rossi

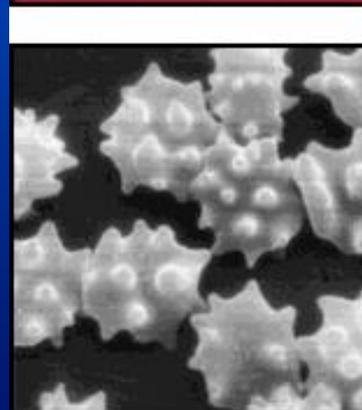
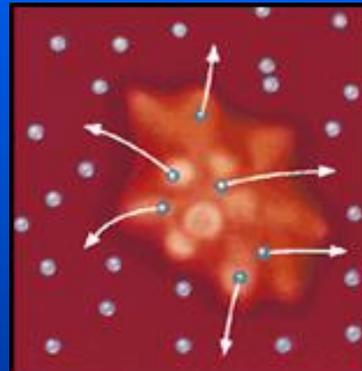
## Soluzione Isotonica

I Globuli Rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante



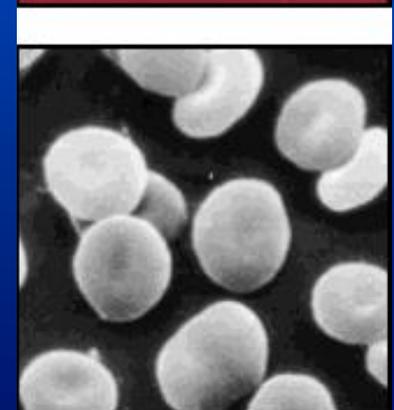
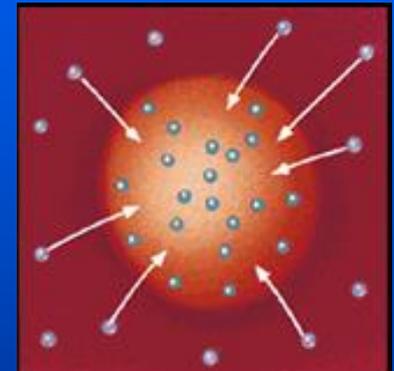
## Soluzione Iperotonica

la concentrazione esterna e' piu' alta  
**Raggrinzimento**



## Soluzione Ipotonica

la concentrazione esterna e' piu' bassa  
**Emolisi**





# Chimica Fisica in Cucina

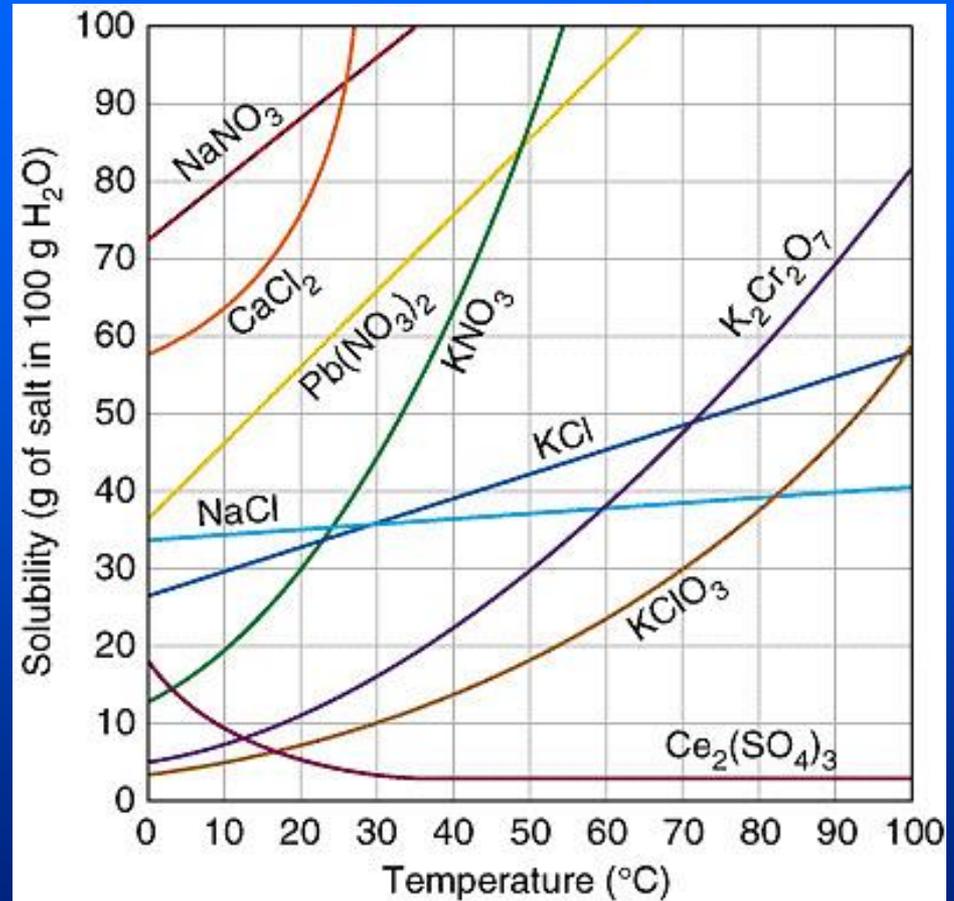


- Cosa consiglia la Chimica Fisica per una Macedonia perfetta?
- Spargere lo Zucchero sulle fragole tagliate, e solo in seguito aggiungere il limone (antiossidante)



# Solubilita' dei Solidi

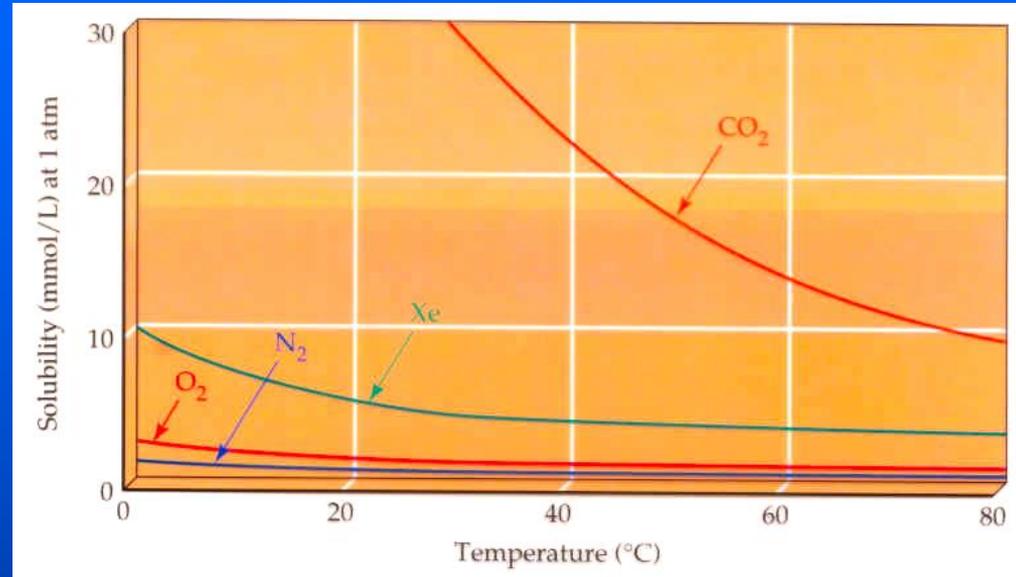
- Alcuni sali hanno una entalpia di soluzione negativa e quindi diminuiscono la loro solubilita' all'aumentare della temperatura.





# Solubilita' dei Gas

- La solubilita' dei gas in acqua di solito **diminuisce** con la temperatura
- In altri solventi puo' anche aumentare



L'acqua degli impianti industriali deve venir raffreddata prima di essere gettata nell'ambiente





# Abbassamento crioscopico

