



Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e
Chimica Industriale

Termodinamica Chimica



Miscele e Soluzioni



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



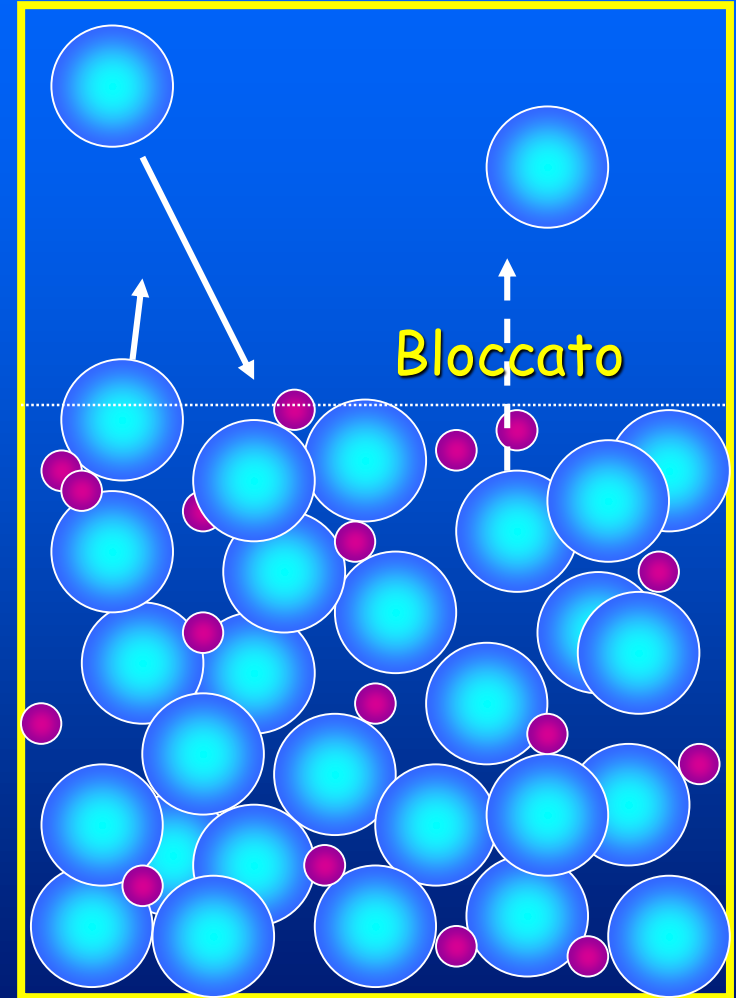
Legge di Raoult

- 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.

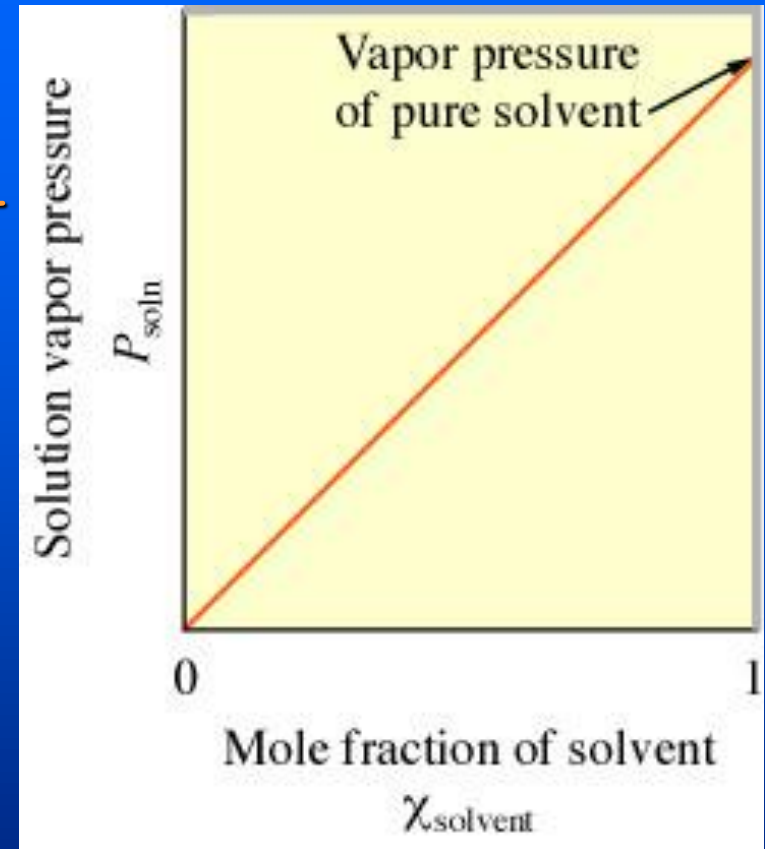




Legge di Raoult

- 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)

$$p_A = x_A p_A^*$$

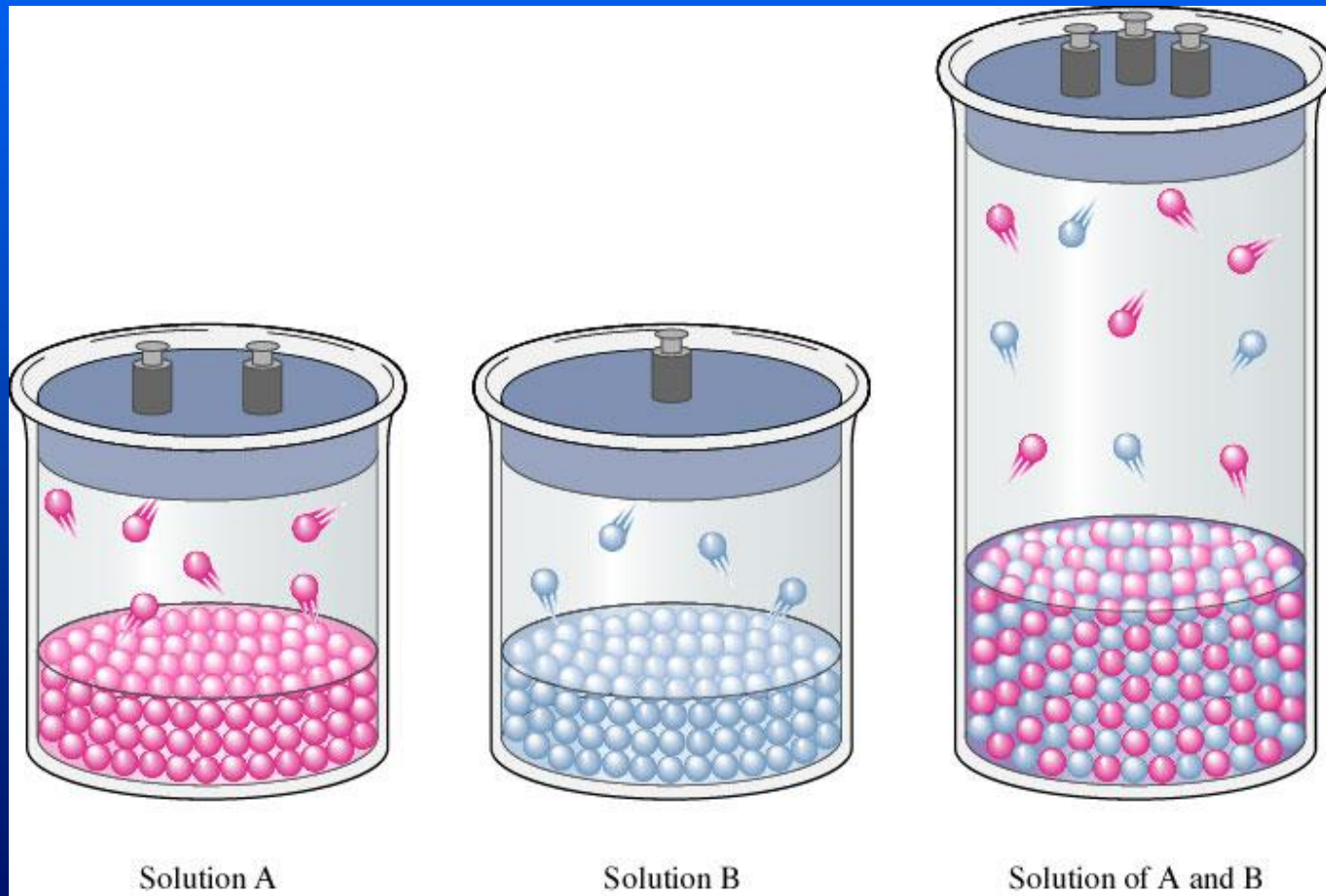
- Le soluzioni che seguono la legge di Raoult si chiamano **Soluzioni Ideali**

- 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

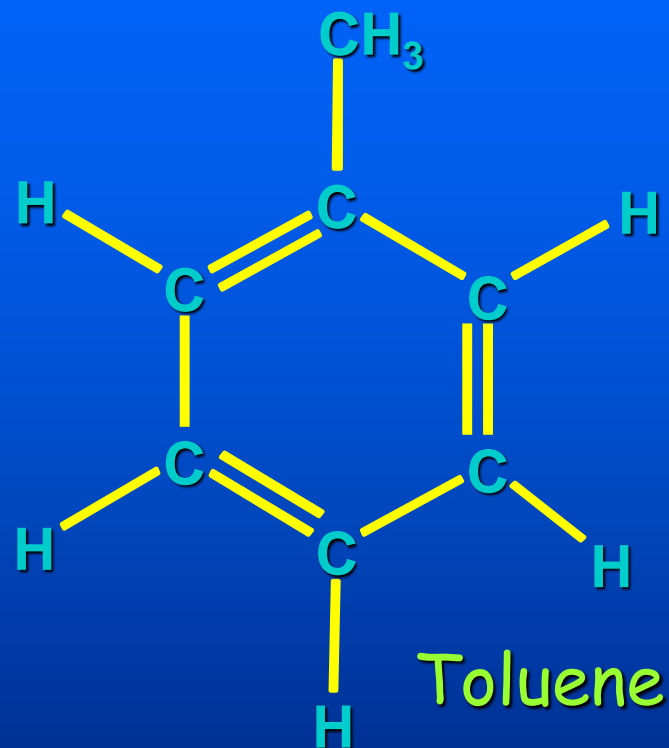
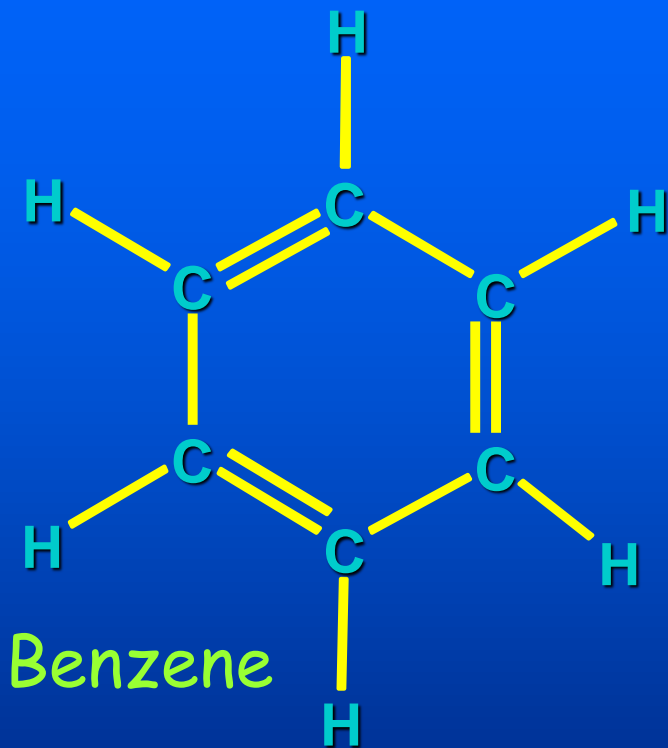
- Se assumiamo che la soluzione sia ideale:
 - La pressione di vapore di ogni componente puo' essere calcolata mediante la legge di Raoult
 - La pressione totale e' la somma delle due pressioni parziali.

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

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



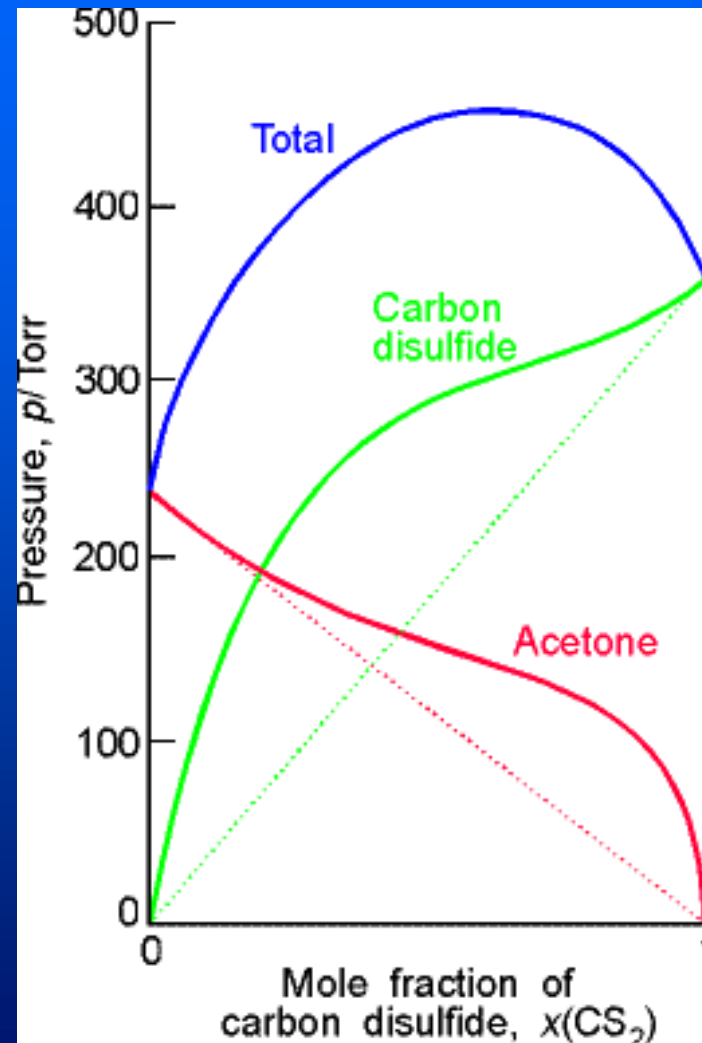
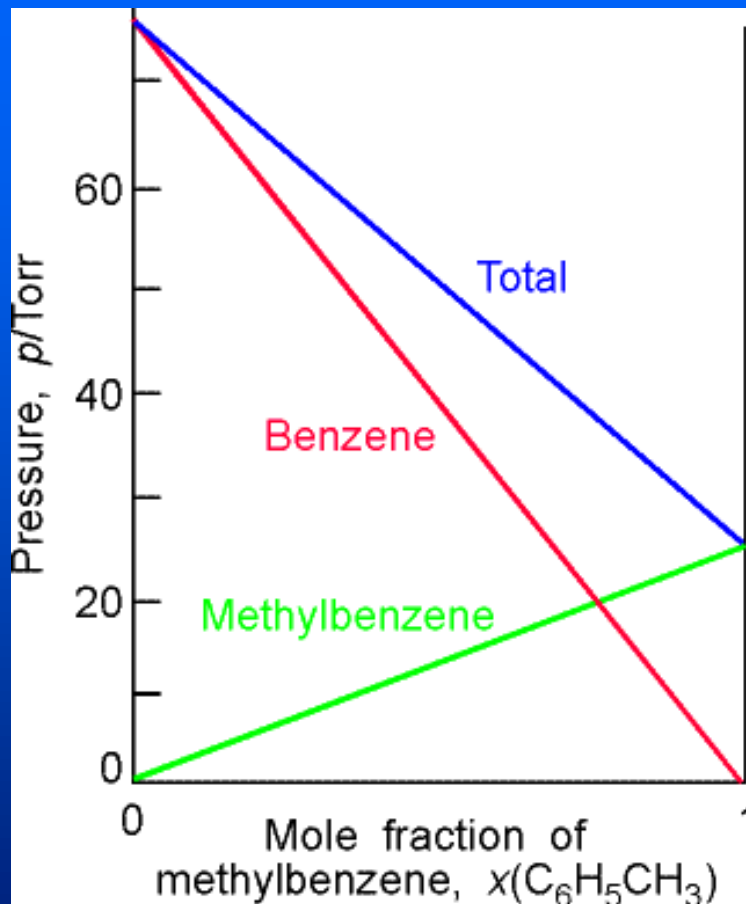
Soluzione di Toluene e Benzene



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

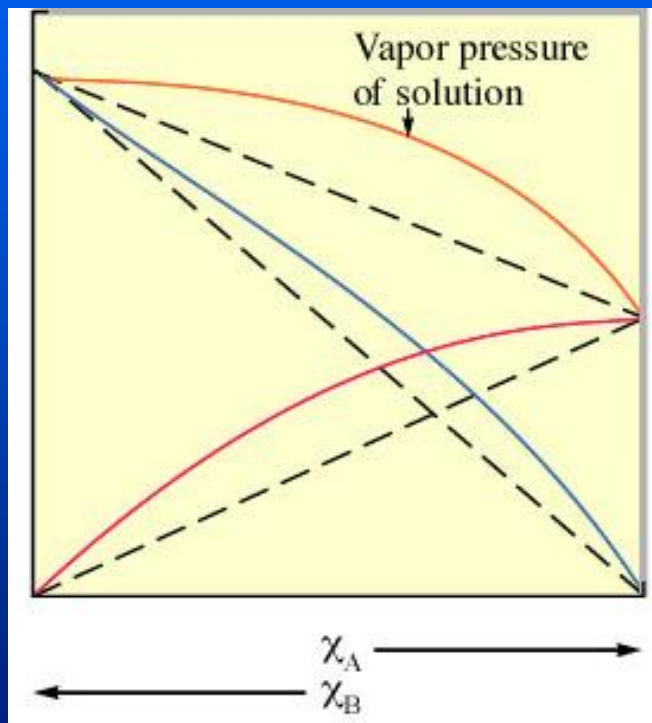


$$p_{\text{tot}} = \chi_A p_A^* + \chi_B p_B^*$$

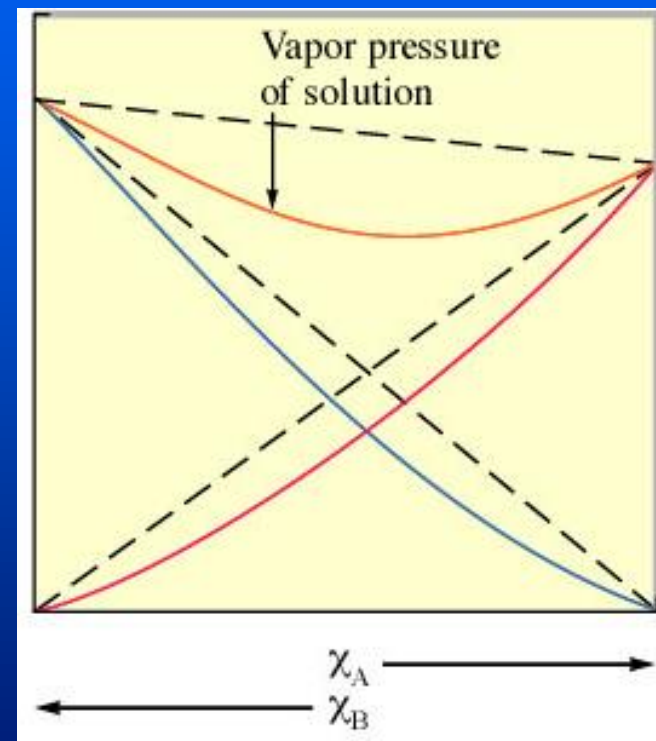


Soluzioni Non Ideali

- 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



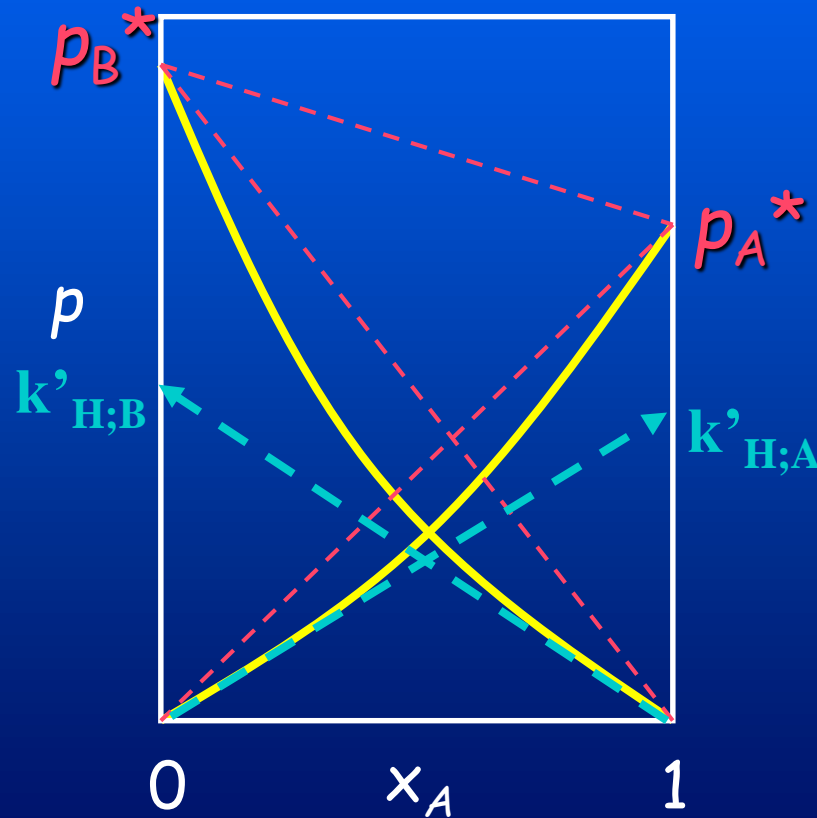
Legge di Henry

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

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

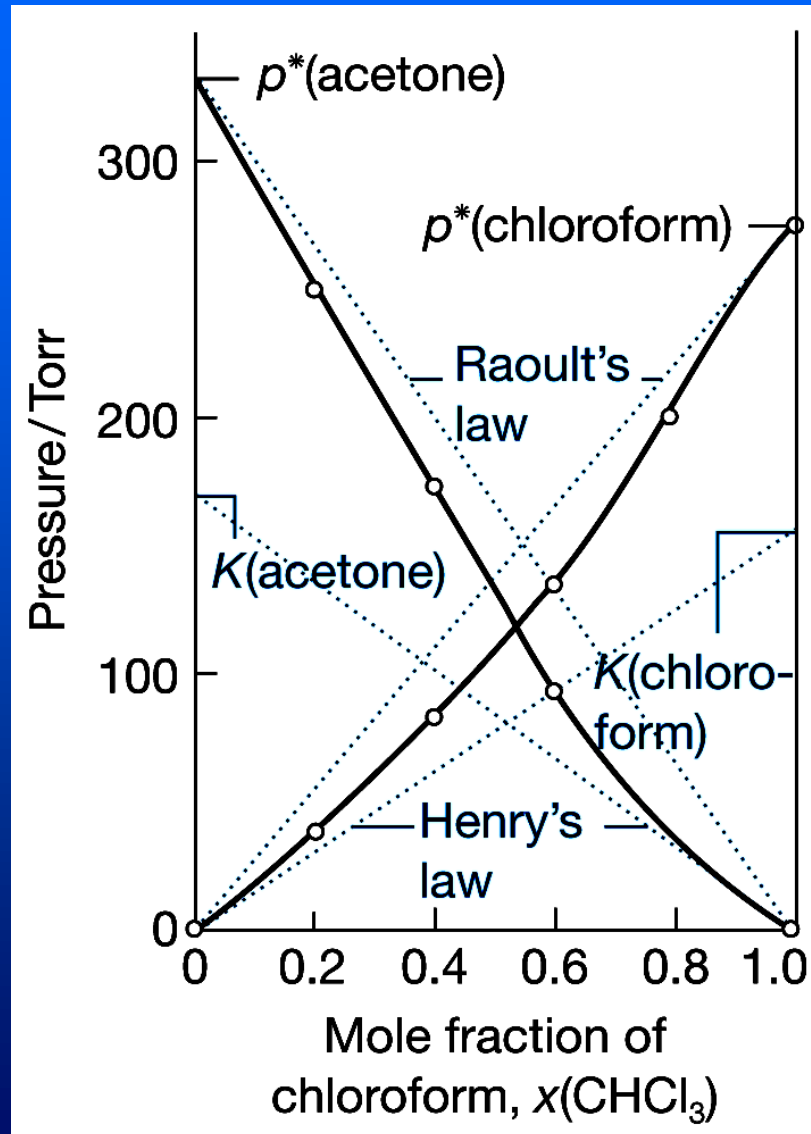
- William Henry ha scoperto che per $x_A \rightarrow 0$ $p_A = \chi_A K_A$

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





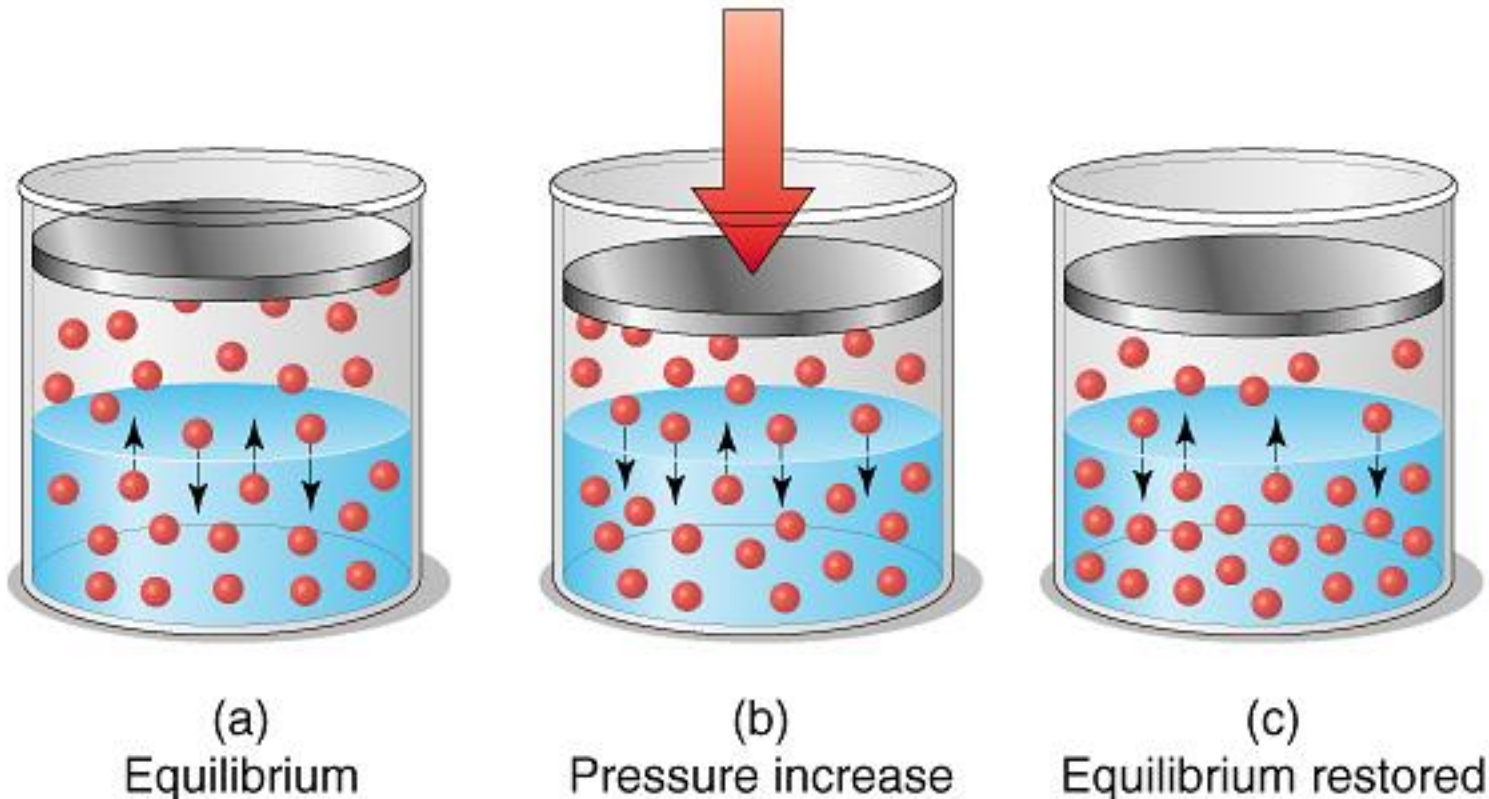
Leggi di Henry e Raoult





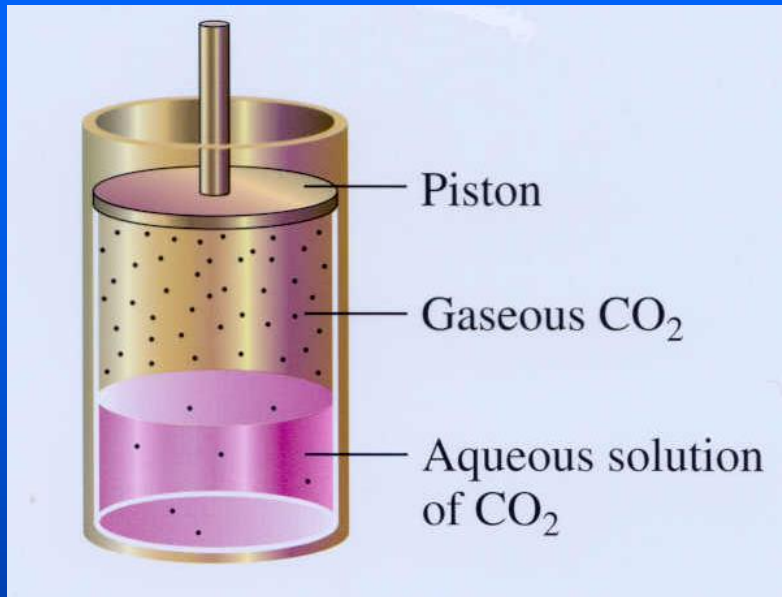
Legge di Henry

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 ₂ O)	K/(10 Mpa)
CO ₂	0.167
H ₂	7.12
N ₂	8.68
O ₂	4.40



Legge di Henry

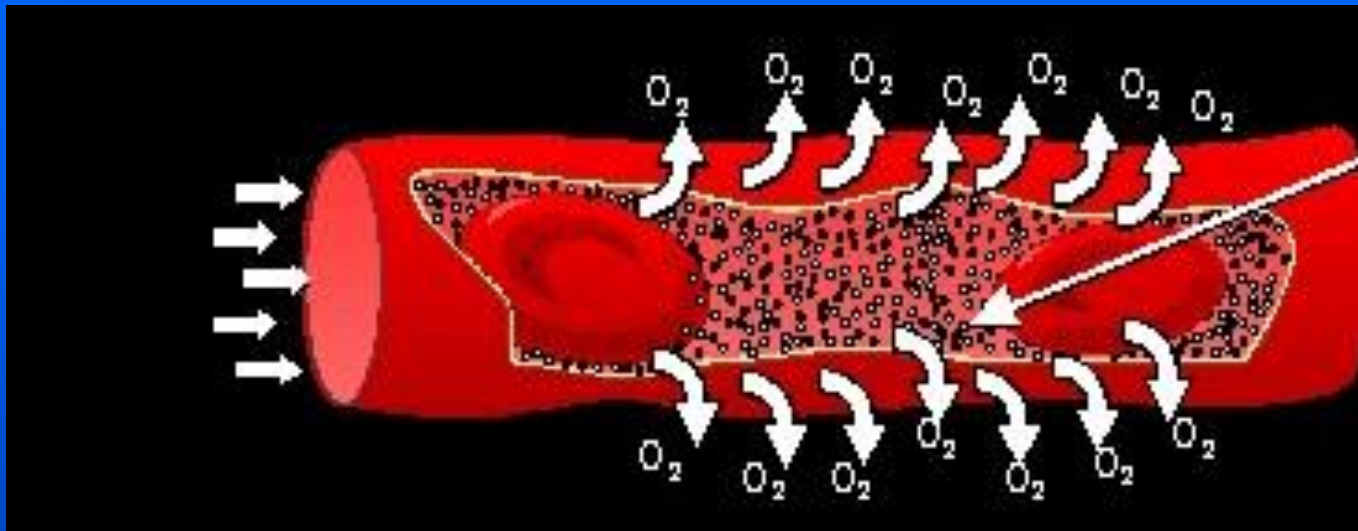


- Ad alte pressioni l'Azoto e l'ossigeno si sciolgono nel sangue.
- Tornando in superficie troppo velocemente, si può soffrire di Embolia





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

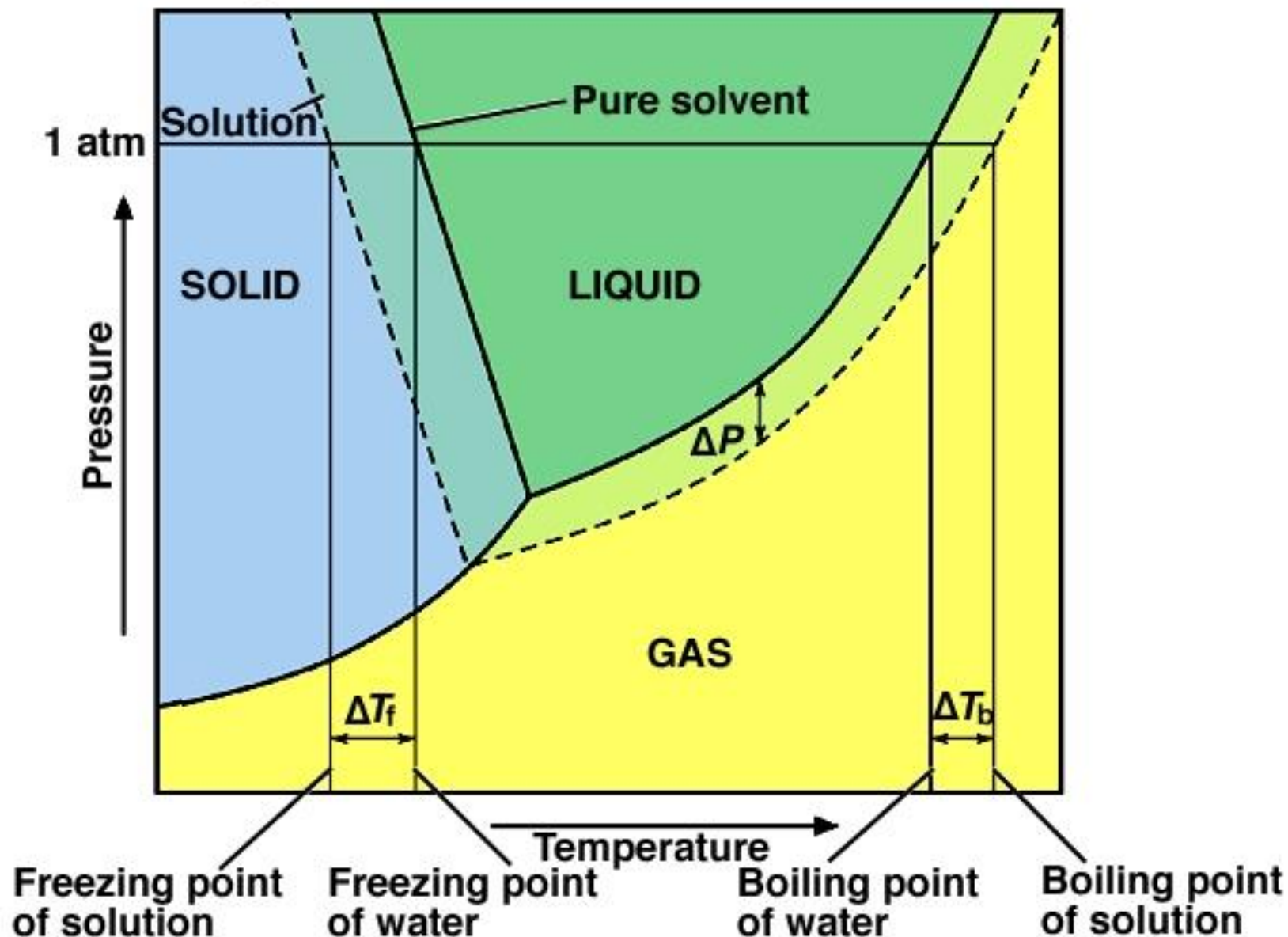


Proprietà Colligative

- 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)

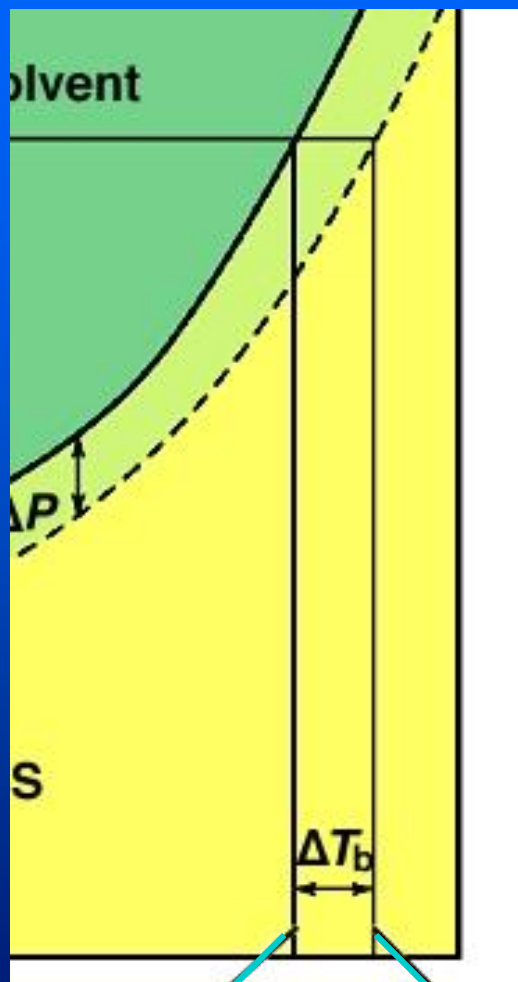


Variazione della Pressione di Vapore





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

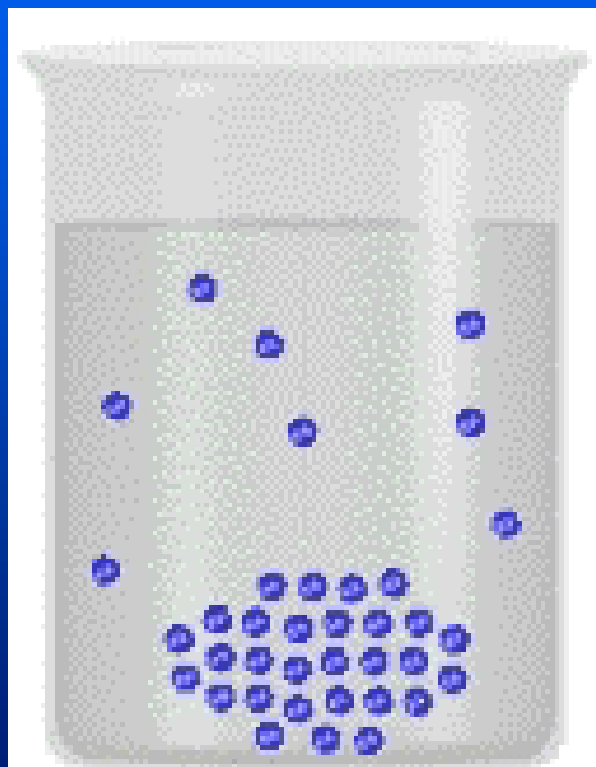


- Se assumiamo che il soluto **B** non si sciogla nel solido è possibile valutare abbassamento del punto di fusione
- $\Delta T = K' x_B$
- $K' = RT^{*2} / \Delta_{fus}H$

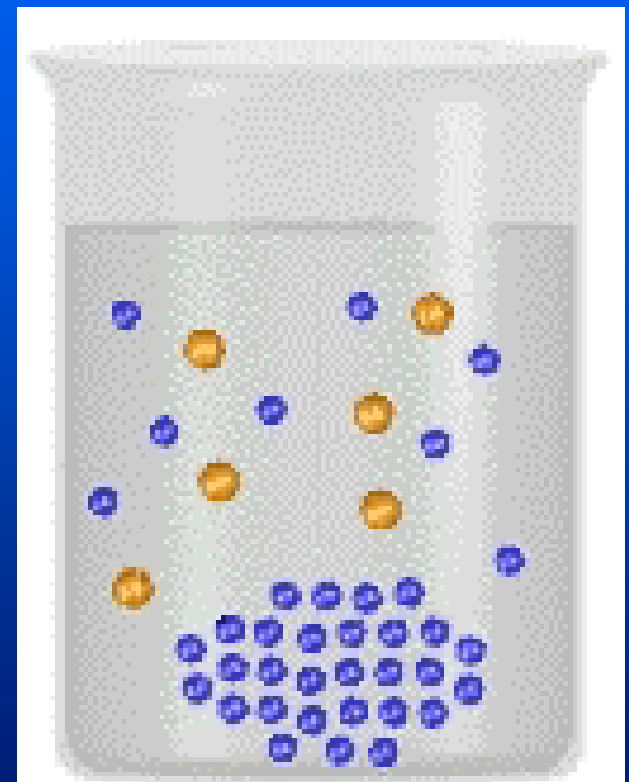


Abbassamento Crioscopico

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



Pure water
(without solute)



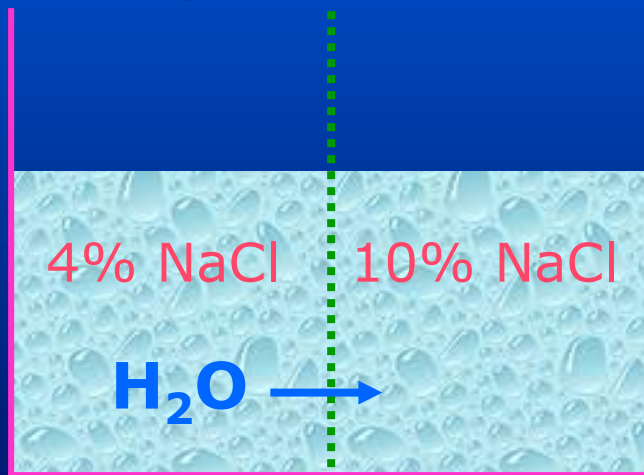
Ethylene glycol
solution

Osmosi

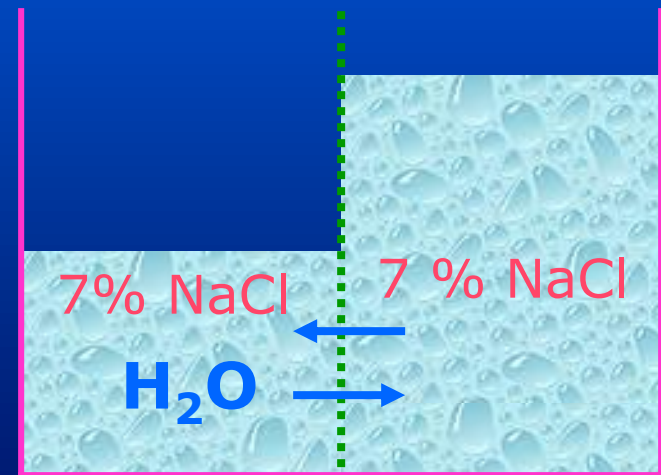


Osmosi

- 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



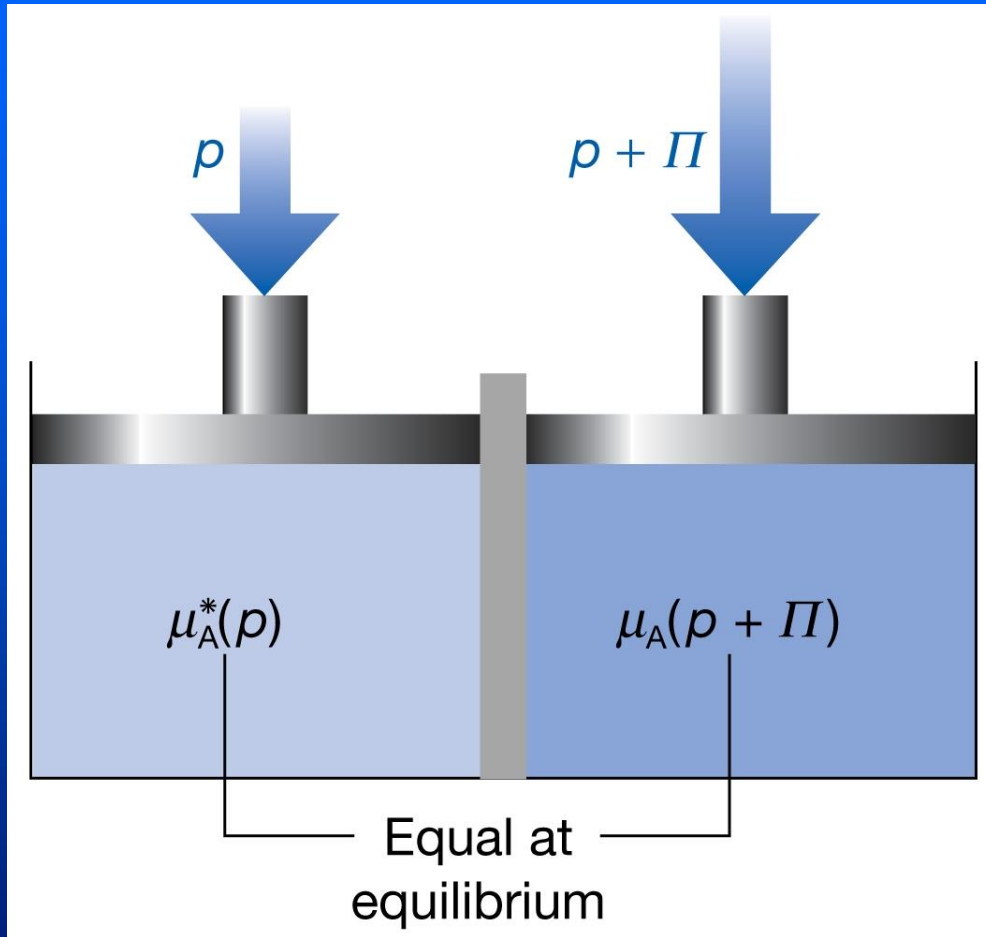
Membrana Semipermeabile



Equilibrio



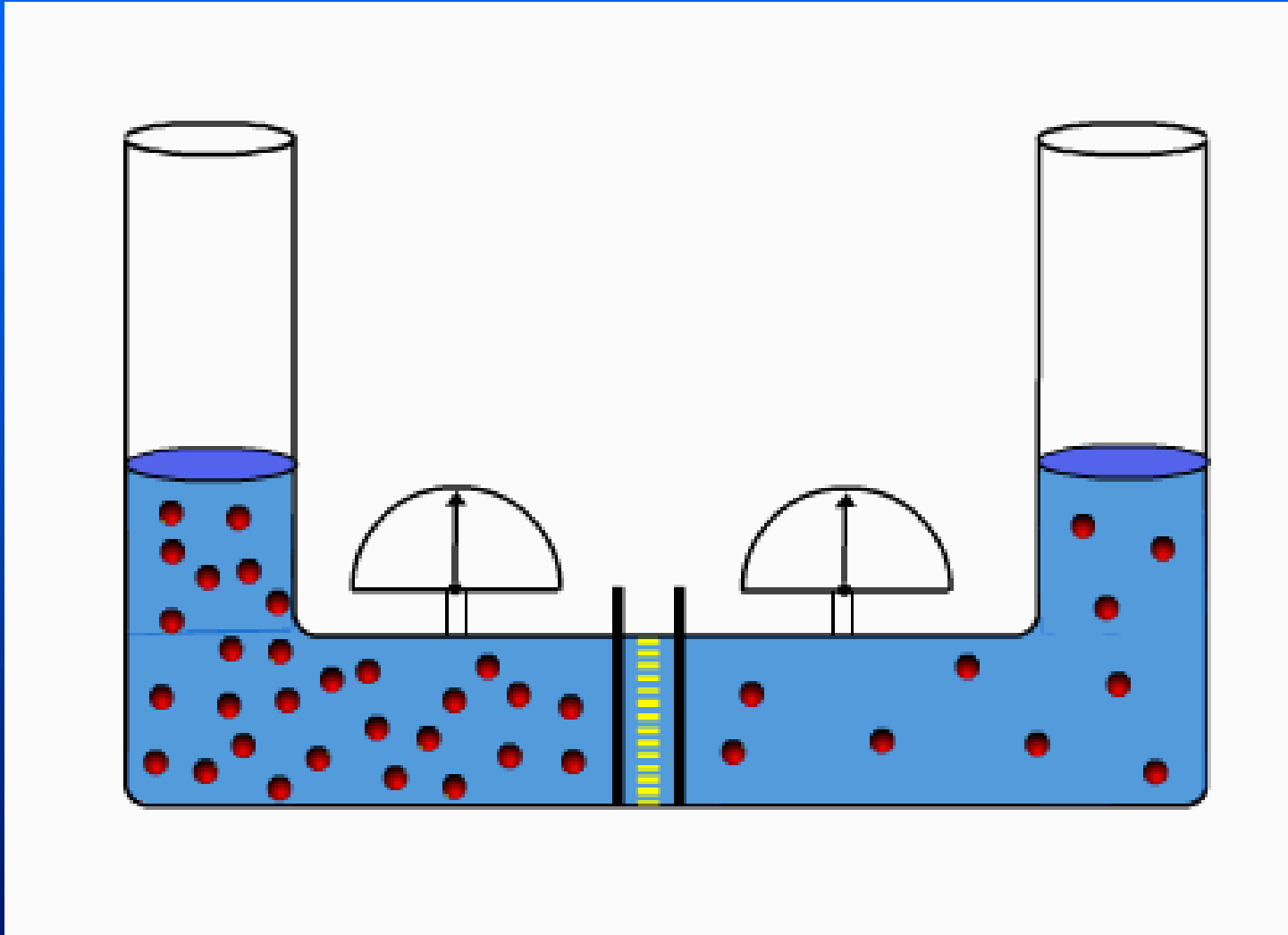
Pressione Osmotica



- 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 Π



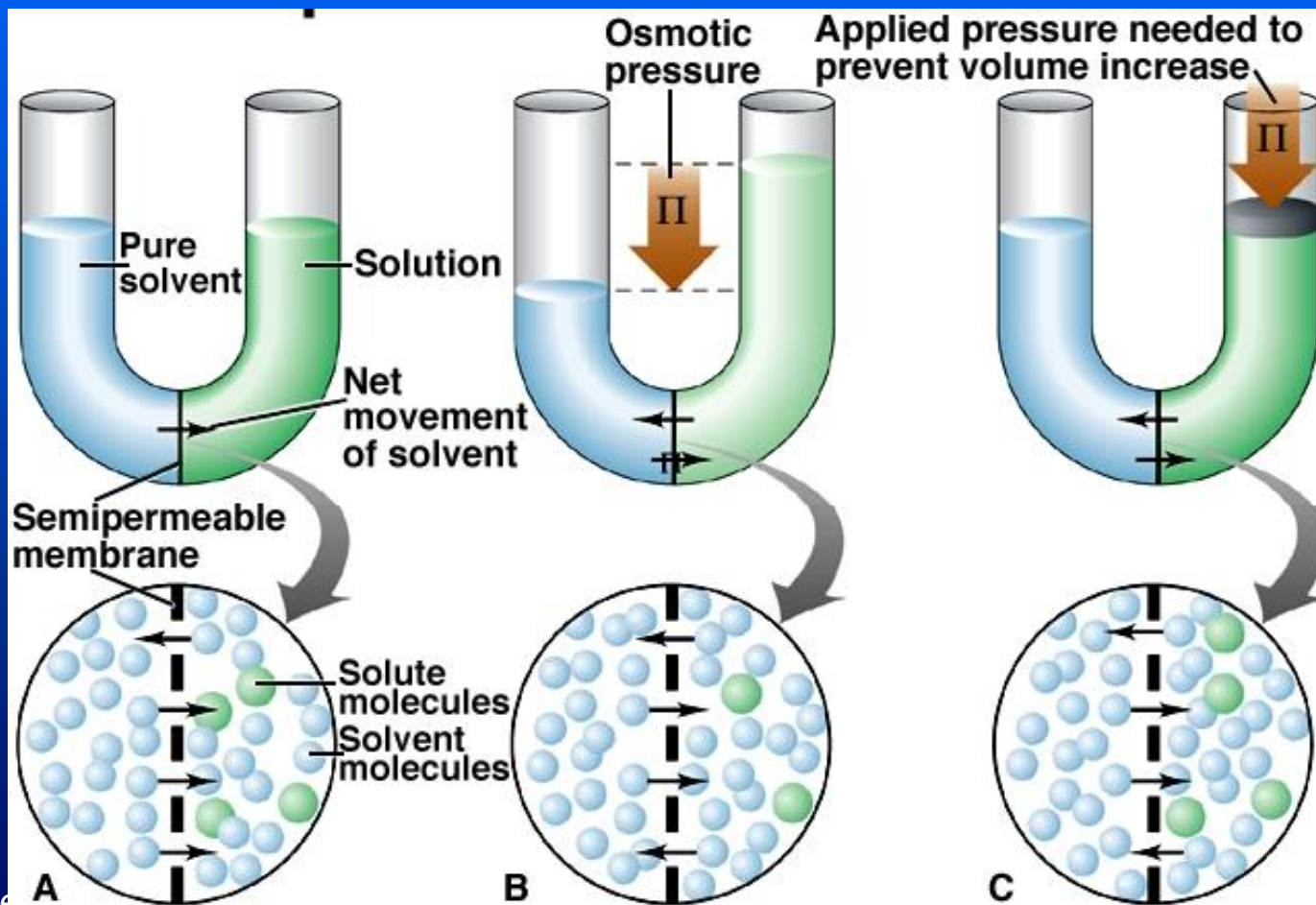
Pressione Osmotica





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



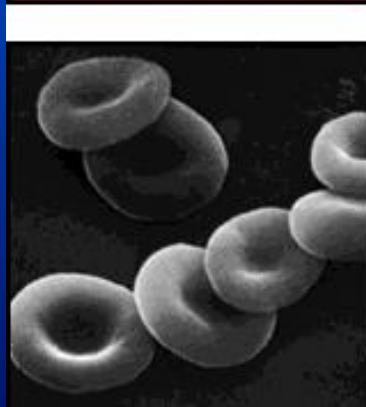
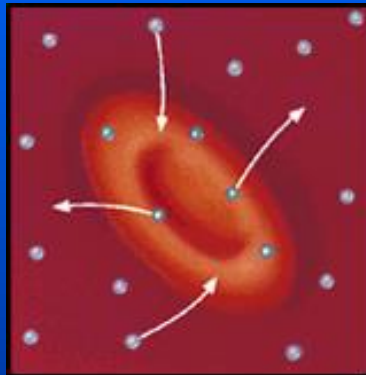
5% glucosio e 0.9% NaCl



Osmosi e Globuli Rossi

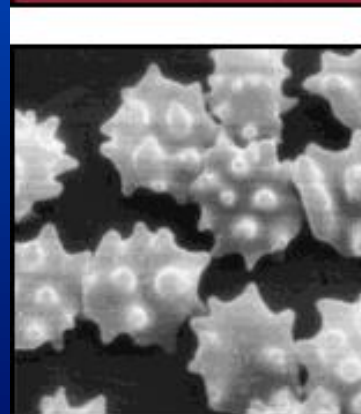
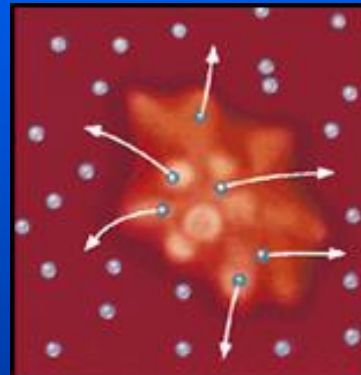
Soluzione Isotonica

I Globuli Rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante



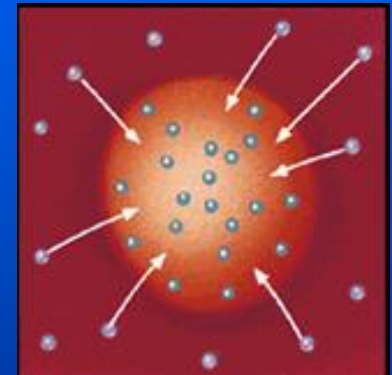
Soluzione Iperotonica

la concentrazione esterna e' piu' alta
Raggrinzimento



Soluzione Ipotonica

la concentrazione esterna e' piu' bassa
Emolisi





Chimica Fisica in Cucina

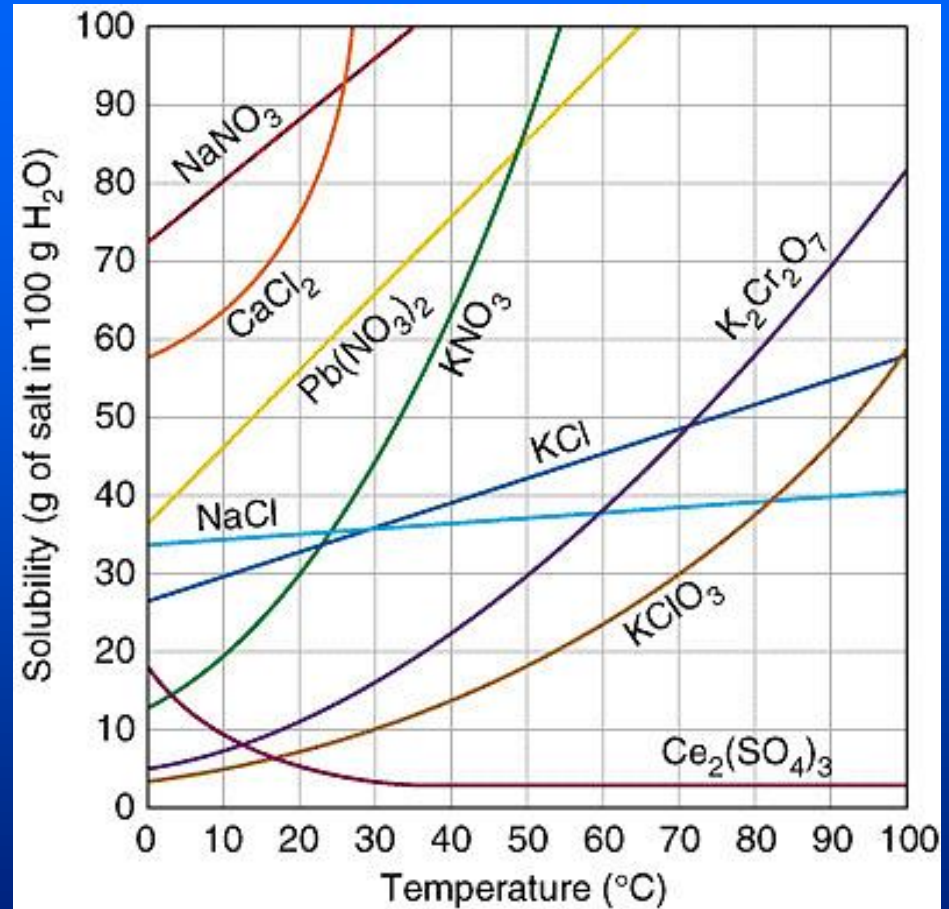


- Cosa consiglia la Chimica Fisica per una Macedonia perfetta?
- Spargere lo Zucchero sulle fragole tagliate, e solo in seguito aggiungere il limone (antiossidante)



Solubilita' dei Solidi

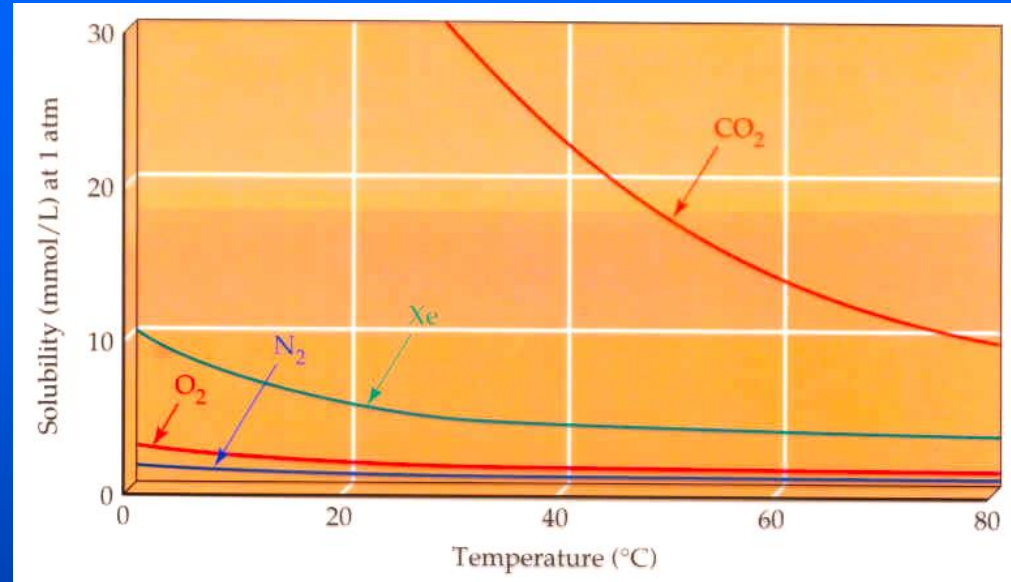
- Alcuni sali hanno una entalpia di soluzione negativa e quindi diminuiscono la loro solubilita' all'aumentare della temperatura.





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

