

Gli equilibri fisici

Studiamo i mutamenti fisici delle sostanze. Passaggi da una forma all'altra di sostanze che conservano la loro identità chimica.

Esempi: evaporazione-condensazione

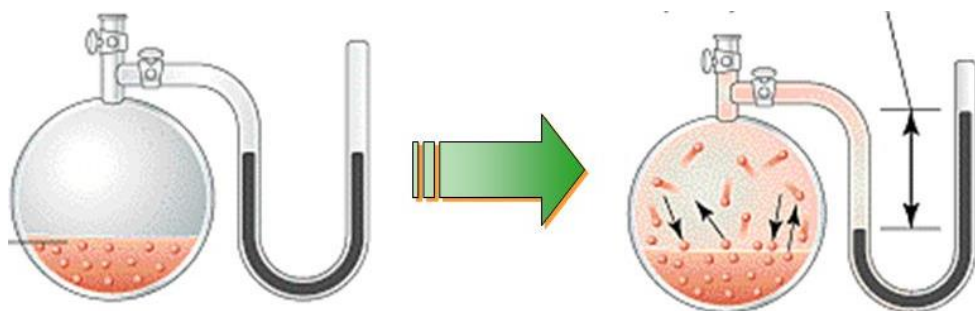
Fasi e transizioni di stato

Una singola sostanza è in grado di esistere in varie forme fisiche (fasi o stati di aggregazione). Posso avere 1 forma gassosa, più forme solide (C, H₂O, S₈) e anche più forme liquide (es. elio). Diversi solidi si differenziano per la cella elementare.

Il passaggio da uno stato di aggregazione ad un altro è chiamato **transizione di stato**. Es da liquido a vapore, da solido a solido. Le transizioni di stato avvengono a T e p determinate.

Pressione di vapore o tensione di vapore

Consideriamo un liquido puro in un sistema chiuso che si trova ad una temperatura T .



Mi accorgo che si genera una pressione. Questa è la pressione di vapore.

Pressione di vapore: a una data temperatura il vapore esercita una pressione caratteristica ed indipendente dalla quantità del liquido presente.

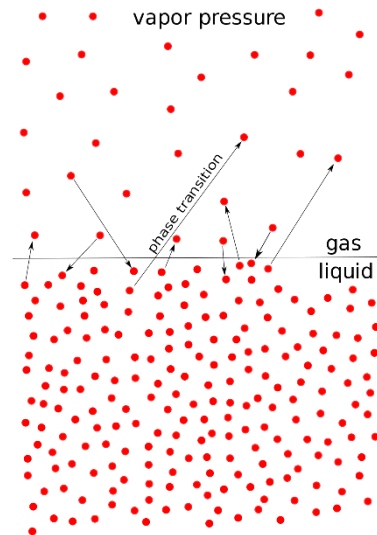
La pressione di vapore (o pressione di vapor saturo) dipende dalla temperatura.

H_2O , $p_{\text{vap}} = 23.8 \text{ torr}$ a 25°C

I liquidi che a temperatura ordinaria hanno una p_{vap} elevata sono detti volatili (es etere) se hanno p_{vap} bassa sono non volatili (mercurio).

Quando ho due o più fasi di una sostanza che coesistono senza alcuna tendenza a cambiare (in una direzione netta) ho **Equilibrio Fisico**.

Modello per l'equilibrio fisico. Consideriamo un liquido puro in un recipiente chiuso a una data T . Il vapore si forma perché alcune molecole hanno energia sufficiente per lasciare la superficie del liquido (le molecole sulla superficie sono legate meno strettamente). Man mano che la pressione del vapore aumenta, c'è maggiore probabilità che le molecole del vapore colpiscano la superficie del liquido rimanendovi intrappolate e rifacendo parte del liquido.



Dopo un certo periodo di tempo, il numero di molecole che nell'unità di tempo colpiscono la superficie è uguale a quello delle molecole che da questo fuoriescono. Il vapore condensa alla stessa velocità con il quale il liquido evapora

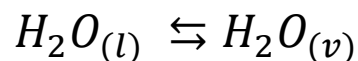
Liquido e vapore sono ora in **Equilibrio dinamico**.

Equilibrio dinamico

Il processo di evaporazione e condensazione continuano ad avvenire, ma alla stessa velocità. Il sistema è in continua azione ma non in evoluzione. All'equilibrio (dinamico) ho che

$$v_{\text{evaporazione}} = v_{\text{condensazione}}$$

l'equilibrio dinamico tra acqua liquida e vapore d'acqua si scrive



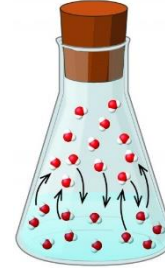
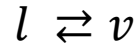
Il simbolo della doppia freccia indica che sono in una condizione di equilibrio dinamico. I reagenti continuano a trasformarsi nei prodotti, ma questi ultimi si trasformano nei reagenti con la stessa velocità.

Quindi posso definire la **pressione di vapore saturo** di un liquido (o di un solido) come la **pressione esercitata dal vapore quando esso si trova in equilibrio dinamico con il suo liquido**.

La volatilità è più elevata quando nel liquido ho forze intermolecolari deboli. Quando ho molecole che hanno legami idrogeni, queste saranno poco volatili. Se confronto alcol etilico (legami idrogeno) e metil etere (Forze di London), questi hanno volatilità molto diversa; il Metil etere è molto più volatile

Descrizione termodinamica dell'equilibrio liquido-vapore

Consideriamo il seguente equilibrio



Dal momento che il sistema è all'equilibrio, posso scrivere:

$$\Delta G_{vap,m} = G_{v,m} - G_{l,m} = 0$$

$G_{l,m}$ e $G_{v,m}$ sono le energie libere della fase liquida e vapore, rispettivamente.

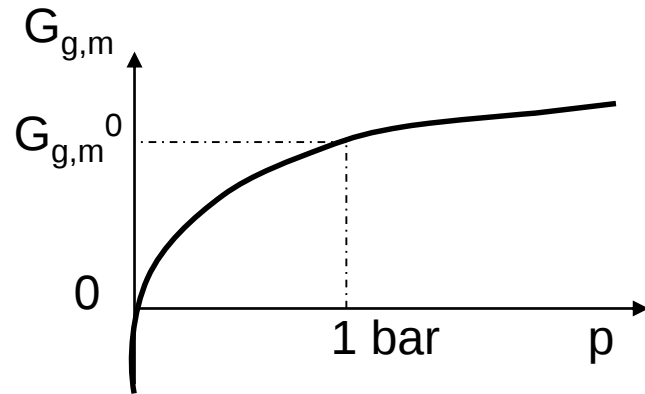
L'energia libera, a temperatura costante, dipende dalla pressione.

In generale, per una sostanza pura

$$G = G(T, p)$$

Potremmo non trovarci nelle condizioni standard (1 bar). Per un le fasi condensate, la dipendenza è molto contenuta, praticamente trascurabile, quindi per la fase liquida $G_{l,m} = G_{l,m}^\circ$. Per le fasi gassose la dipendenza è più importante, l'energia libera varia in maniera marcata dalla pressione.

La dipendenza dell'energia libera di un gas dalla pressione è la seguente



$$G_{g,m} = G_{g,m}^0 + RT \ln(p)$$

In forma completa sarebbe

$$G_{g,m} = G_{g,m}^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

p^0 = pressione standard

Riformuliamo ora l'espressione dell'energia libera di vaporizzazione per un processo che non si trovi nello stato standard.

$$\Delta G_{vap,m} = G_{g,m} - G_{l,m} = G_{g,m}^0 + RT \ln(p) - G_{g,m}^0 = \Delta G_{vap,m}^0 + RT \ln(p)$$

$\Delta G_{vap,m}^0$ è l'energia libera molare standard di vaporizzazione, cioè la variazione di energia libera molare che si registra quando 1 mole di liquido alla pressione di 1 bar muta in 1 mole di vapore (gas) alla pressione di 1 bar.

All'equilibrio:

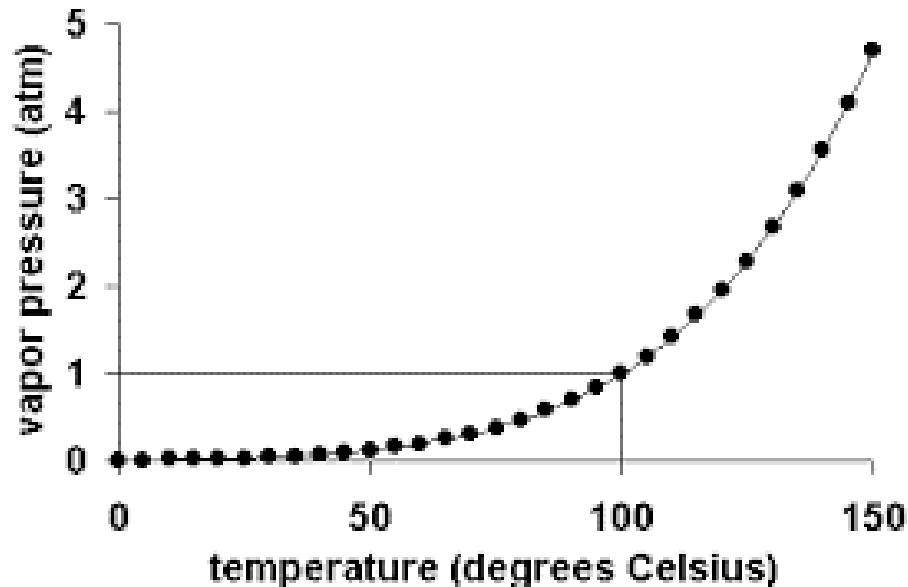
$$\Delta G_{vap,m}^0 = \Delta G_{vap,m}^0 + RT \ln(p) = 0$$

Posso quindi definire la pressione di vapore come:

$$\ln(p) = -\frac{\Delta G_{vap,m}^0}{RT} = -\frac{\Delta H_{vap,m}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{vap,m}^0}{R}$$

$\Delta H_{vap,m}^0$ è l'entalpia molare standard di vaporizzazione e $\Delta S_{vap,m}^0$ è l'entropia molare standard di vaporizzazione. Quest'ultima è circa uguale per tutti, quindi il contributo più grande deriva dal termine entalpico. Se $\Delta H_{vap,m}^0$ è grande, allora pressione di vapore è bassa alla temperatura considerata.

Andamento pressione di vapore - temperatura



Variazione della p_{vap} con la temperatura

La pressione di vapore di un liquido si manifesta con la facilità con la quale le sue molecole possono sfuggire alle forze che le legano insieme. A T più alta, è disponibile maggior energia, quindi la pressione di vapore è più alta.

$\Delta H_{\text{vap},m}^0$ e $\Delta S_{\text{vap},m}^0$ hanno una debole dipendenza dalla temperatura, posso essere considerate costanti. Posso correlare la pressione di vapore a temperature diverse, $p_{\text{vap},1}$ a T_1 e $p_{\text{vap},2}$ a T_2 .

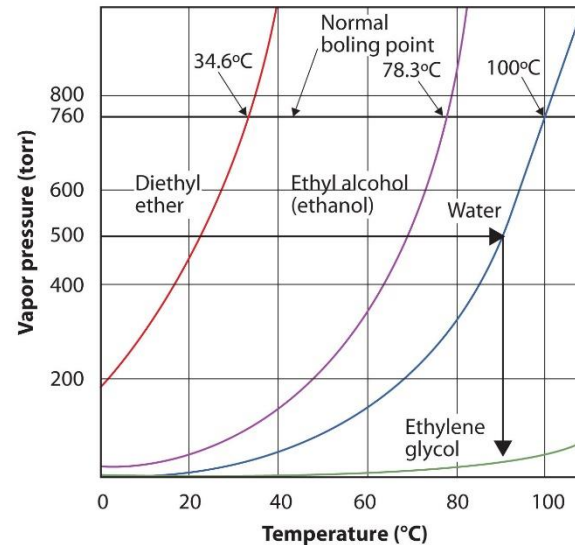
$$\begin{aligned} \ln(p_{\text{vap},2}) - \ln(p_{\text{vap},1}) &= \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap},m}^0}{RT_2} + \frac{\Delta S_{\text{vap},m}^0}{R} \right) - \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap},m}^0}{RT_1} + \frac{\Delta S_{\text{vap},m}^0}{R} \right) \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap},m}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H^{\circ \text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

L'espressione quindi diventa (Clausius-Clapeyron)

$$\ln \left(\frac{p_{\text{vap},2}}{p_{\text{vap},1}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}^0}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La curva dipende dal liquido puro considerato (e quindi dal contributo delle forze intermolecolari)



Ebollizione

Consideriamo un liquido riscaldato in un recipiente esposto all'atmosfera (es acqua riscaldata in una pentola). A mano a mano che il vapore si forma questo si disperde nell'ambiente e quindi non si raggiungerà mai l'equilibrio dinamico.

Quando la tensione di vapore raggiunge la pressione atmosferica, ci accorgiamo che l'evaporazione coinvolge tutto il liquido e non solo la superficie. Per l'acqua questo avviene a 100°C se la pressione esterna è 1 atm.

Questa rapida vaporizzazione che ha luogo sull'intera massa liquida si chiama **ebollizione**. La temperatura di ebollizione è la T a cui la pressione di vapore eguaglia la pressione atmosferica.

Maggiore è la pressione esterna, maggiore è la T di ebollizione. Minore è la pressione esterna, minore è la T di ebollizione.

Se la temperatura di ebollizione è elevata, allora ho forze di interazione intermolecolare intense (es legami idrogeno). Servono temperature elevate per vincere queste forze e raggiungere la pressione atmosferica (pressione esterna).

Congelamento e fusione

I liquidi solidificano perché le loro molecole hanno energia tanto bassa da non riuscire più a scappare. Nel solido ho situazione di ordine, le molecole non si muovono (non traslano, hanno solo moti vibrazionali). Le variazioni della pressione hanno scarso effetto sulla temperatura di congelamento o temperatura di fusione. Per la maggior parte dei liquidi, pressioni molto elevate aumentano la temperatura di fusione.

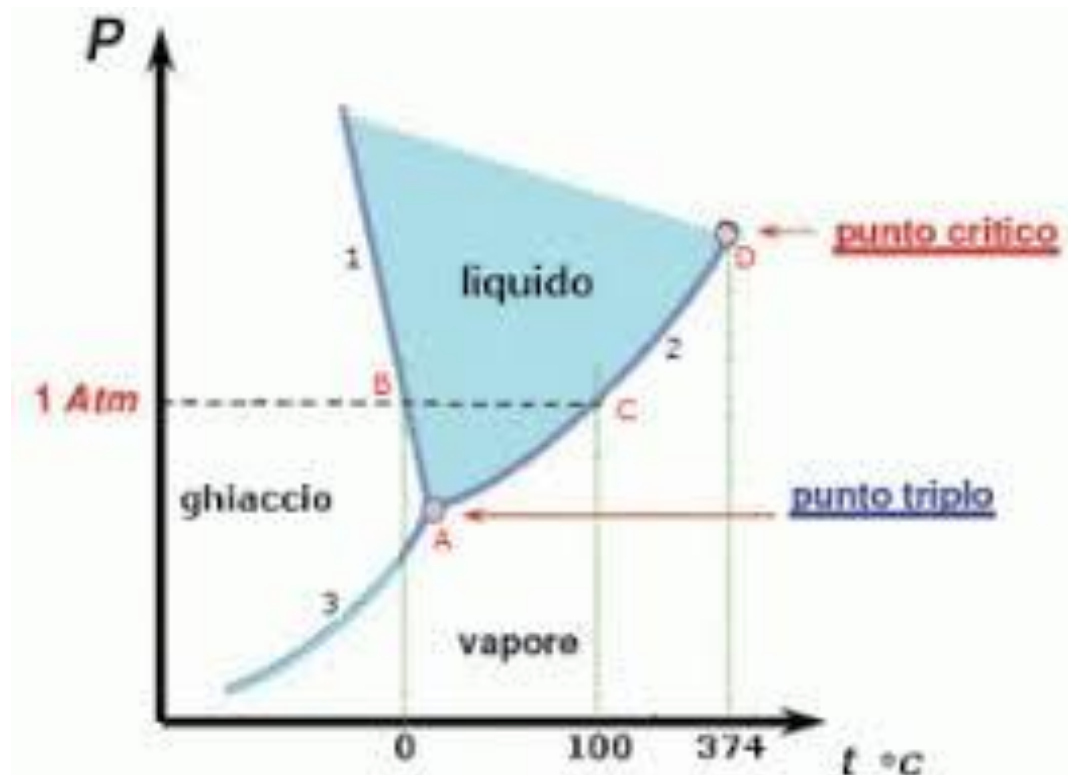
Maggiore è la pressione, maggiore sarà l'addensarsi delle molecole e quindi serve più energia termica affinché si separino. A pressioni molto elevate posso avere un solido anche a temperature molto elevate (ferro nel nocciolo della Terra è un solido per via dell'enorme pressione).

Questo comportamento non si riscontra nell'acqua. In questo caso il solido ha densità minore del liquido. Un aumento di pressione fa diminuire la T di fusione

I diagrammi di stato

I parametri di stato (p e T) determinano lo stato di aggregazione di una sostanza. Come risponde un composto alla variazione delle variabili di stato?

I diagrammi di stato sono una mappa che riporta quale delle fasi è la più stabile in funzione di pressione e temperatura. Quando questi diagrammi riguardano solo un componente, si parla di **diagrammi di stato a un componente** (o diagrammi di stato di una sostanza pura). Data una coppia di valori p e T , posso dire quale stato di aggregazione è più stabile.



Le curve limite tra una regione e l'altra del diagramma di stato si chiamano **confini di fase** o **curve limite**. In qualunque punto di tali curve ho un equilibrio dinamico tra due fasi contigue. Se per l'acqua trovo che il punto a 80°C e 0.47 atm si trova sulla curva limite liquido-vapore, allora in quel punto ho un equilibrio dinamico, la pressione di vapore dell'acqua è 0.47 atm.

La curva limite solido-liquido mi mostra l'andamento con la pressione del punto di fusione. La pendenza della curva è molto elevata.

Nel diagramma di stato dell'acqua, si vede che la pendenza della curva limite solido-liquido è molto elevata e negativa. Questo perché la densità del solido è minore di quella del liquido. Una compressione isoterma del solido porta alla formazione della fase liquida. Questo andamento si inverte per pressioni molto elevate (altri tipi di fase solida per l'acqua).

Nel diagramma di stato dell'acqua c'è un punto particolare, il **punto triplo**. Questo è il punto in cui si intersecano tre curve limite. Per l'acqua si trova a $T = 0.01^{\circ}\text{C}$ e a $p = 4.6$ torr. Al punto triplo ghiaccio, liquido e vapore coesistono in equilibrio dinamico. La posizione del punto triplo dipende dalla sostanza e ne è una proprietà caratteristica che non può essere modificata. Ogni volta che ho un equilibrio dinamico tra tre fasi ho un punto triplo. Una sostanza può averne anche più di uno (S_8 ne ha 3).

Per l'acqua il punto triplo si ha a 273.16K , è il modo più efficiente di definire lo zero assoluto in gradi kelvin dicendo che dista dal punto triplo di 273.16K .

Regola delle fasi

Non posso avere in equilibrio dinamico più di 3 fasi contemporaneamente. Questo è stato dimostrato da Gibbs che ha introdotto la regola delle fasi.

La regola delle fasi è la seguente

$$f = c - p + 2$$

f sono i gradi di libertà del sistema. c è il numero di componenti, p è il numero delle fasi all'equilibrio. I gradi di libertà sono il numero di variabili intensive (p e T) che posso mutare in maniera indipendente senza perturbare il numero delle fasi in equilibrio.

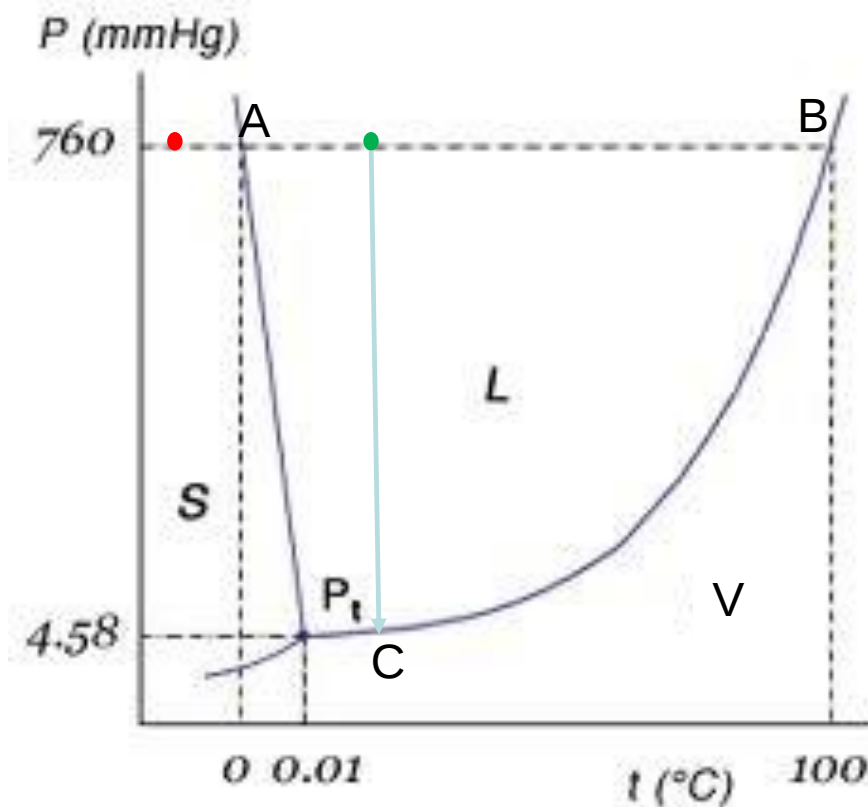
Con 1 sostanza, e 1 sola fase ($p=1$), $f = 2$, allora io posso modificare sia p che T in maniera indipendente

Con $p = 2$, $f = 1$, quindi posso modificare o la pressione o la temperatura. Se modifico la p , per mantenere il numero di fasi inalterato devo modificare la T in maniera opportuna e non in maniera indipendente.

Se $p = 3$, $f = 0$. La condizione è invariante. Per rimanere all'equilibrio non posso modificare né la pressione né la temperatura. L'esistenza contemporanea di tre fasi all'equilibrio mi definisce un punto!

Esempio di lettura di un diagramma di fase (H_2O)

Consideriamo un riscaldamento a isobaro ($p = 1 \text{ atm}$). Partiamo da una temperatura di -10°C (punto rosso)



Punto A. Equilibrio solido-liquido, si realizza in queste condizioni a 0°C .

Punto B. Equilibrio liquido-vapore, si realizza in queste condizioni a 100°C .

Punto verde. Supponiamo di trovarci a 25°C . Come trovo la pressione di vapore a quella temperatura? Traccio una linea verticale fino ad incontrare la frontiera liquido-vapore

Diagramma di fase per lo zolfo (S) in funzione della temperatura (T) e della pressione. Le regioni sono colorate: $S \alpha$ rombico (arancione scuro), $S \beta$ monoclinico (arancione chiaro), S liquido (giallo), e S vapore (giallo molto chiaro). Le linee di confine mostrano le transizioni di fase. La temperatura è indicata in gradi Celsius ($^{\circ}C$) con valori da 100 a 150.

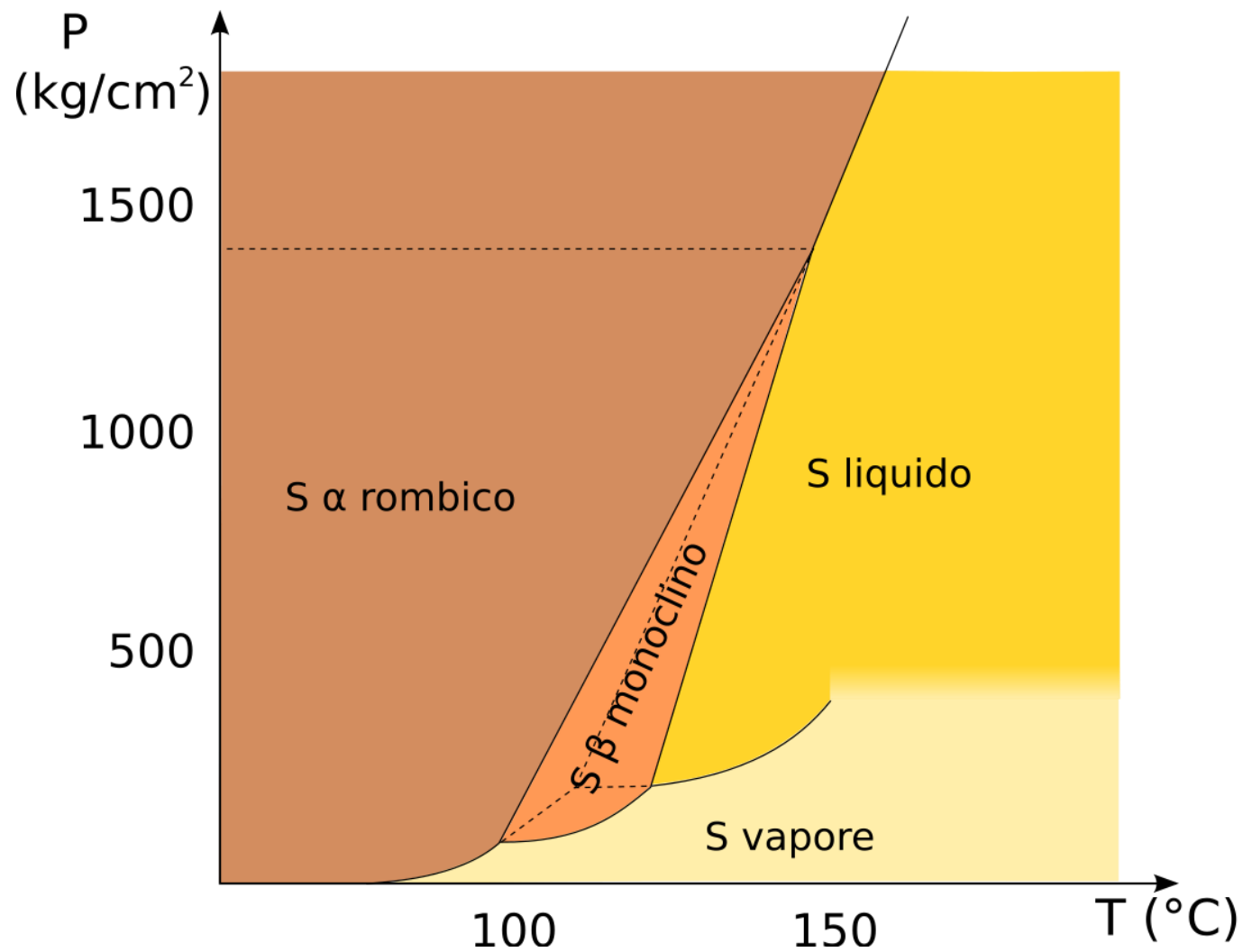
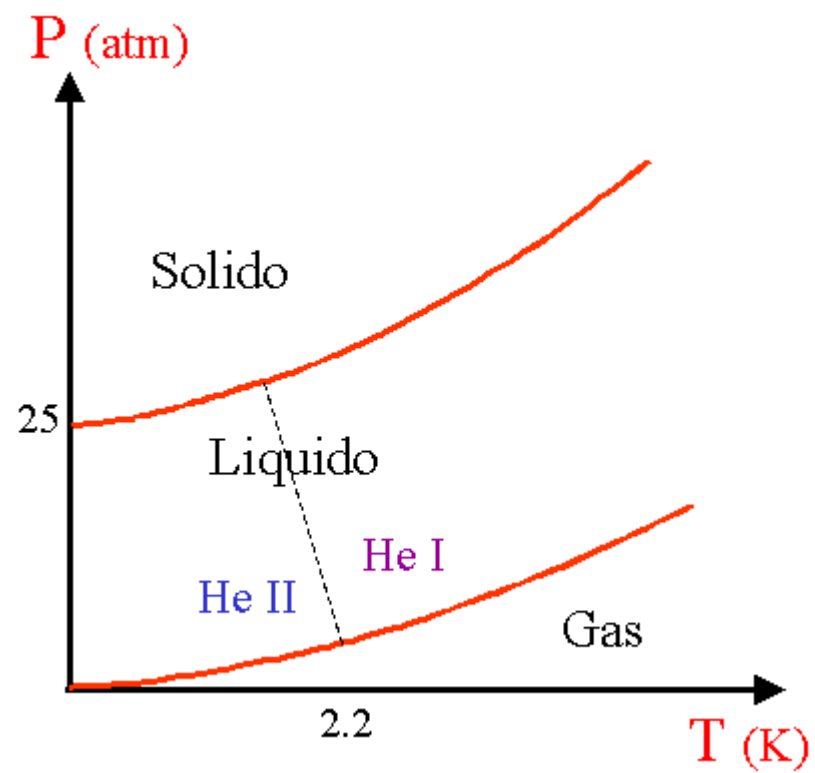


Diagramma di stato dell'Elio



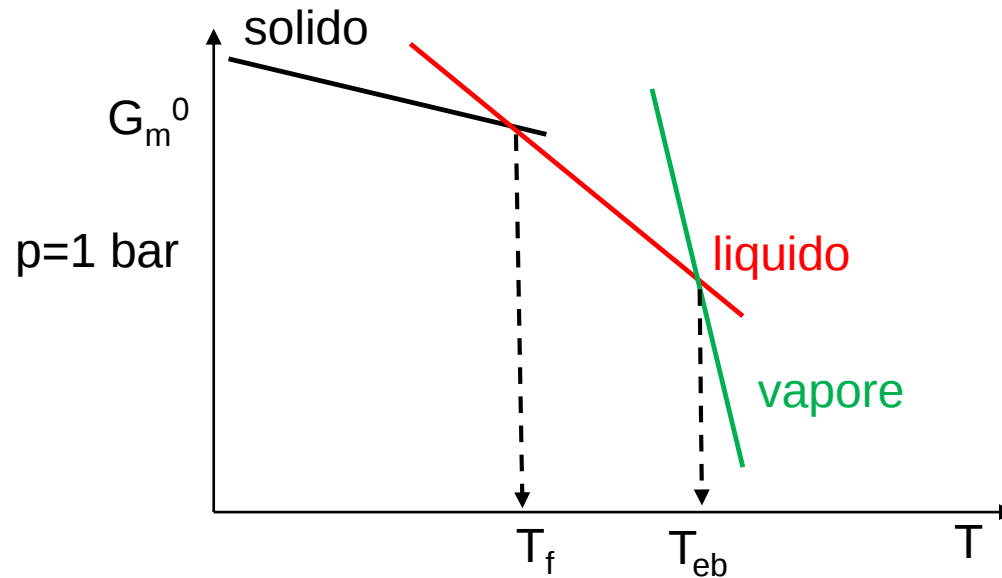
Proprietà critiche

Posso, all'interno dei diagrammi di stato, definire le **condizioni critiche**: pressione (p_c) e temperatura critica (T_c). Sono le condizioni oltre le quali un gas non può più essere liquefatto. Queste definiscono il **punto critico**. Es. ossigeno ha una T_c di -118. Quindi a T ambiente non sarà mai un liquido, qualunque sia la p .

Differenza: vapore è una forma di materia che posso liquefare per effetto dell'aumento di pressione, gas invece si riferisce alla forma che non può essere liquefatta per solo effetto della pressione (oltre il punto critico).

Fluido supercritico. Sostanza che si trova al di sopra delle condizioni critiche. Ha proprietà molto particolari. Ha densità di un liquido ma viscosità di un gas, ha proprietà particolari come solvente. Es CO_2 diventa un buon solvente per diverse molecole organiche, si usa per decaffeinare il caffè, per estrarre principi attivi dalle piante. Gli idrocarburi in condizioni supercritiche sono buoni solventi del carbone (estrazione del petrolio dalle bituminose e scisti).

Perché a 25°C e 1 bar l'acqua si trova nella fase liquida? Perché la fase liquida è più stabile in queste condizioni. Vediamo la dipendenza di G_m^0 delle varie fasi dalla T.



La G_m^0 delle varie fasi ha andamento diverso con T . La pendenza dipende da $-S$, quindi è più marcata nel caso di un gas

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Solubilità

Quando prendo un soluto e lo sciolgo in un solvente ottengo una soluzione, cioè una miscela omogenea di due o più componenti. Il soluto influisce sulle proprietà chimico-fisiche della soluzione. Es: sale in acqua altera la T di fusione.

Grandezze per definire la quantità (concentrazione) di un soluto in una soluzione (M, m, %m/V..)

Molarità $M = \frac{n}{V_{soluzione}}$ Definita come moli per litro di soluzione $[M] = \frac{mol}{L}$

Molalità $m = \frac{n}{Kg_{solvente}}$ Definita come moli per kilogrammo di solvente $[m] = \frac{mol}{Kg}$

% (m/m) $\% (m/m) = \frac{m_{soluto} (g)}{100 g_{soluzione}}$ Definita come massa di soluto (g) per 100 g di soluzione

% (m/V) $\% (m/V) = \frac{m_{soluto} (g)}{100 mL_{soluzione}}$ Definita come massa di soluto (g) per 100 mL di soluzione

Processo di dissoluzione

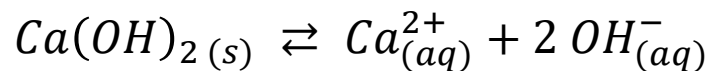
Se prendo una sostanza come il glucosio e la metto in acqua, ho competizione tra le energie di interazione tra le molecole di zucchero nel solido e quelle tra il glucosio e le molecole d'acqua. Quando hanno il sopravvento le forze di interazione con le molecole d'acqua, allora le molecole di glucosio si staccano dal cristallo e si circondano dall'acqua. Stessa cosa per un solido ionico. Se ho cristalli piccoli o se mescolo semplicemente rendo più veloce il processo (è un processo superficiale). In questo processo le molecole d'acqua perdono entropia. Ecco perché si raggiunge una solubilità massima.

Solubilità: il simile scioglie il simile. Molecole apolari si sciolgono in solventi apolari.

Soluzione satura: aggiungo solvente in una soluzione fino a quando una parte del soluto aggiunto non precipita sul fondo della provetta. La soluzione è satura quando il solvente ha disciolto tutto il soluto e una parte di questo rimane indisciolta.

Solubilità molare, s: coincide con la concentrazione molare della soluzione satura

In questi sistemi ho equilibrio dinamico. Il soluto si scioglie alla stessa velocità con cui riprecipita. Nella soluzione satura il soluto disciolto e quello indisciolto partecipano ad un equilibrio dinamico. Questo concetto si esprime con la doppia freccia



Legge di Henry

Correlazione tra pressione e la solubilità del gas. Nei liquidi, oltre che solidi, si sciolgono i gas. Es nell'acqua si scioglie l'ossigeno (per i pesci). Se metto un gas a contatto con un liquido, le molecole di gas urtano sulla superficie del liquido e ne vengono intrappolate. Posso immaginare che la quantità di gas disciolto aumenti con l'aumento della pressione del gas stesso. Se ho una miscela, aumenta con la pressione parziale.

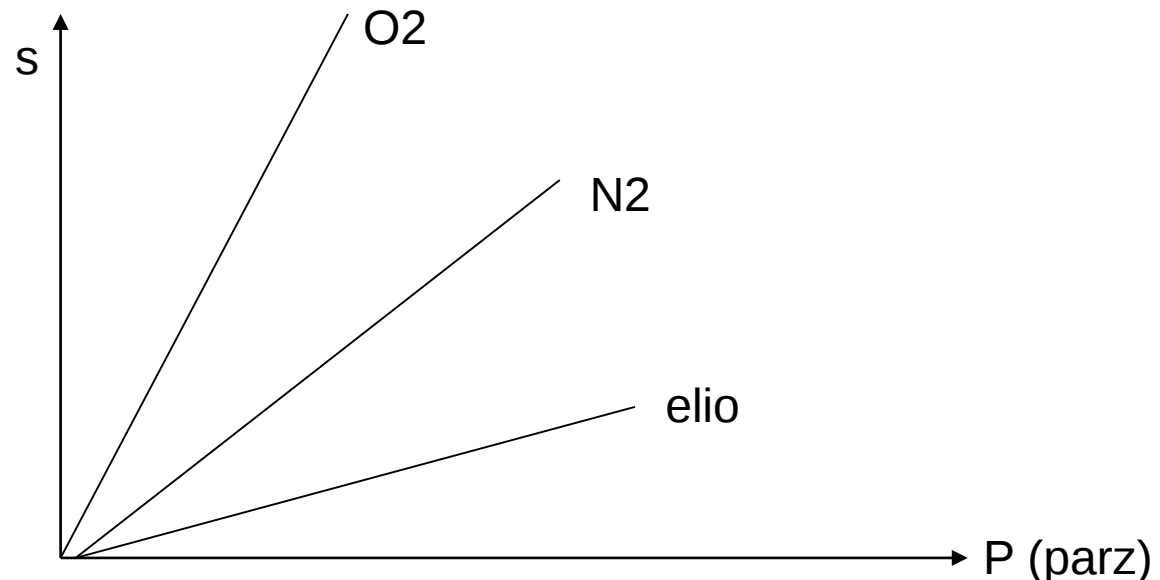
Legge di Henry:

C'è una proporzionalità diretta tra la solubilità di un gas e la sua pressione parziale

$$s = K_H p$$

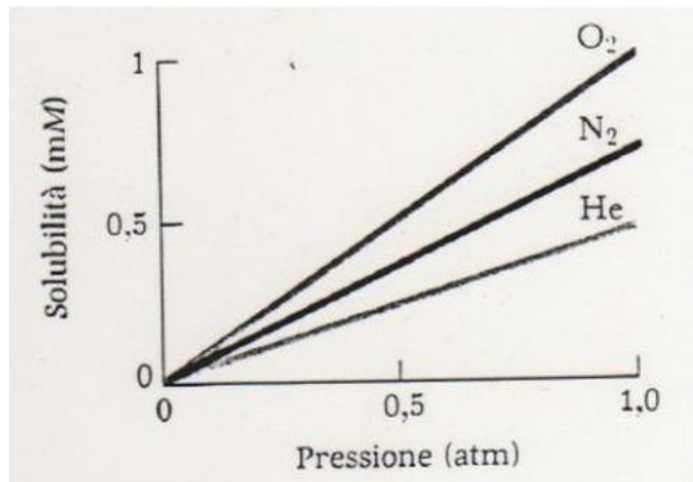
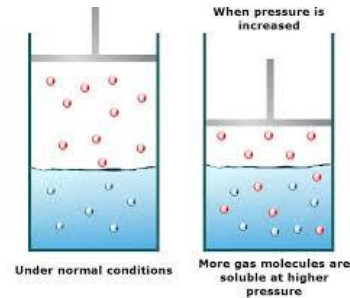
K_H = costante di Henry, dipende dalla natura del gas, del solvente e dalla T.

Graficamente



Solubilità di gas in liquidi. Legge di Henry

Nei liquidi si sciolgono i gas. Es nell'acqua si scioglie l'ossigeno. Se metto un gas a contatto con un liquido, le molecole di gas urtano sulla superficie del liquido e ne vengono intrappolate. Posso immaginare che la quantità di gas disciolto aumenti con l'aumento della pressione del gas stesso. Se ho una miscela, aumenta con la pressione parziale.



Legge di Henry

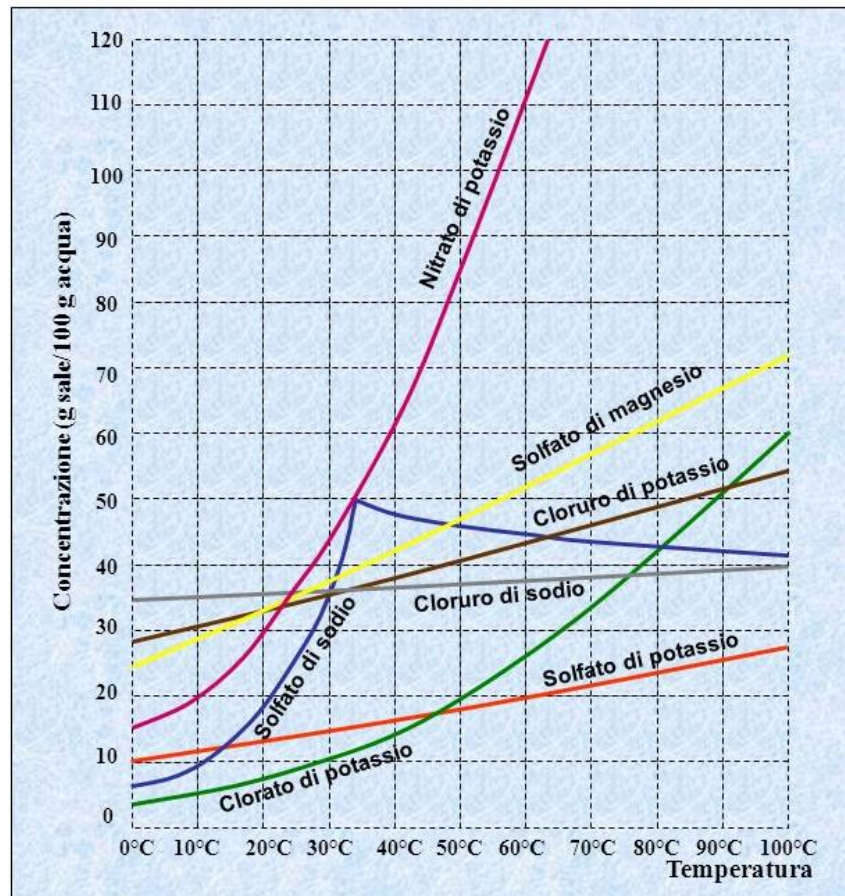
C'è una proporzionalità diretta tra la solubilità di un gas e la sua pressione parziale. La costante di proporzionalità dipende dal tipo di gas.

$$s = K_H p$$

Quando un sub si immerge, il corpo è sottoposto a notevoli pressioni. Questo aumenta la solubilità dell'azoto (dell'aria della bombola) nel sangue. Se riemerge subito, c'è sbalzo di pressione e la solubilità del gas diminuisce generando delle bollicine nelle vene (embolia, rottura di capillari). Si preferisce usare, nelle bombole, miscele di ossigeno e elio, che ha una K_H minore dell'azoto.

Temperatura e solubilità

Nel caso dei gas, un aumento della temperatura diminuisce la loro solubilità in un liquido. Le bolle dell'acqua si formano perché l'aria disciolta a T bassa che tende a fuggire via a T alta. Per quanto riguarda solidi ionici e molecolari, questi sono più solubili a T più alta. Tuttavia questa non è una regola assoluta, alcuni Sali (Li_2SO_4) sono più solubili a freddo che a caldo. Poi ci sono anche comportamenti misti (Na_2SO_4).



Entalpia di dissoluzione.

È la variazione di entalpia riferita a una mole di sostanza che si scioglie nel solvente (definizione valida al limite che non ci siano interazioni tra gli ioni).

Nel caso di NaCl che si scioglie in acqua, ho una entalpia di dissoluzione positiva $+3\text{kJmol}^{-1}$. Quindi ho un processo che assorbe energia.

Per capire se il processo di dissoluzione è spontaneo, devo analizzare il ΔG , cioè devo analizzare l'entropia della dissoluzione. So che $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

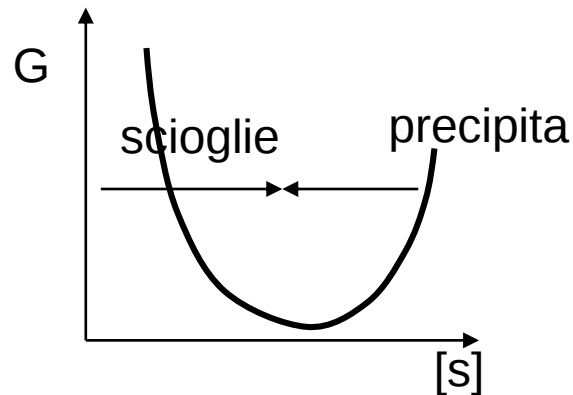
Se una sostanza si scioglie a partire dal suo sale (molto ordinato) ho sicuramente un aumento di entropia, quindi questo è un contributo negativo al ΔG .

Ma la dissoluzione comporta che si stabiliscano delle interazioni tra le molecole del soluto e quelle della soluzione. Il soluto ordina la soluzione.

Se ho un processo che comporta una dissoluzione altamente endotermica, è probabile che questa molecola non si sciolga. Questo perché l'entropia dell'ambiente diminuisce molto, allora dovrei avere un aumento enorme dell'entropia del sistema per avere un aumento complessivo dell'entropia dell'universo (sistema + ambiente).

Quindi la dissoluzione dipende fortemente dall'entalpia di idratazione.

Maggiore è la quantità di soluto, minore è la quantità di solvente disponibile per l'idratazione e quindi minore è il guadagno entropico. Quindi la ΔG , e quindi la solubilità, dipenderà dalla quantità di soluto.

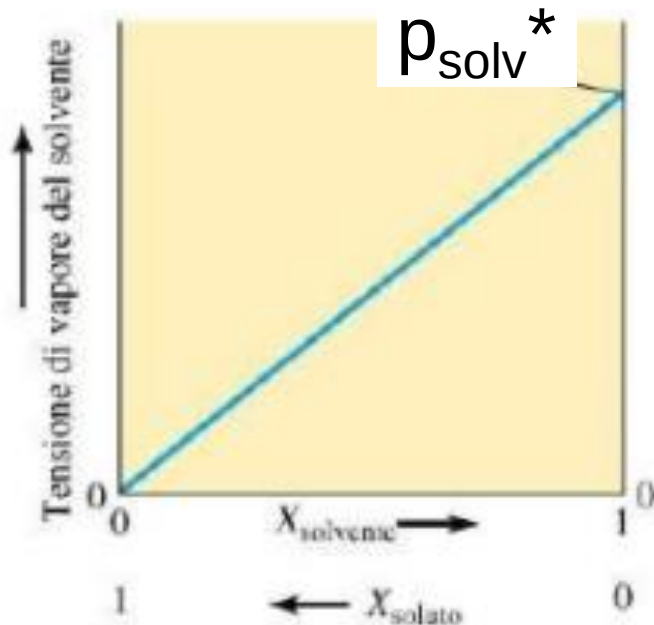


Soluzioni di soluti (non volatili) in solventi. Proprietà colligative

La presenza di soluti influisce sulle proprietà fisiche dei solventi. Le proprietà che dipendono dal numero di particelle di soluto in soluzione ma non dalla natura chimica del soluto si chiamano **proprietà colligative**. Consideriamo soluti non volatili. Per descrivere le proprietà colligative partiamo dall'abbassamento della pressione di vapore.

Abbassamento della pressione di vapore

Considero un solvente volatile a cui aggiungo un soluto non volatile. La pressione di vapore del solvente è proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione.



Legge di Raoult
$$p_{solv} = X_{solv} \cdot p_{solv}^*$$

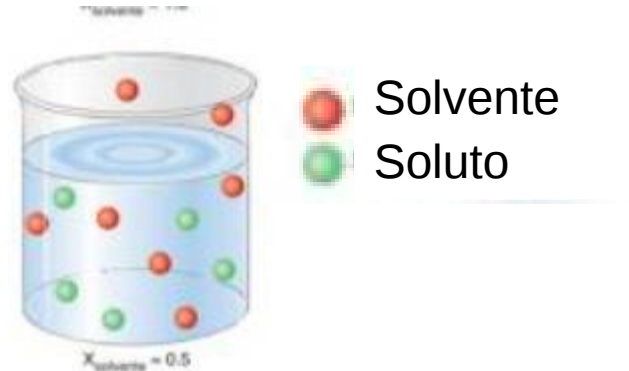
p_{solv}^* = tensione di vapore del solvente puro alla T considerata;

p_{solv} = tensione di vapore del solvente in equilibrio con la soluzione;

X_{solv} = frazione molare del solvente

Soluzione ideale: soluzione che segue la legge di Raoult per ogni composizione. Si realizza quando le interazioni solvente-molecola sono uguali a quelle solvente-solvente e molecola-molecola. Allora l'entalpia di dissoluzione è nulla. Inoltre la variazione di volume dovuta al mescolamento è 0 (esempio benzene toluene). In questo caso, il mescolamento è solo una questione entropica.

In generale, però, ho deviazioni dalla legge di Raoult (soluzioni reali).



Descriviamo la soluzione dal punto di vista termodinamico. Consideriamo l'equilibrio tra il vapore (dove c'è solo il solvente) e la soluzione. Se sono all'equilibrio, la G è costante ovunque, quindi $\Delta G_m = 0$

$$\Delta G_m = G_{vap,m} - G_{soluz,m} = 0$$

$$G_{soluz,m} = G_{vap,m} = G_{vap,m}^0 + RT \ln(p_{solv})$$

Dove p_{solv} è la pressione di vapore del solvente in equilibrio con la soluzione

Applico la legge di Raoult $p_{solv} = X_{solv} \cdot p_{solv}^*$

$$G_{soluz,m} = G_{vap,m}^0 + RT \ln(X_{solv} \cdot p_{solv}^*) = G_{vap,m}^0 + RT \ln(p_{solv}^*) + RT \ln(X_{solv})$$

$G_{vap,m}^0 + RT \ln(p_{solv}^*)$ rappresenta l'energia libera molare del solvente puro alla pressione di vapore determinata dalla temperatura. Lo indico come

$$G_{vap,m}^0 + RT \ln(p_{solv}^*) = G_{solv,m}^*$$

Otengo quindi

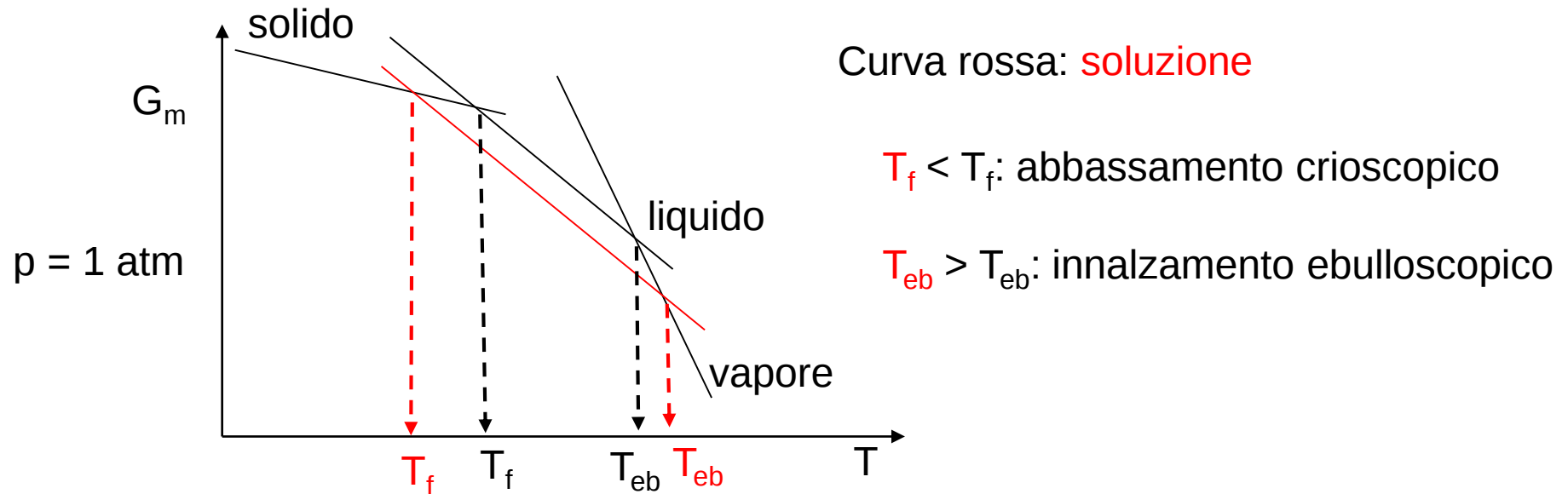
$$G_{solv,m} = G_{solv,m}^* + RT \ln(X_{solv})$$

Dal momento che in una soluzione $X_{solv} < 1$

$$G_{solv,m} < G_{solv,m}^*$$

L'aggiunta del soluto abbassa l'energia libera della soluzione rispetto al solvente puro.

Questo ha un effetto sulla curva dell'energia libera per le fasi contro la temperatura



Questa è l'origine dell'abbassamento crioscopico e dell'innalzamento ebullioscopico, con il secondo che è meno marcato del primo (dipende dalla pendenza delle curve). Nel solido l'energia libera non varia perché il soluto non si scioglie (soluzione omogenea) nel solido (RETICOLO CRISTALLINO).

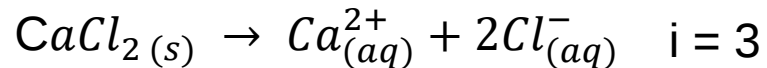
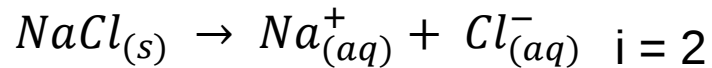
Abbassamento crioscopico

$$\Delta T = K_{cr} \cdot m \cdot i$$

Tecnica: crioscopia

m è la concentrazione molale della soluzione. K_{cr} è la costante crioscopica, dipende dal solvente e deve essere determinata sperimentalmente.

i è il coefficiente di Van't Hoff. In una soluzione molto diluita è uguale al numero di specie indipendenti che ho in soluzione quando ho una dissociazione di un sale. Ogni unità, es ione, contribuisce alle proprietà colligative che dipendono dal numero e non dal tipo. Se ho sale questo si dissocia e mi varia il numero di ioni in specie in soluzione.



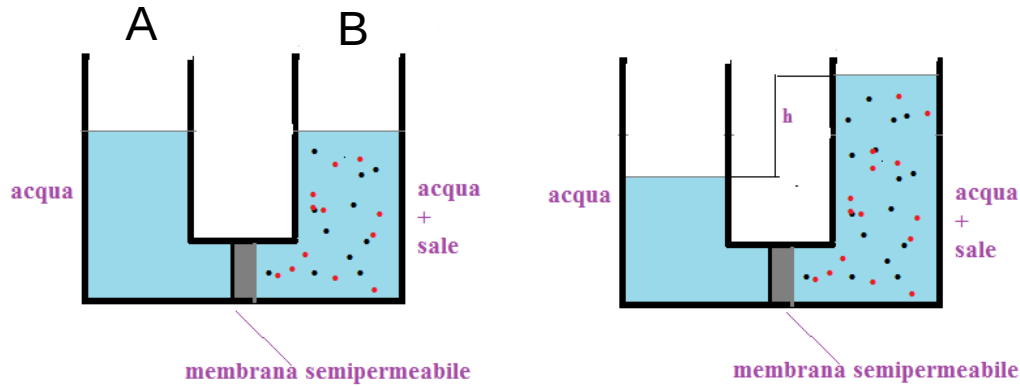
Se il soluto non è un sale (es. glucosio), non si dissocia ($i = 1$)

Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m \cdot i \quad \text{Tecnica: ebullioscopia}$$

K_{eb} è la costante ebullioscopica

Pressione osmotica



Membrana semipermeabile:
permeabile solo al solvente

$T = \text{cost}$

Il sistema raggiunge l'equilibrio spostando solvente dallo scompartimento dove è puro a quello dove c'è il sale. Il livello della soluzione si alza e questo innalzamento è la pressione osmotica, cioè l'extrapressione che devo applicare per impedire il passaggio netto di solvente da uno scompartimento all'altro. L'equilibrio è dinamico, c'è sempre il passaggio di solvente attraverso la membrana, ma non c'è un flusso netto all'equilibrio.

Perché il sistema non è all'equilibrio all'inizio? Non per ché la concentrazione di soluto è diversa! Ma perché è diversa l'energia libera nei due scompartimenti:

Scompartimento A $G_{solv,m}^*$

Scompartimento B $G_{solv,m}$

$$G_{solv,m} < G_{solv,m}^*$$

L'energia libera nello scompartimento che contiene la soluzione è minore. Per equilibrarla a T costante, il sistema può variare la pressione

$$G = G(p)$$

Il flusso netto di solvente dallo scompartimento dove c'è solvente puro (o una soluzione con minor concentrazione di sali) fa variare l'energia libera finché si raggiunge l'equilibrio. L'aumento della colonna di solvente determina una pressione idrostatica che chiamo pressione osmotica, π

$$\pi = \frac{p}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{m \cdot g \cdot h}{A \cdot h} = \frac{m \cdot g \cdot h}{V} = \rho \cdot g \cdot h$$

Equazione di Van't Hoff per la pressione osmotica

$$\pi = [Soluto] \cdot R \cdot T \cdot i$$

[Soluto] è la concentrazione molare del soluto

R = costante universale dei gas

T = temperatura (K)

i: coefficiente di van't Hoff

La pressione osmotica è estremamente importante per i sistema biologici:

Soluzione ipertonica: pressione osmotica troppo elevata. Solvente (acqua) esce dalla cellula che raggrinzisce (morte)

Soluzione ipotonica: pressione osmotica troppo bassa. Solvente (acqua) entra nella cellula che si gonfia e esplode (morte).

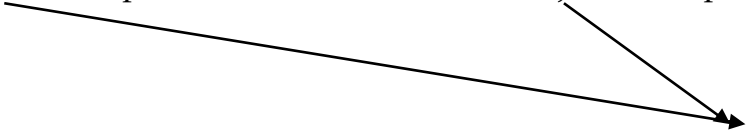
Soluzione isotonica: stessa pressione osmotica della cellula

Ma la pressione osmotica ci permette di avere anche una spiegazione sul perché accumuliamo glucosio (energia) sotto forma di glicogeno spendendo energia (e spendendone altra per mobilitare il glicogeno) e sul perché accumuliamo grassi (energia) sotto forma di trigliceridi che sono molto poco solubili in acqua.

Miscele liquide binarie

Consideriamo un sistema composto da una miscela binaria di due liquidi volatili A e B. Supponiamo di avere una soluzione ideale. Ciascun componente avrà, nella fase vapore in equilibrio, la sua propria pressione di vapore

$$p_A = X_{A,l} * P_{A,puro} \quad p_B = X_{B,l} * P_{B,puro}$$



Frazioni molari dei due componenti nella fase liquida. Le $P_{A,puro}$ e $P_{B,puro}$ sono le pressioni di vapore dei due liquidi puri

Secondo la legge di Dalton, la pressione di vapore è data dalla somma delle pressioni parziali