

## Potenziale chimico – gas ideale puro

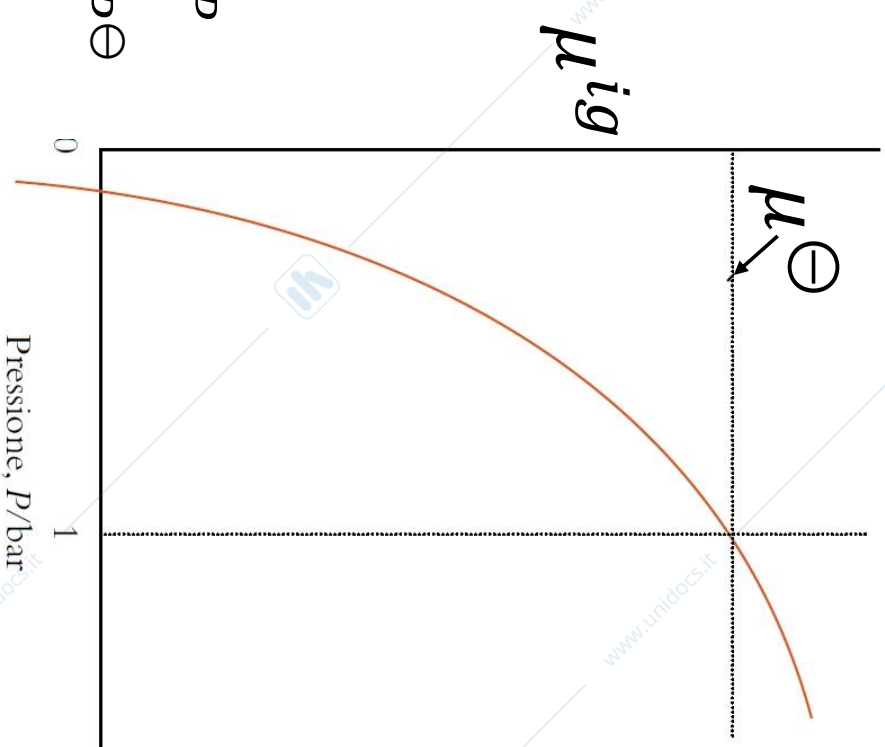
Prendendo come riferimento il gas nel suo stato standard a  $P^\ominus = 1 \text{ bar}$  e stessa temperatura del sistema

il potenziale chimico di un gas ideale è

$$\mu^{ig} = \mu^\ominus + RT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

$\mu^{ig}$ : potenziale chimico del gas ideale puro a  $T$  e  $P$

$\mu^\ominus$ : potenziale chimico del gas ideale puro a  $T$  e  $P^\ominus$



## Potenziale chimico – miscele gas ideali

In una miscela di gas, al posto della pressione compare la pressione parziale. il potenziale chimico del componente  $i$  è

$$\mu_i^{ig} = \mu_i^\ominus + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^\ominus} \right) = \mu_i^\ominus + RT \ln \left( \frac{y_i P}{P^\ominus} \right)$$

$\mu_i^{ig}$  : potenziale chimico del **gas ideale** **i nella miscela** a  $T$  e  $P$

$\mu_i^\ominus$  : potenziale chimico del **gas ideale** **i puro** a  $T$  e  $P^\ominus$

$y_i$ : frazione molare del componente  $i$

## Potenziale chimico miscela liquida ideale

Nel caso miscela di liquidi può essere conveniente cambiare lo stato di riferimento, passando da un gas ideale a quello di un liquido puro alla pressione e temperatura del sistema.

Se indichiamo con  $\mu_i^*$  il potenziale chimico del componente  $i$  puro.

Soluzione ideale:  $\mu_i^{id} = \mu_i^* + RT \ln(x_i)$

 effetto entropico della  $x_i$   
 $\tilde{S}_i^{id} = \tilde{S}_i^* - R \ln x_i$

Il termine  $RT \ln(x_i)$  rappresenta la diminuzione di potenziale chimico dovuta all'aumento di entropia nel caso di miscelazione ideale.

## Molarità e molalità

Molarità: moli di soluto per **litro di soluzione**

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

$c_A$ : molarità, concentrazione molare in mol L<sup>-1</sup>

$n_A$ : numero di moli di soluto, mol

$V$ : volume di soluzione, L

**Il volume di soluzione dipende dalle moli di A presenti e dalla temperatura.**

**La concentrazione molare dipende dalla temperatura.**

**Molalità:** moli di soluto per **kilogrammo solvente**.

$$b_A = \frac{n_A}{m_{B,kg}}$$

$b_A$ : molalità del componente A, mol kg<sup>-1</sup>

$n_A$ : numero di moli di soluto, mol

$m_{B,kg}$ : massa di solvente B in kg

I kilogrammi di solvente **non dipendono dalla temperatura e non dipendono dalle moli di soluto**.

La molalità **non dipende dalla temperatura**.

La molalità è adatta per esprimere leggi che consentono di calcolare una variazione di temperatura (innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico).

$$m_{B,kg} = n_B M_{B,kg \text{ mol}^{-1}} = n_B M_{B,g \text{ mol}^{-1}} \times 10^{-3} \quad n_B = n - n_A \quad x_A = \frac{n_A}{n}$$

$$b_A = \frac{n_A}{m_{B,kg}} = \frac{n_A}{n_B M_{B,g \text{ mol}^{-1}} \times 10^{-3}} = \frac{1000 n_A}{(n - n_A) M_{B,g \text{ mol}^{-1}}} = \frac{1000 n_A/n}{(1 - n_A/n) M_{B,g \text{ mol}^{-1}}}$$

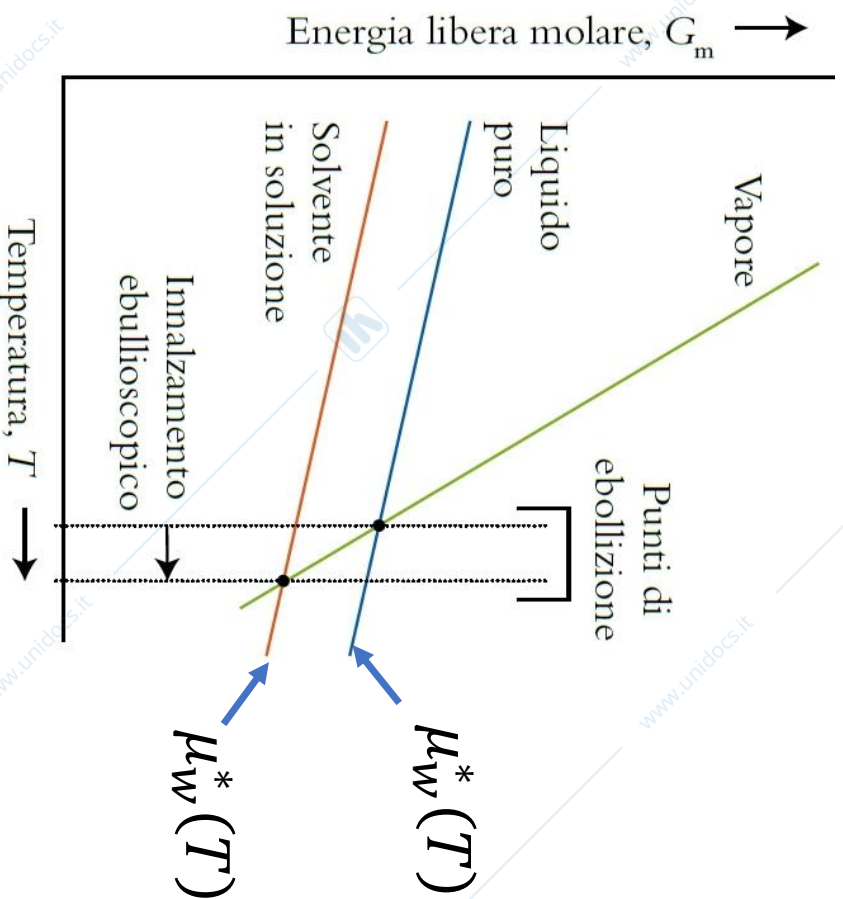
$$b_A = \frac{1000}{M_{B,g \text{ mol}^{-1}}} \left( \frac{x_A}{1 - x_A} \right)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{n_B + n_A} = \frac{n_A/m_{B,kg}}{n_B/m_{B,kg} + n_A/m_{B,kg}} = \frac{b_A}{n_B/(n_B M_{B,g \text{ mol}^{-1}} \times 10^{-3}) + b_A}$$

$$x_A = \frac{b_A}{1000/M_{B,g \text{ mol}^{-1}} + b_A}$$

## Innalzamento ebullioscopico

La presenza di un soluto nella fase liquida aumenta l'entropia del solvente e come conseguenza diminuisce il potenziale chimico. Il punto di ebollizione si innalza (innalzamento ebullioscopico).



$$\Delta T_{eb} = K_{eb} b_A$$

$\Delta T_{eb}$ : innalzamento ebullioscopico

$b_A$ : molalità del soluto

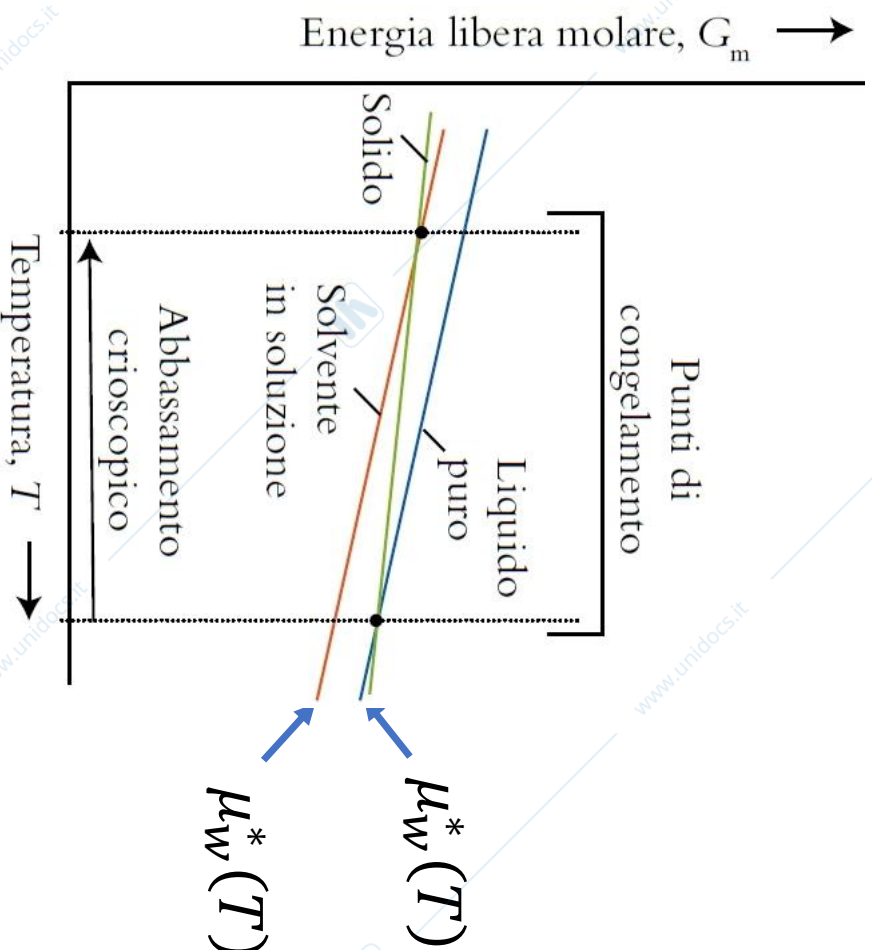
$K_{eb}$ : costante ebullioscopica

$$\mu_w^*(T) + RT \ln x_w$$

$< 0$

## Abbassamento crioscopico

La presenza di un soluto nella fase liquida aumenta l'entropia del solvente e come conseguenza diminuisce il potenziale chimico. Il punto di congelamento si abbassa (abbassamento crioscopico).



$$\Delta T_{cr} = K_{cr} b_A$$

$\Delta T_{cr}$ : *abbassamento crioscopico*

$b_A$ : *molalità del soluto*

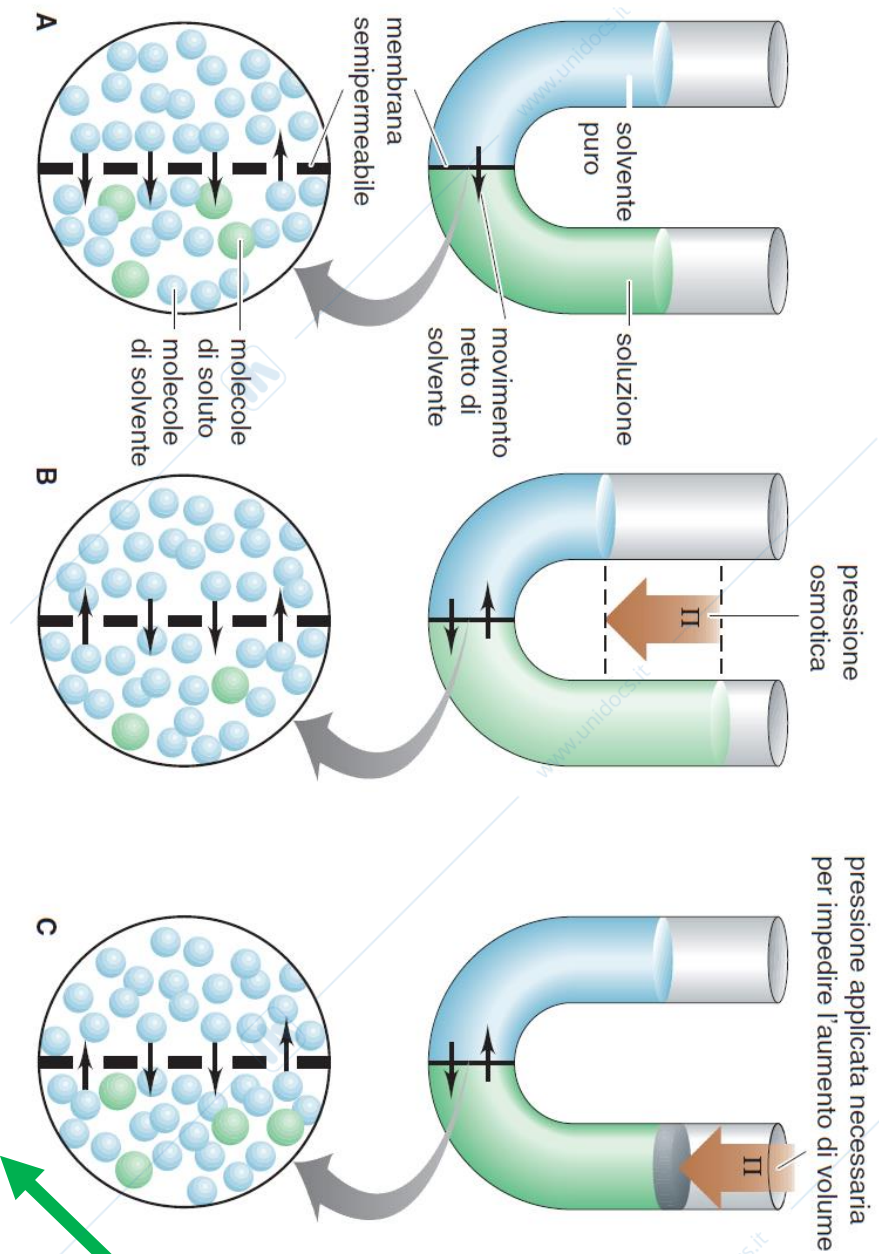
$K_{cr}$ : *costante crioscopica*

$$\mu_w^*(T) + RT \ln x_w$$

$< 0$

# Osmosi

L'**osmosi** è il **flusso di solvente** attraverso una membrana semipermeabile da una soluzione meno concentrata a una più concentrata di soluto.

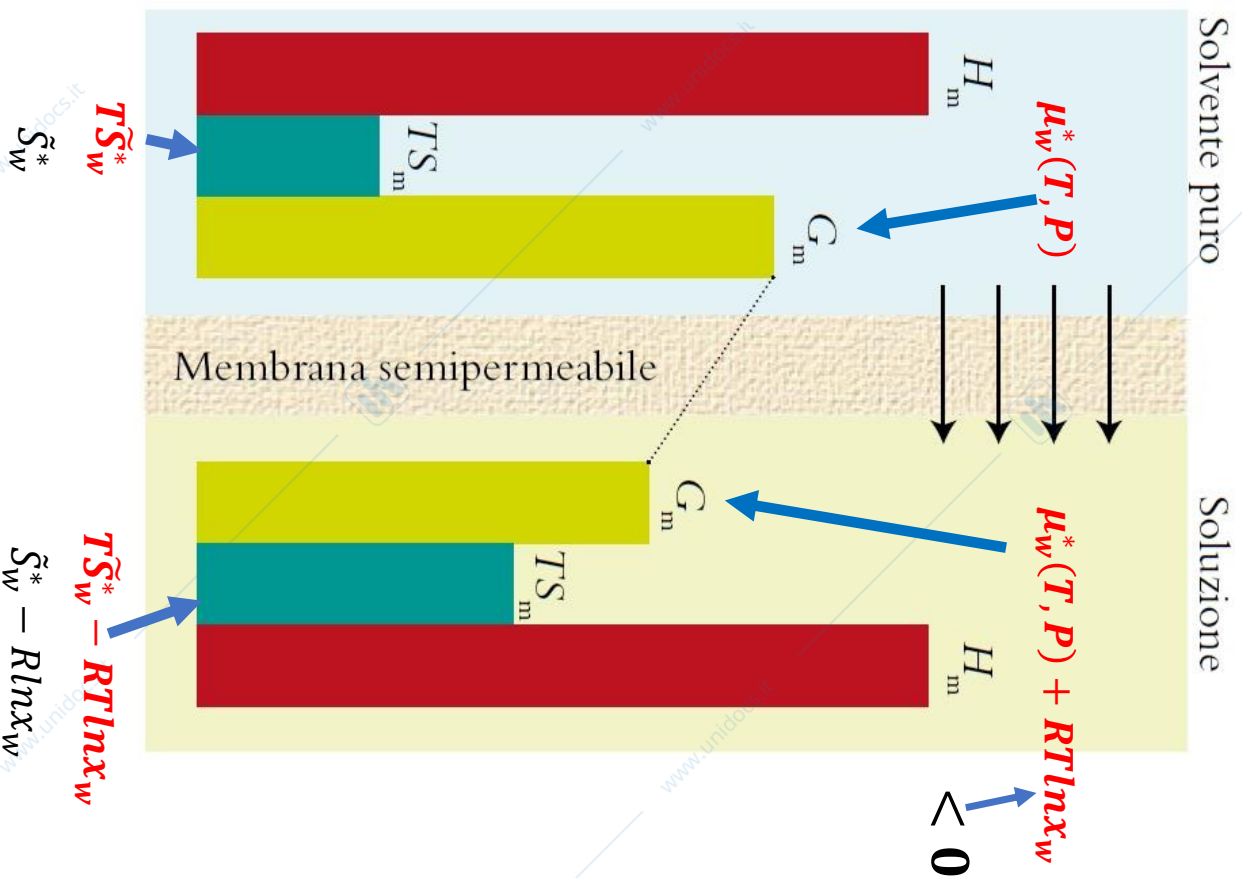


$$\mu_w^*(T, P) > \mu_w^*(T, P) + RT \ln x_w$$

$$\mu_w^*(T, P) = \mu_w^*(T, P + \Pi) + RT \ln x_w$$

La **pressione osmotica** è la **pressione  $\Pi$  necessaria** per **arrestare il flusso di solvente** da un **liquido di solvente puro** ad una soluzione.

Questa condizione richiede che i potenziali chimici dell'acqua siano uguali (equilibrio al trasferimento di materia).



A sinistra della membrana, entalpia, entropia e energia libera molare (potenziale chimico) del solvente puro.

A destra della membrana, entalpia, entropia e energia libera molare (potenziale chimico) del solvente nella soluzione.

Il potenziale chimico del solvente (energia libera molare) è più basso nella soluzione (effetto entropico), per cui il solvente tende spontaneamente a defluire nella soluzione.

## Osmosi

La presenza di un soluto riduce per effetto entropico il potenziale chimico del solvente:

Solvente puro      soluzione con soluto

$$\mu_w^*(T, P) > \mu_w^*(T, P) + RT \ln x_w$$

Poiché il **potenziale chimico aumenta con la pressione**,

$$\left( \frac{\partial \mu_w^*}{\partial P} \right)_T = \tilde{V}^* > 0$$

aumentando la pressione della soluzione si compensa la diminuzione per effetto entropico

$$\mu_w^*(T, P) = \mu_w^*(T, P + \Pi) + RT \ln x_w$$

Nel caso di soluzioni diluite, la pressione osmotica è

$$\Pi = c_A RT$$

$\Pi$ : pressione osmotica

$c_A$ : concentrazione molare del soluto

$R$ : costante universale dei gas perfetti

$T$ : temperatura termodinamica

L'innalzamento ebullioscopico, l'abbassamento crioscopico e la pressione osmotica sono **proprietà colligative**, dipendono dalla concentrazione delle particelle di soluto non dal tipo di soluto.

Nel caso in cui il **soluto si dissocia, il numero di particelle aumenta e come conseguenza aumenta l'effetto entropico che causa la diminuzione del potenziale chimico del solvente.**

In presenza di dissociazione le **concentrazioni vanno corrette in modo da esprimere la concentrazione effettiva delle particelle in soluzione.**

Consideriamo  $n_0$  moli di soluto iniziali, assumiamo che in caso di completa dissociazione producano  $\nu n_0$

Ad esempio, nel caso di cloruro di calcio  $\nu = 3$



Se la dissociazione è parziale, conviene introdurre il grado di dissociazione  $\alpha$ , cioè la frazione di moli dissociate:

$$\alpha = \frac{\text{moli di soluto dissociate}}{\text{moli di soluto iniziali}} = \frac{n_d}{n_o}$$

Le moli dissociate sono  $\alpha n_o$

Le quali producono  $\nu \alpha n_o$  moli

Le moli non dissociate sono  $n_o - \alpha n_o = (1 - \alpha)n_o$ .

Le moli totali in soluzione sono

$$n = (1 - \alpha)n_o + \nu \alpha n_o = [1 + (\nu - 1)\alpha]n_o = \mathbf{i n_o}$$

$i \triangleq 1 + (\nu - 1)\alpha$  (*fattore di van't Hoff*)

Soluto non dissociato ( $\alpha = 0$ ),  $i = 1$

Soluto completamente dissociato ( $\alpha = 1$ ),  $i = \nu$

Soluto completamente dissociato ( $0 < \alpha < 1$ ),  $i = 1 + (\nu - 1)\alpha$

In presenza di soluti che si dissociano in soluzione, ad esempio elettroliti, le equazioni precedenti vanno moltiplicate per il fattore di van't Hoff per considerare l'effetto delle particelle realmente in soluzione.

La dissociazione aumenta le moli in soluzione

$$b_A = \frac{n_A}{m_{sol,kg}} \quad \Rightarrow \quad ib_A = \frac{in_A}{m_{sol,kg}}$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} ib_A$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} ib_A$$

$$\Pi = ic_A RT$$

## Legge di Raoult

In presenza di un soluto non volatile che si dissocia, si ha un abbassamento della tensione.

Se il soluto A non è volatile  $P_A^* \cong 0 \Rightarrow P = x_A P_A^* + x_B P_B^* \cong x_B P_B^*$

$$P = \frac{n_B}{n_B + in_A} P_B^* \Rightarrow n_B P + in_A P = n_B P_B^* \Rightarrow in_A P = n_B (P_B^* - P)$$

$$\Delta P = P_B^* - P = \frac{in_A}{n_B} P \cong ix_A P$$

$x_A = \frac{n_A}{n_B + n_A}$ , frazione molare del soluto A in assenza di dissociazione

$$n_B \gg n_A \Rightarrow x_A = \frac{n_A}{n_B + n_A} \cong \frac{n_A}{n_B} \Rightarrow \frac{in_A}{n_B} \cong ix_A$$

$$\Delta P \cong ix_A P$$

## Soluto e solvente

In una soluzione il componente a concentrazione minore è detto soluto, quello a concentrazione maggiore è detto solvente.

## Solubilità

La **solubilità** di un soluto è la sua **massima concentrazione** in un solvente, a determinate condizioni di temperatura e pressione, con cui forma un'unica fase detta **soluzione satura**.

Se il soluto è gassoso, vale la legge limite di Henry. Il soluto gassoso è in equilibrio con la soluzione satura costituita dal soluto assorbito nel solvente.

Se il soluto è solido, il soluto solido è in equilibrio con la soluzione satura costituita dal soluto disciolto nel solvente.

In una soluzione satura, il soluto disciolto e quello non disciolto sono in equilibrio termodinamico. Essendo il sistema binario, la varianza è uguale a 2.

$$N_f = C + 2 - p = 2 + 2 - 2 = 2$$

La solubilità è funzione della temperatura e della pressione. Considerando un soluto solido in equilibrio con la sua soluzione satura

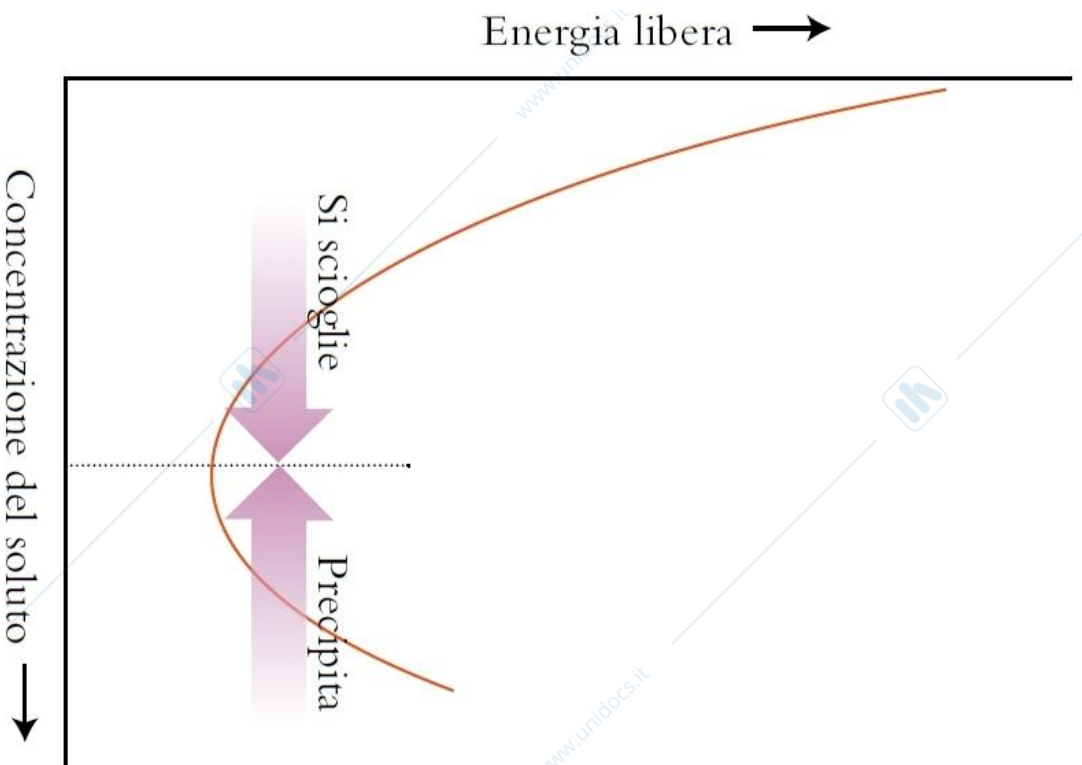
$$\mu_k^{S*}(P, T) = \mu_k^{L*}(P, T) + RT \ln x_k^S$$

$$\ln x_k^S = - \frac{\mu_k^{L*}(P, T) - \mu_k^{S*}(P, T)}{RT}$$

$$x_k^S = x_k^S(P, T)$$

Essendo le **fasi condensate** quasi incompressibili, variazioni non troppo elevate di pressione, hanno scarso effetto sulle distanze intermolecolari. In questo caso la **solubilità dipende principalmente dalla temperatura**

$$x_k^S = x_k^S(T)$$



A temperatura e pressione costanti, la dissoluzione è spontanea quando la variazione di energia libera è negativa.

La spontaneità di una dissoluzione dipende **sia dal contributo entalpico sia dal contributo entropico.**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Quando

$$\Delta G = 0$$

le fasi sono in equilibrio, la soluzione è satura e la concentrazione del soluto corrisponde alla sua solubilità.

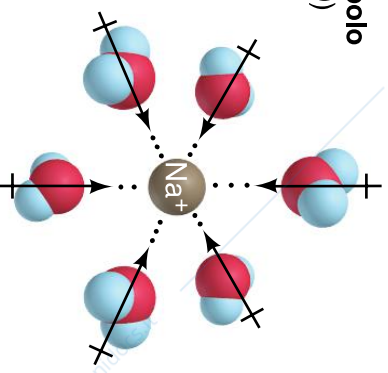
## ***Un criterio generale per valutare l'idoneità di un solvente è la regola simile scioglie simile.***

Se le forze intermolecolari soluto-solvente sono simili a quelle soluto-soluto e solvente-solvente allora si ha una buona solubilità.

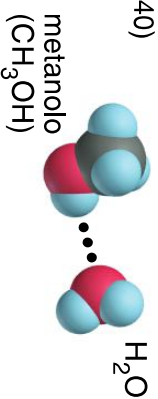
- I liquidi apolari sono buoni solventi di soluti apolari.
- I liquidi polari sono normalmente buoni solventi dei soluti polari e dei composti ionici.
- I liquidi con legami a idrogeno sono buoni solventi di molecole in grado di formare legami a idrogeno.

# Tipi di forze intermolecolari in soluzione

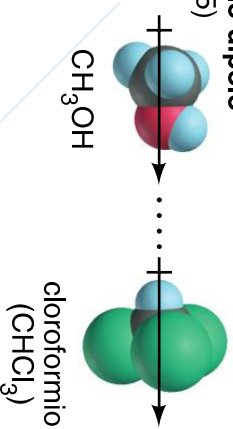
forza  
ione-dipolo  
(40–600)



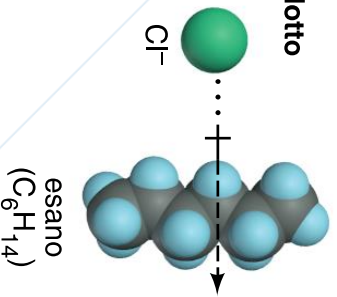
legame idrogeno  
(10–40)



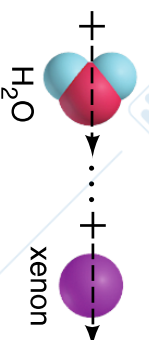
forza  
dipolo-dipolo  
(5–25)



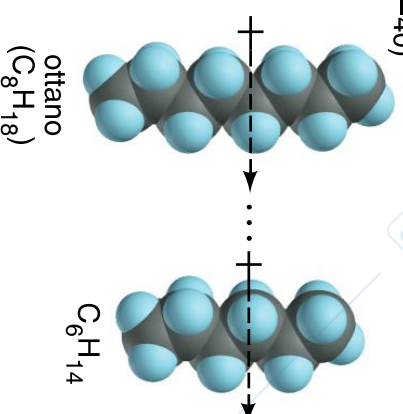
forza  
ione-dipolo indotto  
(3–15)



forza  
dipolo-dipolo indotto  
(2–10)



forza  
di dispersione  
(0,05–40)



## **Esempi di simile scioglie simile**

Il solfuro di carbonio (apolare) è un buon solvente dello zolfo (solido molecolare apolare).

Esano e tetracloroetano (entrambi apolari) sono buoni solventi di oli idrocarburi (apolari)

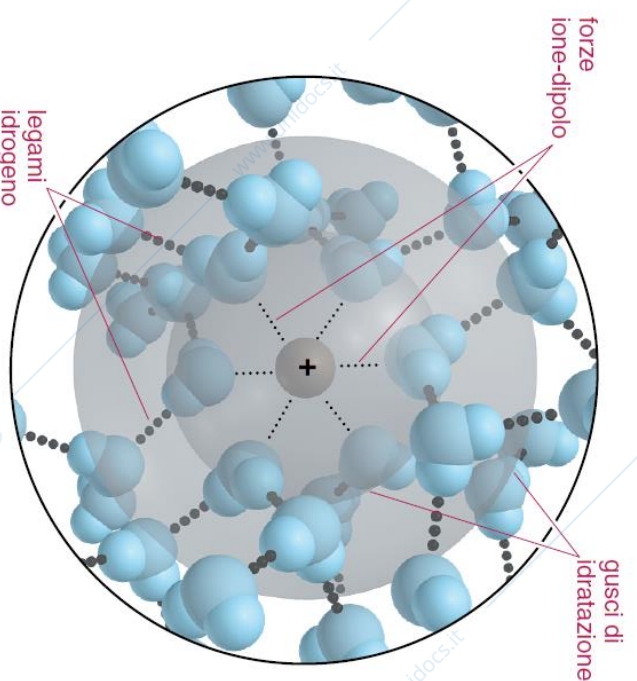
L'acqua (polare) è un buon solvente di molti sali (solidi ionici).

L'acqua è un buon solvente del glucosio. L'acqua forma legami a idrogeno con i gruppi OH del glucosio.



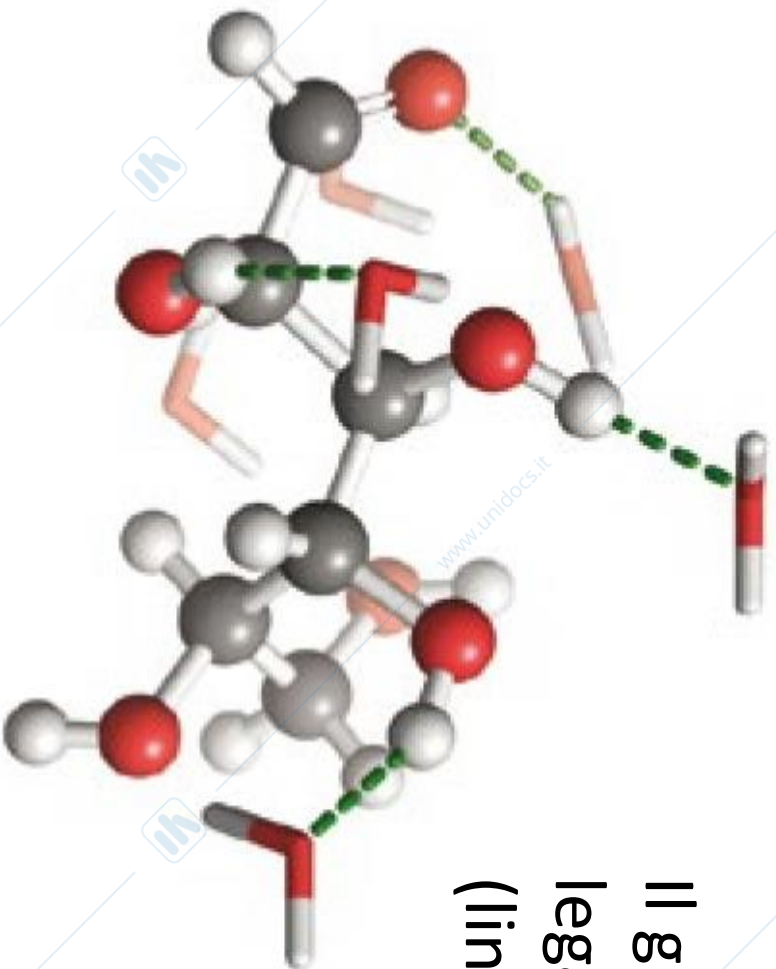
Lo zolfo, **solido molecolare** **apolare**, è insolubile in acqua, ma è solubile in **solfitro di carbonio** ( $CS_2$ ), nei confronti del quale le molecole  $S_8$  instaurano **interazioni di London** attrattive.

## Gusci di idratazione attorno a uno ione $\text{Na}^+$



Le forze ione-dipolo orientano le molecole d'acqua attorno agli ioni separati per formare gusci di idratazione. Il catione è circondato ottaedricamente da sei molecole d'acqua, che formano legami idrogeno con le molecole d'acqua nel successivo guscio di idratazione.

**Il glucosio ( $C_6H_{12}O_6$ ) forma legami a idrogeno con l'acqua (linee verdi tratteggiate).**



**La dissoluzione di un solido comporta normalmente un incremento di entropia, questo rende il contributo entropico negativo ( $-T\Delta S$ ).**

**Se l'entalpia di dissoluzione è negativa (dissoluzione esotermica) allora normalmente la sostanza è solubile.**

Se l'entalpia di dissoluzione è positiva (dissoluzione endotermica) è necessario che prevalga il termine entropico negativo ( $-T\Delta S$ ) per avere la dissoluzione. **Una sostanza con entalpia di dissoluzione molto positiva è probabile che sia insolubile.**

L'energia libera diventa sempre più negativa, favorendo la dissoluzione, all'aumentare della temperatura solo se  $\Delta S > 0$ . **La maggioranza delle sostanze ioniche la solubilità è maggiore a temperatura elevata.**

In alcuni casi però ***l'entropia si abbassa*** durante la dissoluzione perché ***le molecole di solvente creano delle strutture a gabbia molto ordinate intorno al soluto.***

In questo caso, il ***contributo entropico ( $-T\Delta S$ )*** sarà ***positivo e quindi anche in caso di dissoluzione esotermica la sostanza potrebbe essere insolubile.***

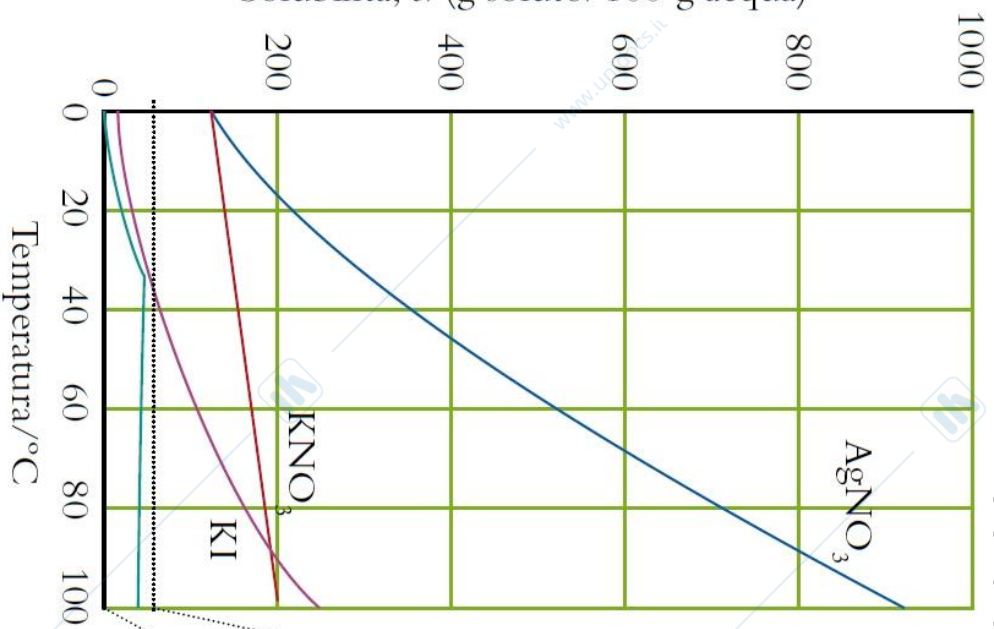
Gli idrocarburi come l'eptano pur avendo un'entalpia di dissoluzione lievemente negativa risultano insolubili in acqua.

## Solubilità di solidi in acqua

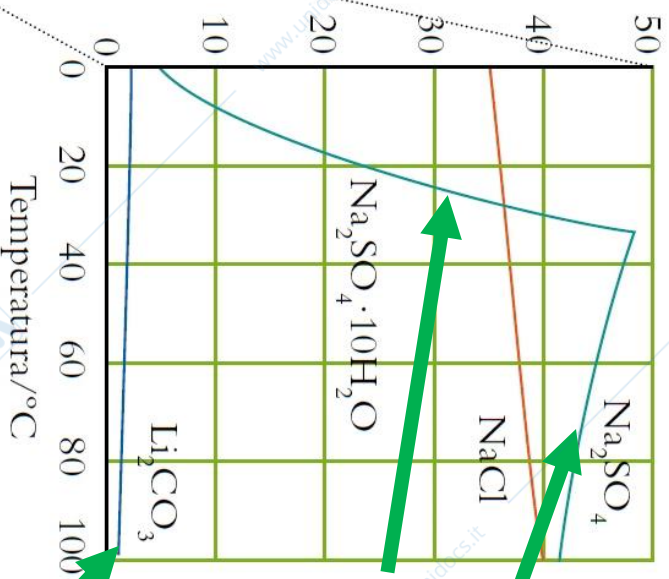
***La maggior parte dei solidi ionici e molecolari aumenta la propria solubilità in acqua all'aumentare della temperatura.***

Esistono solidi ionici, come il carbonato di litio, i cui ioni sono ***massicciamente idratati in acqua***, e quindi a ***temperature elevate sono meno solubili che a temperature più basse.***

Un piccolo numero di composti manifesta un comportamento misto. Ad esempio, la solubilità del solfato di sodio decaidrato aumenta fino a 32°C per poi diminuire a temperature superiori.



## Solubilità di alcuni solidi ionici in acqua



Comportamento misto

solfoato di sodio

solfoato di sodio decaidrato

carbonato di litio