

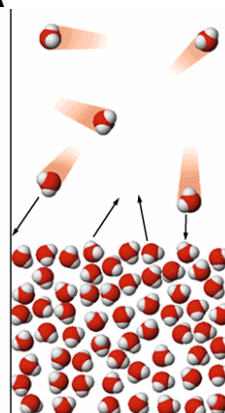


FACOLTÀ DI FARMACIA

Termodinamica  
chimica

Soluzioni

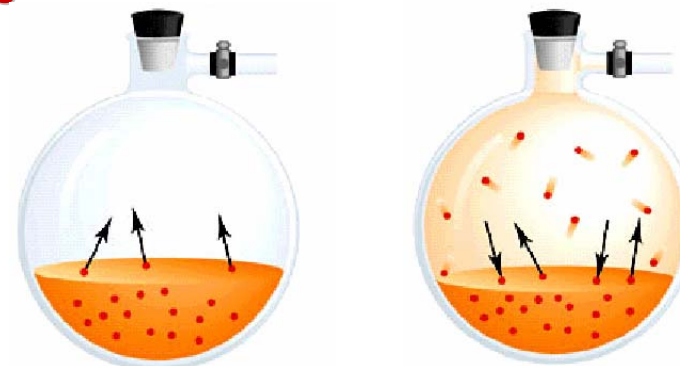
C. A. Mattia 2010



## Superficie liquido



- Le molecole del liquido hanno una distribuzione di energia cinetica.
- Una frazione di molecole della superficie del liquido ha energia cinetica sufficiente per sfuggire all'attrazione molecolare.



C.A.Mattia 2010

2

## Pressione di vapore



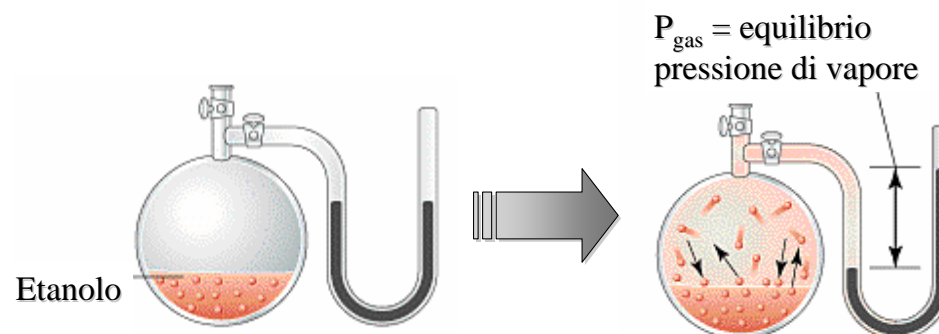
- Le molecole che rimangono hanno energia media minore, e quindi il liquido si raffredda.
- Del calore viene assorbito dall'ambiente, e altre molecole lasciano il liquido.
- Alcune delle molecole del gas colpiscono la superficie e ritornano nel liquido.
- Dopo un certo tempo, il numero di molecole che lasciano il liquido nell'unità di tempo è uguale al numero di molecole che ritornano al liquido.
- Si è instaurato un

**EQUILIBRIO DINAMICO.**

C.A.Mattia 2010

3

## Pressione di vapore



- La pressione del gas in equilibrio con il liquido viene chiamata pressione di vapore (tensione di vapore).

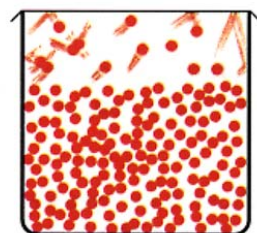
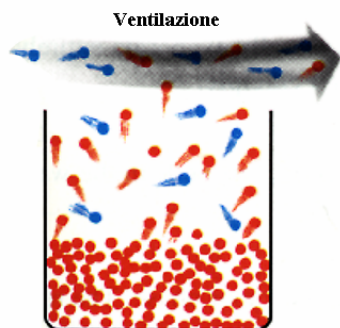
C.A.Mattia 2010

4

## Pressione di vapore



- Se il recipiente è aperto, l'equilibrio non viene mai raggiunto, e il liquido evapora.
- Se il recipiente è chiuso, la pressione del gas aumenta sino ad arrivare al valore di equilibrio.



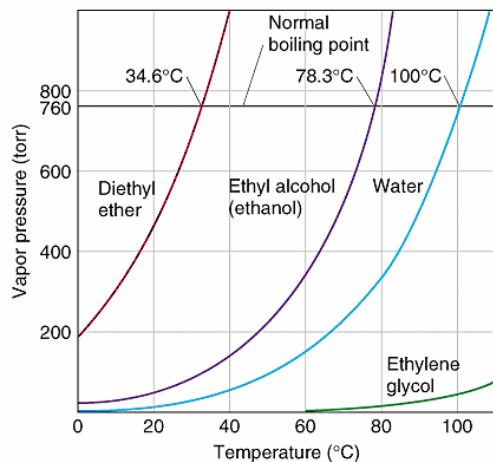
## Pressione di vapore e volatilità



- Le sostanze volatili evaporano più rapidamente. Più alta è la temperatura, più veloce è l'evaporazione.
- La volatilità di una sostanza è correlata alle forze intermolecolari.
  - Più deboli sono le forze intermolecolari, più veloce è l'evaporazione.

	0°C	20°C	30°C	
■ Dietiletere	185	442	647	Press. vap (torr)
■ Etanolo	12	44	74	
■ Acqua	5	18	32	

## Punto di ebollizione



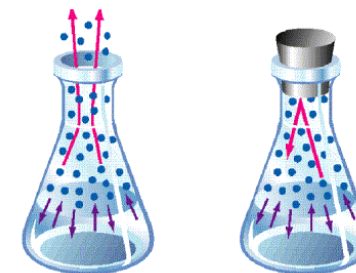
- Il liquido entra in ebollizione quando la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna.
- Il punto di ebollizione aumenta all'aumentare della pressione.

- Punto di ebollizione normale: pressione = 1 atm
- Punto di ebollizione standard: pressione = 1 bar

## Pressione di vapore



- Evaporazione: le molecole sfuggono dalla superficie.
- Ebollizione: il gas si forma anche all'interno del liquido.

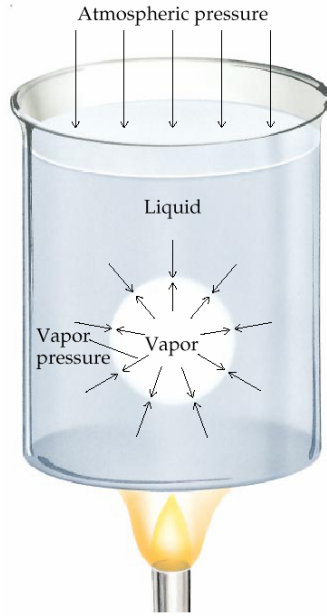


Temperature (°C)	Pressure (mmHg)
0	4.6
5	6.5
10	9.2
15	12.8
20	17.5
21	18.7
22	19.8
23	21.1
24	22.4
25	23.8
26	25.2
27	26.7
28	28.3
29	30.0
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149.4
70	233.7
80	355.1
90	525.8
100	760.0

# Ebollizione



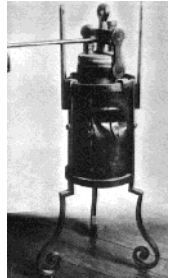
- Solo quando la pressione di vapore raggiunge la pressione esterna, le bolle di vapore riescono a vincere la pressione e formarsi all'interno del liquido.
- E' possibile far bollire un liquido aumentando la temperatura o diminuendo la pressione.



# Pentola a pressione



• Denis Papin nel 1682 inventa la pentola a pressione, completa di valvola di sfogo.



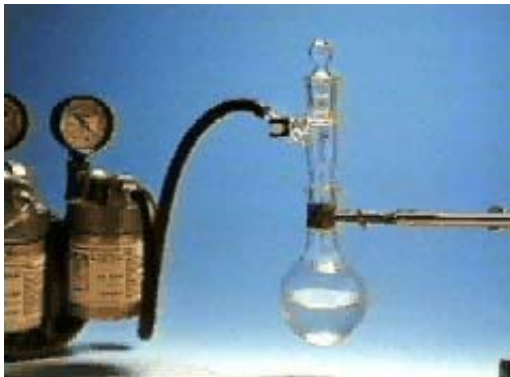
• In una normale pentola, la temperatura dell'acqua non supera mai i 100 °C.



- Nella pentola chiusa ermeticamente, l'acqua evapora aumentando la pressione di vapore.
- La temperatura dell'acqua raggiunge i 120 °C e 2 Atm.



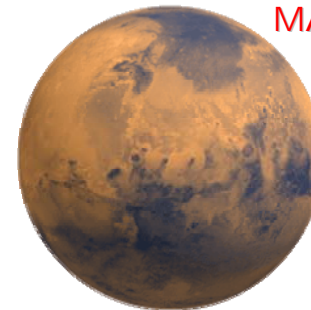
# Ebollizione a bassa pressione



Attenzione se si cucina in alta montagna!

Località	Altitudine (m)	P.to ebollizione H <sub>2</sub> O (°C)
Salerno	0	100.0
Courmayeur	1600	95.0
Mt. Everest	8000	76.5

# Ebollizione a bassa pressione



**MARTE** Temperatura media: 218 K (-55 °C)  
 Intervallo: 140/300 K (-133/27 °C)  
 Atmosfera: CO<sub>2</sub> 95.3%  
 N<sub>2</sub> 2.7%  
 Ar 1.6%  
 O<sub>2</sub> 0.15%  
 H<sub>2</sub>O 0.03%  
 Pressione media: 6 millibar

In queste condizioni l'acqua è solida o gassosa. Nelle zone a pressione più alta, l'acqua bolle a 10 °C.



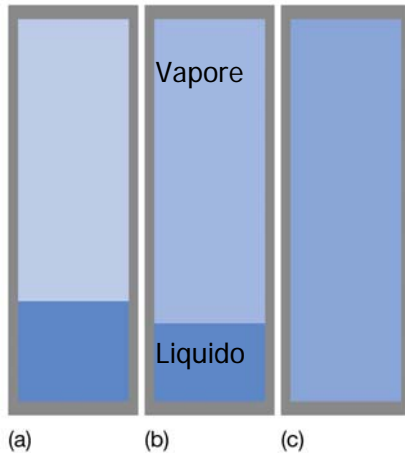
I marziani non possono cucinare la pasta, a meno di usare la pentola a pressione!



## Temperatura critica



- Se aumentiamo la temperatura di un liquido in un recipiente chiuso, la pressione di vapore aumenta.



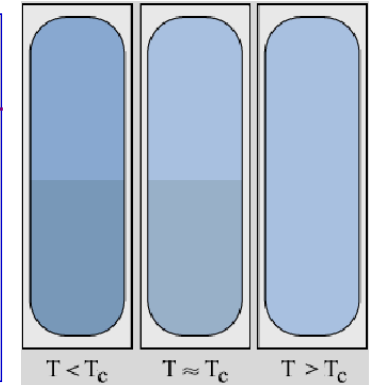
- La densità del gas aumenta, sino a raggiungere quella del liquido.
- Alla temperatura critica non vi è più separazione tra liquido e vapore. Il fluido possiede proprietà simili a quelle di un liquido.

## Punto critico



- Al di sopra della temperatura critica si parla di fluido supercritico.

Sostanza	T. critica (K)	P. critica (atm)
Ammoniaca NH <sub>3</sub>	405.6	111.5
Argon, Ar	150.9	48.
CO <sub>2</sub>	304.3	73.0
Azoto, N <sub>2</sub>	126.1	33.5
Ossigeno, O <sub>2</sub>	154.4	49.7
Freon-12, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	384.7	39.6
Acqua, H <sub>2</sub> O	647.6	217.7



## Fluidi supercritici



- I fluidi supercritici sono solventi eccezionali.
- La CO<sub>2</sub> supercritica viene usata per estrarre la caffeina dal caffè per preparare il caffè decaffeinato.



L'acqua per preparare un espresso è a 90-95 °C e 9 Atm

## Soluzioni liquide e solide



- 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-gas
  - liquido-liquido
  - solido-gas
  - solido-liquido
  - solido-solido
- I colloidi (dispersione di un materiale in un altro) sono miscele quasi omogenee.

## Soluzioni solide



- Il rubino è una soluzione solida di ossido di cromo in corindone ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- 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.



C.A.Mattia 2010

17

## Soluzioni solide e liquide



- In una miscela, è arbitrario definire quale è 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.

C.A.Mattia 2010

18

## Soluzioni sovrasature



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



C.A.Mattia 2010

19

## 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.

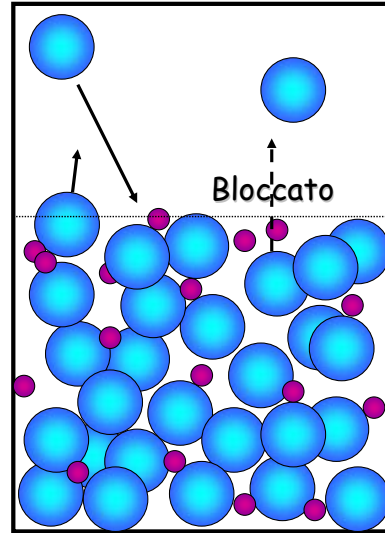
C.A.Mattia 2010

20

# Legge di Raoult



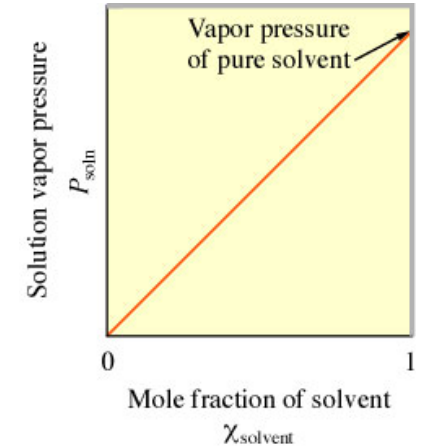
- Aggiungendo del soluto non volatile ad una soluzione di liquido volatile, la pressione di vapore diminuisce.
- Vi sono meno molecole di solvente sulla superficie. Il soluto impedisce ad alcune molecole di passare nella fase gassosa, ma non ne impedisce il ritorno alla fase liquida.



# Legge di Raoult

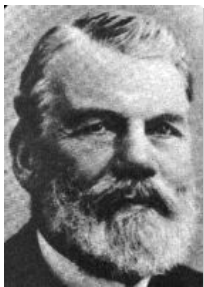


- Se assumiamo che le interazioni solvente-solvente siano identiche a quelle soluto-solvente, possiamo concludere che la pressione di vapore è proporzionale alla frazione molare.



$$P_A = X_A P_A^*$$

# Soluzioni ideali



Francois Raoult (1830-1901)

$$P_A = X_A P_A^*$$

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

# Soluzione di due liquidi volatili



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



## Legge di Raoult per liquidi volatili

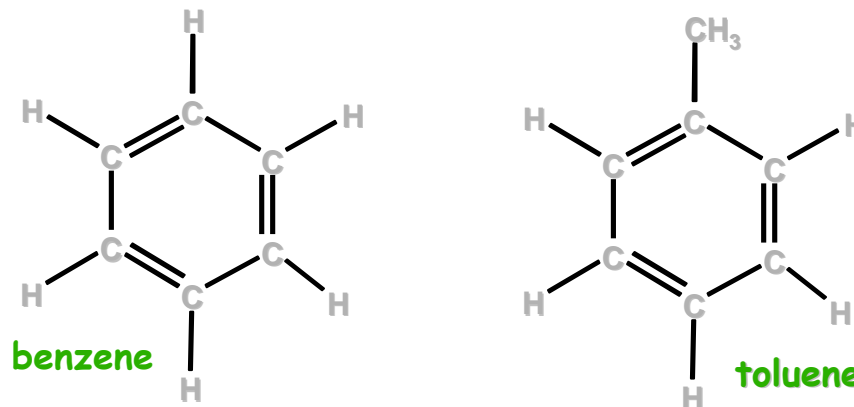


- Se assumiamo che la soluzione sia ideale:
  - La pressione di vapore di ogni componente può essere calcolata mediante la legge di Raoult.
  - La pressione totale è la somma delle due pressioni parziali.

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

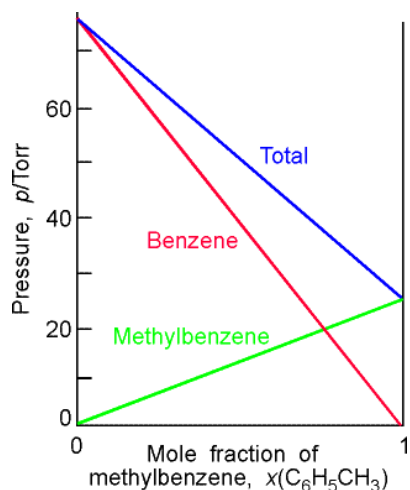
$$p_{\text{tot}} = p_A + p_B = \chi_A p_A^* + \chi_B p_B^*$$

## Soluzione di toluene e benzene

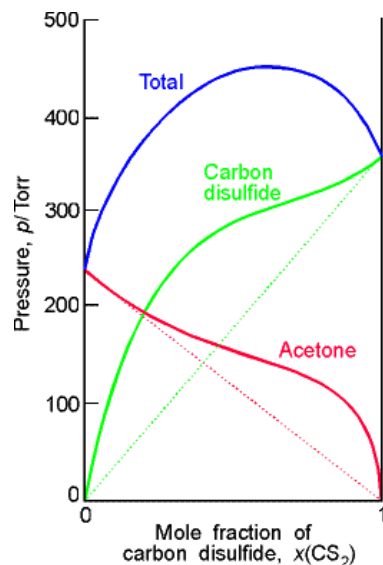


Benzene e toluene sono composti volatili con una struttura simile e quindi forze intermolecolari simili. Una loro soluzione si comporta idealmente.

## Soluzione ideale e non ideale



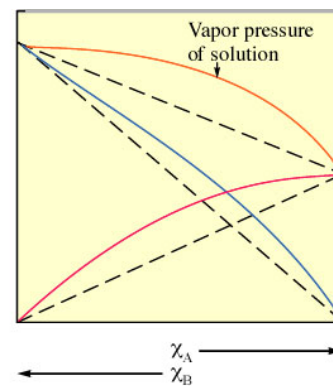
$$p_{\text{tot}} = \chi_A p_A^* + \chi_B p_B^*$$



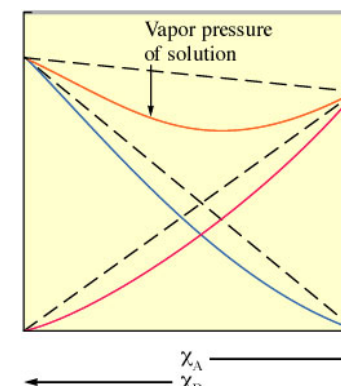
## Soluzioni non ideali



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



Deviazione positiva



Deviazione negativa

## Legge di Henry

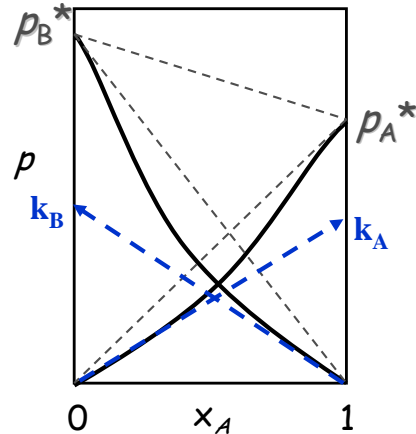


- La legge di Raoult, per soluzioni non ideali, è una legge limite.

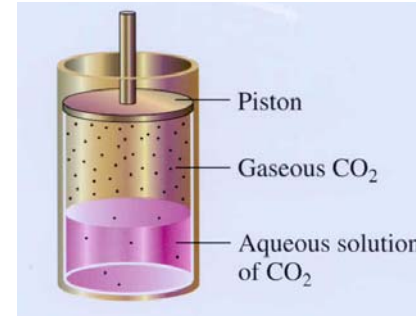
Se  $x_A \rightarrow 1$   $p_A = \chi_A p_A^*$

- 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  $p_A^*$ .



## 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

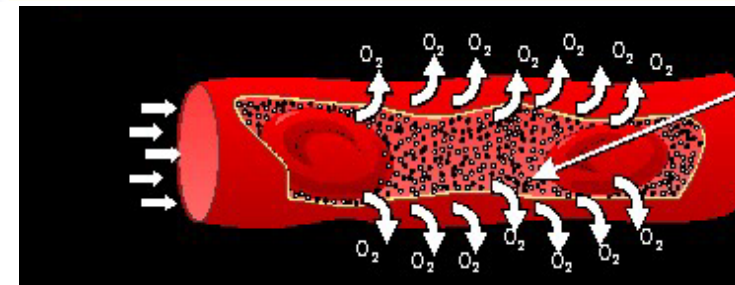
## Legge di Henry



- 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.
- Sostituzione azoto con elio.

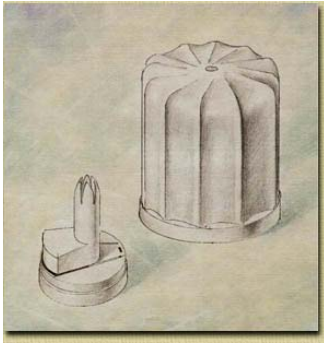




# Legge di Henry



- Molti prodotti sfruttano la grande solubilità dei gas in acqua.



$N_2O/CO_2$



$CO_2$