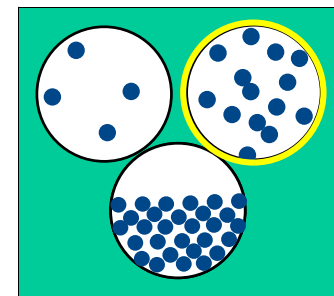




Stato Liquido (cap. 11 e 13)

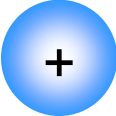





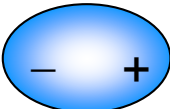
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>





Sommario delle Forze Intermolecolari

Tipo di interazione		Fattori parziali responsabili per l'energia di interazione	
Ione 	Dipolo 	 <p>Carica ionica; momento dipolare</p>	
Dipolo 	Dipolo (incluso H) 		Momento dipolare
Dipolo 	Dipolo indotto 		Momento dipolare; polarizzabilità



Dipolo Indotto - Dipolo Indotto (Forze di London)

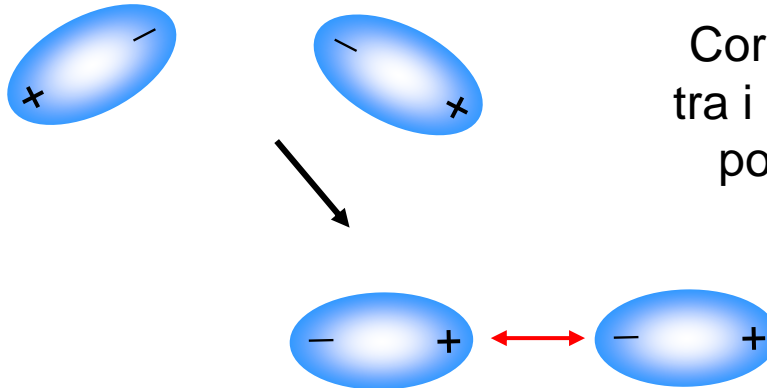


Due atomi o molecole non polari
(la forma media nel tempo è sferica)



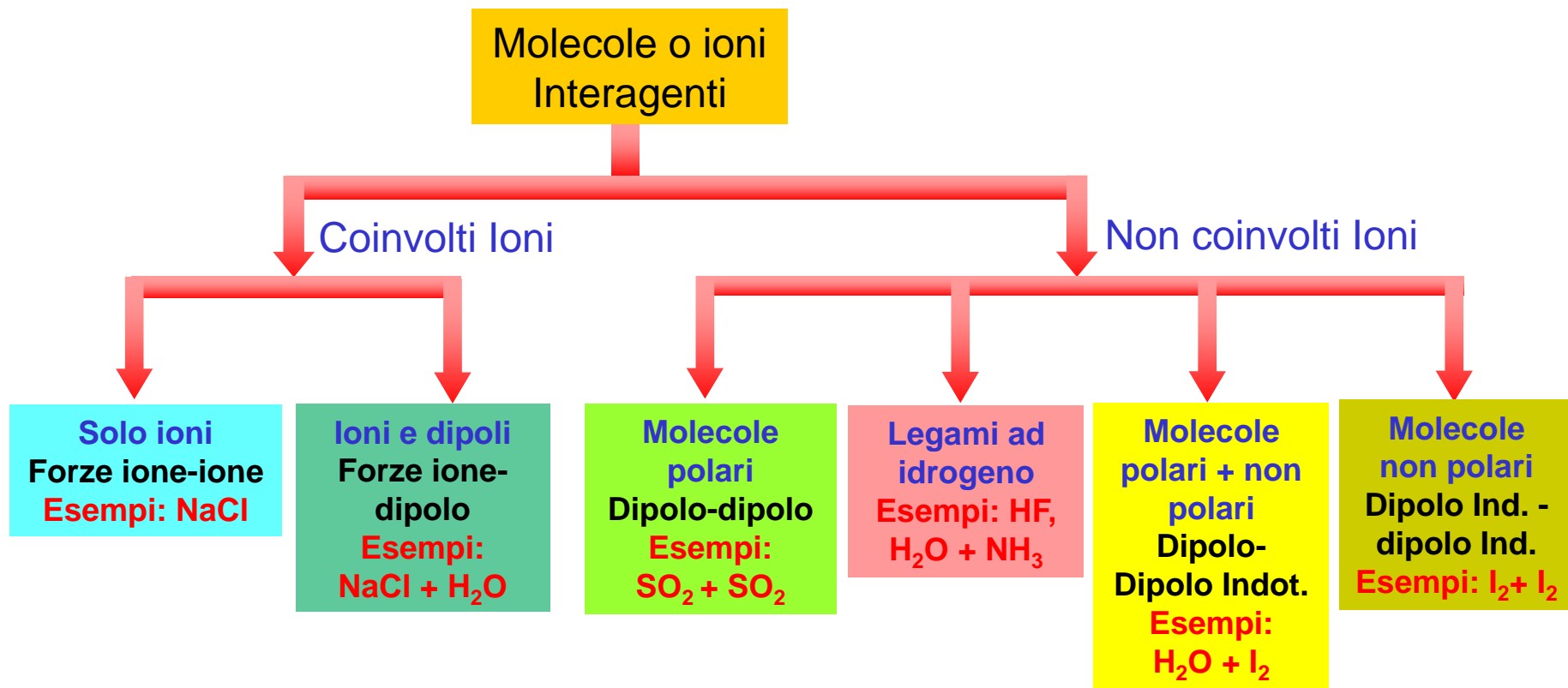
Attrazioni e repulsioni momentanee
tra nuclei ed elettroni in molecole
limitrofe portano a dipoli indotti.

Anche molecole non polari ed atomi liberi presentano tra loro forze attrattive.

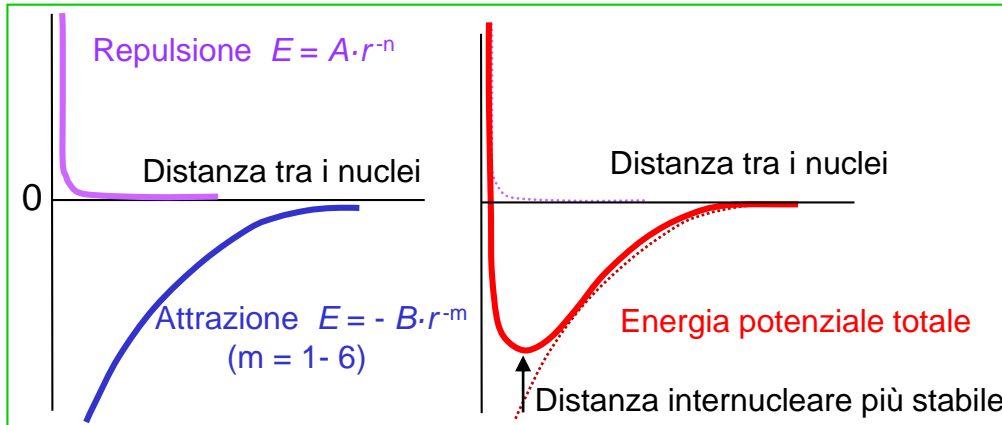


Correlazione dei movimenti elettronici tra i due atomi o molecole (ora dipolari) porta a perdita di energia (processi esotermici) e stabilizzazione.

Insieme delle Forze Intermolecolari



Energia Potenziale tra Particelle Interagenti

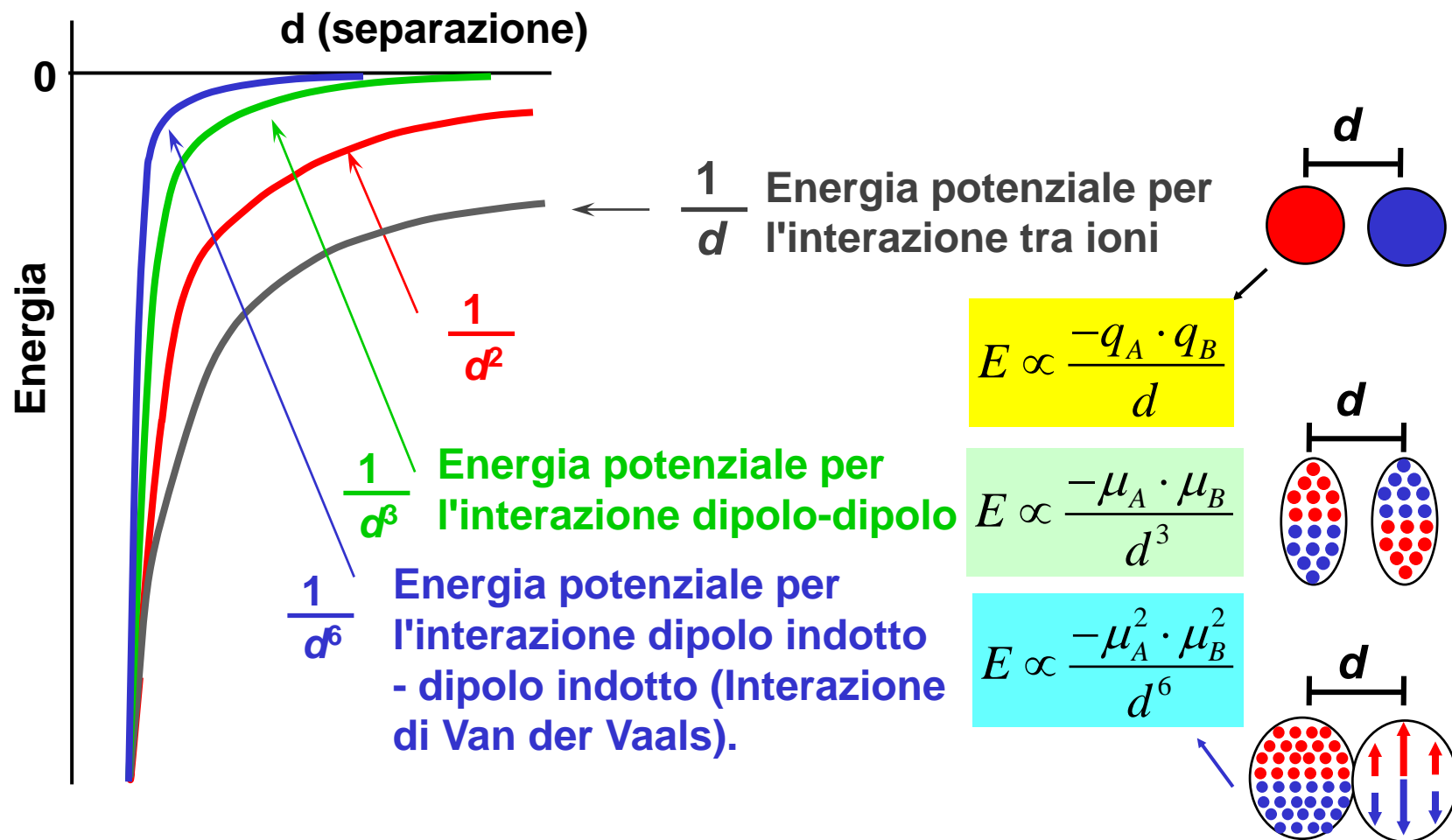


$$E = A \cdot r^{-n} + B \cdot r^{-m}$$

Tipi di unità	interazione dominante	n	m
ioni	coulomb	9	1
ioni - molecole polari	ione-dipolo	9	3
due molecole polari	dipolo-dipolo	9	3
ione - molecola non polare	ione-dipolo indotto	9	4
molecola polare-non polare	dipolo-dipolo indotto	9	6
molecole non polari o atomi	dispersione	9	6



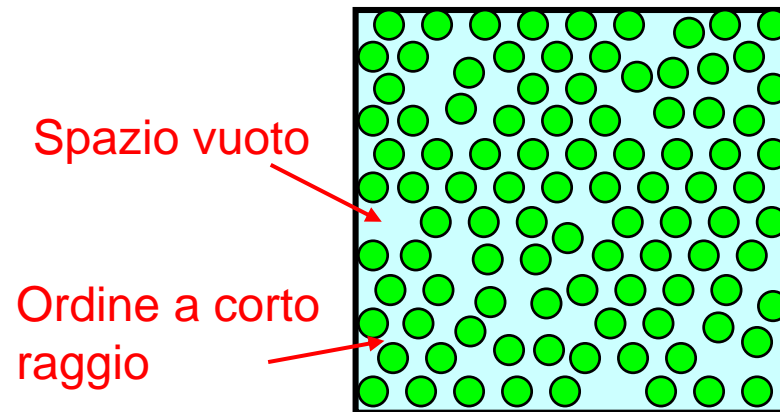
Interazioni Intermolecolari



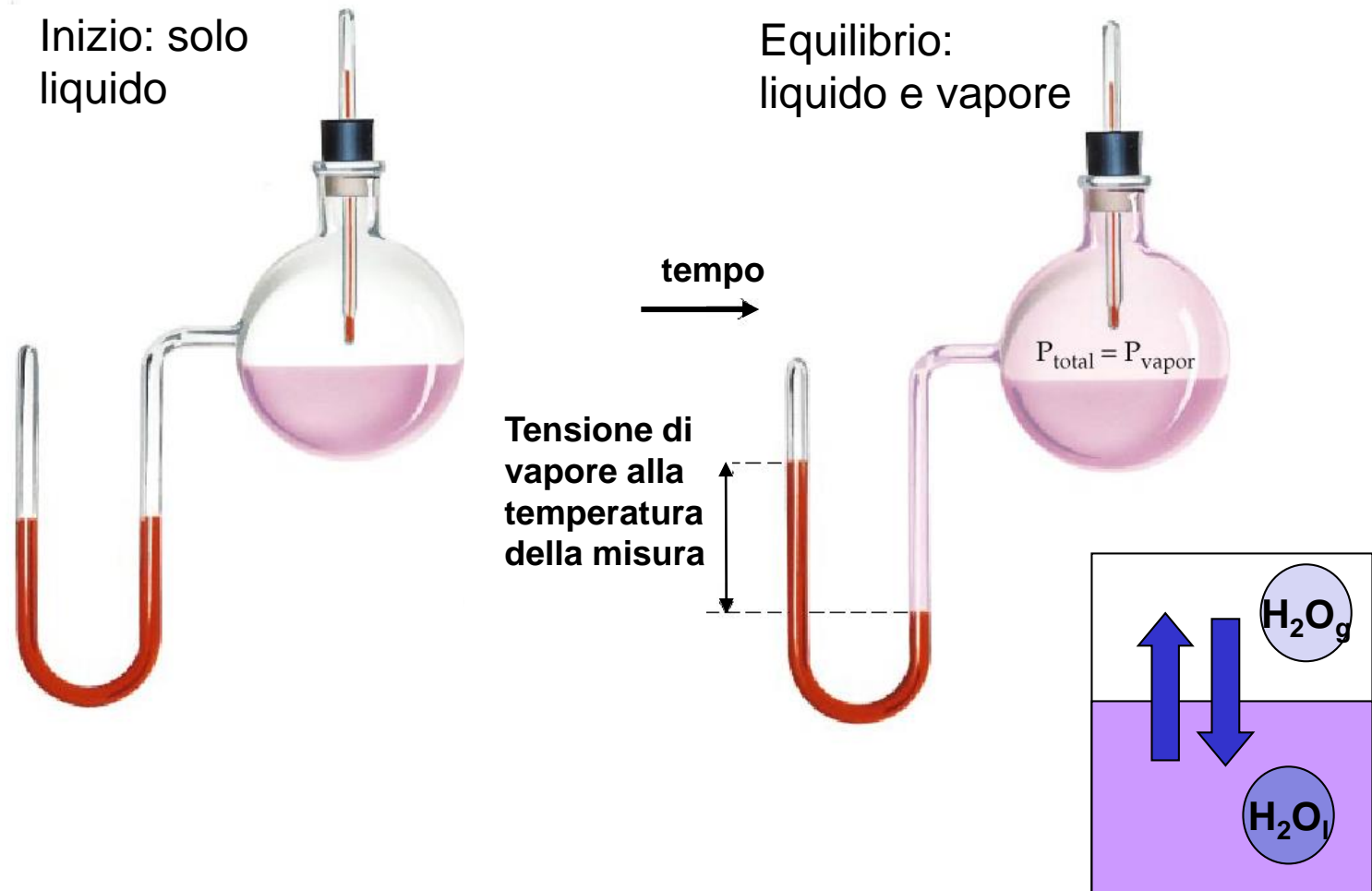
Proprietà dello Stato Liquido

Stato “fluido” della materia (intermedio tra il solido ed il gas) in cui le particelle scorrono per azione di deboli forze esterne a seguito di una marcata libertà traslazionale. Hanno volume proprio ma non forma propria.

- Possiedono proprietà isotrope
- Sono pressoché incomprimibili
- Hanno densità molto simile tra loro (spesso $<$ a quella dei solidi cor.)
- Non sono descrivibili con leggi semplici



Pressione (Tensione) di Vapore di un Liquido



Regola di Trouton

Equilibrio: liquido \rightleftharpoons gas

$$\Delta S_{l \rightarrow g} = \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} = 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{eb} = (88 \times T_{eb}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entalpia di vaporizzazione è proporzionale al punto di ebollizione.

Liquido	p.eb. (°C)	ΔH_{eb}	$\Delta S = \Delta H_{eb}/T$
He	-268.9	100	24
H ₂	-252.7	904	44
N ₂	-195.5	5560	72
CH ₄	-161.4	9270	77
CCl ₄	76.7	30000	86
C ₆ H ₆	80.1	30760	87
H ₂ S	-59.6	18800	88
Hg	356.5	59270	94
NH ₃	-33.4	23260	97
H ₂ O	100.0	40670	109

Temperatura di ebollizione (p.eb.) indice approssimato delle forze intermolecolari

Regola di Williams per molecole senza assi di simmetria.

$$\Delta H_{Sub} = (188 \times T_{fus}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Significato Fisico della Regola di Trouton

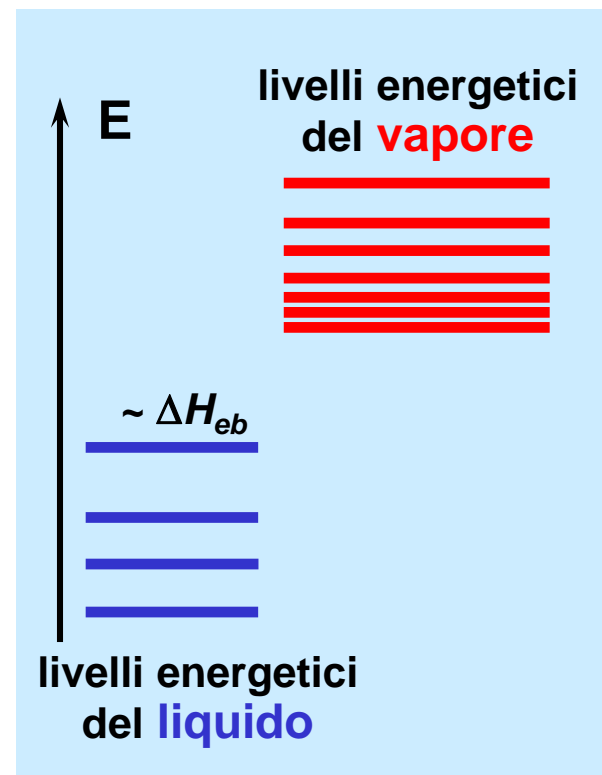
livelli vibrazionali	(l) \approx (g)	→ proporzionali al volume libero (V)
livelli rotazionali	(l) \approx (g)	
livelli traslazionali	(l) \ll (g)	

$$\Delta S_{l \rightarrow g} = S_g - S_l = R \ln \frac{\bar{V}_g}{\bar{V}_l} = 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\bar{V}_g / \bar{V}_l \approx 10000$ poiché $\bar{V}_g = 20\text{-}30$ litri

$\bar{V}_l = 2\text{-}3$ ml ; ma V di un liquido ≈ 100 ml

cioè solo 1-3% del volume del liquido è libero a disposizione per il movimento delle molecole.

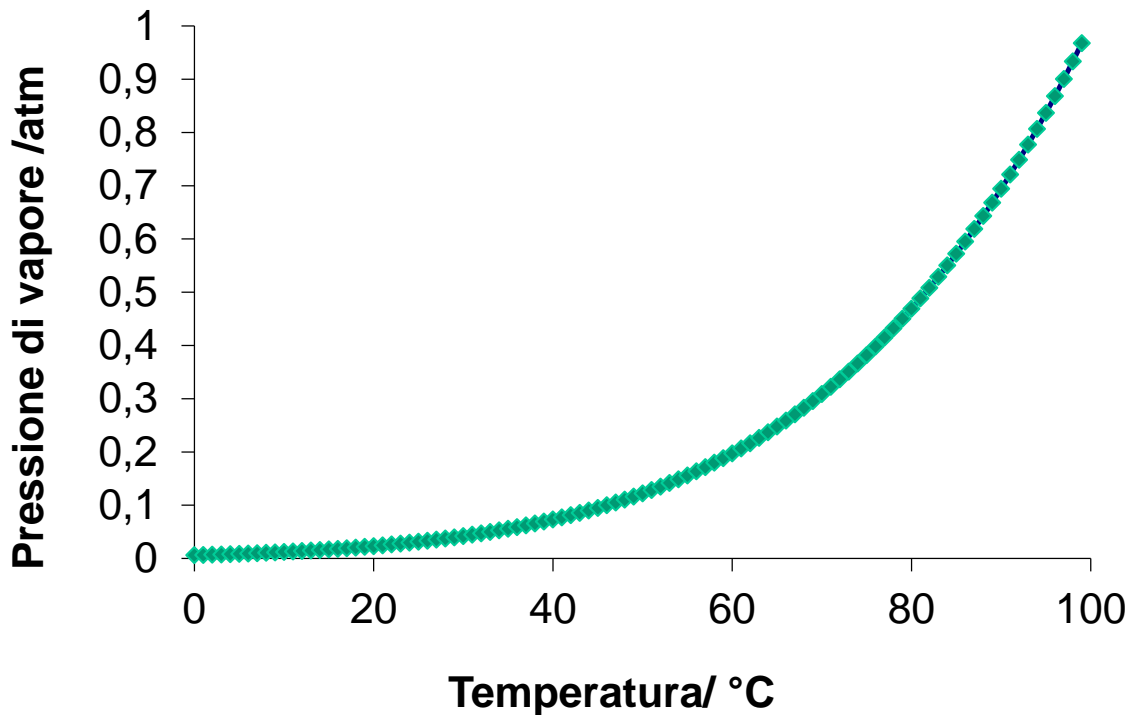


L'energia potenziale (entalpia) è inferiore nei liquidi ma, per la spaziatura inferiore dei livelli del gas, questo ha entropia superiore. All'equilibrio il volume del vapore è tale da controbilanciare gli effetti. Cioè $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$



Proprietà dei Liquidi: Tensione di Vapore (Acqua Pura)

12

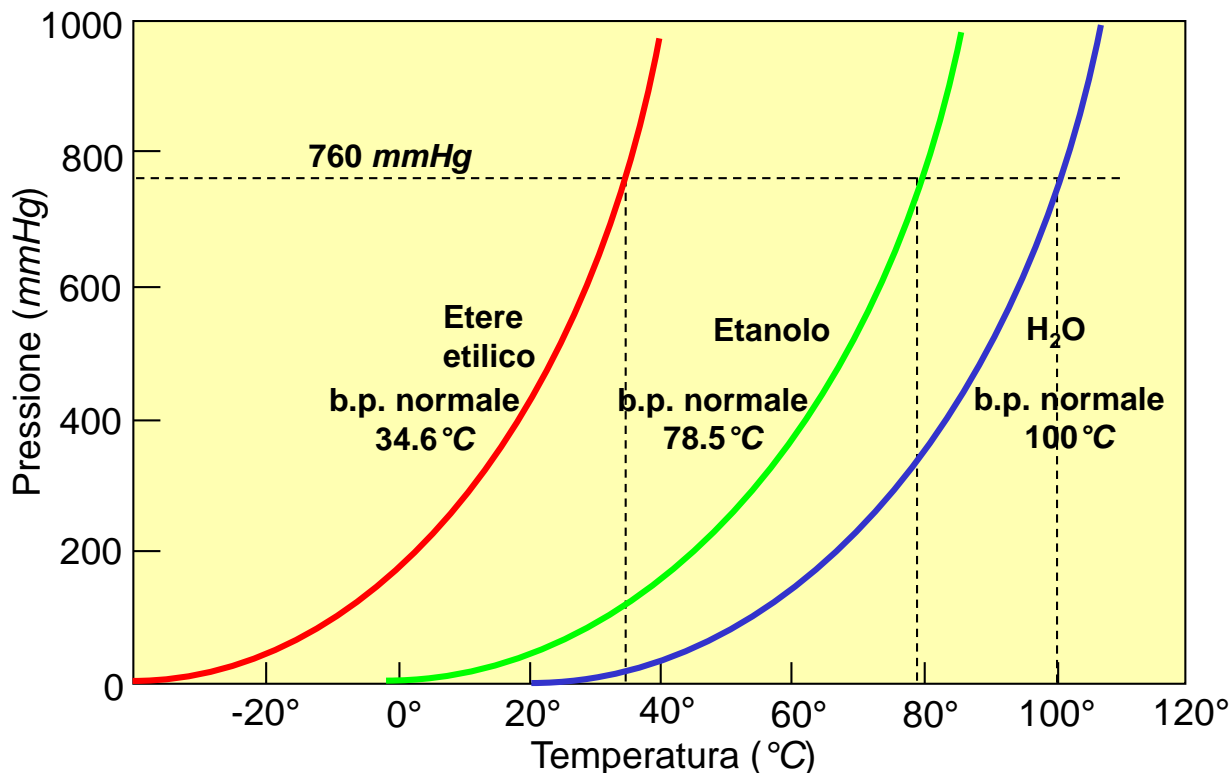


T (°C)	P _{H₂O}
0	0,006052
1	0,006507
2	0,006991
3	0,007506
4	0,008055
5	0,00864
6	0,009261
7	0,009922
8	0,010624
9	0,011368
10	0,012159
11	0,012999
12	0,013888
13	0,014831
14	0,01583
15	0,016887
16	0,018005
17	0,019188
18	0,02044
19	0,02176
20	0,023156
21	0,024631
22	0,026185
23	0,027826
24	0,029554
25	0,031376
26	0,033296
27	0,035317
28	0,037444
29	0,039681
30	0,042035
31	0,044508
32	0,047107
33	0,049837
34	0,052702
35	0,05571
36	0,058864
37	0,062173
38	0,065741
39	0,069276
40	0,073083



Dipendenza della Tensione di Vapore dalla Temperatura

In base alla Teoria Cinetica Molecolare, una proporzione superiore di molecole avrà abbastanza energia per sopravvivere le forze intermolecolari e passare in fase gas ad una temperatura più elevata.



Equazione di Clausius-Clapeyron

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{eb}}{RT} + C$$



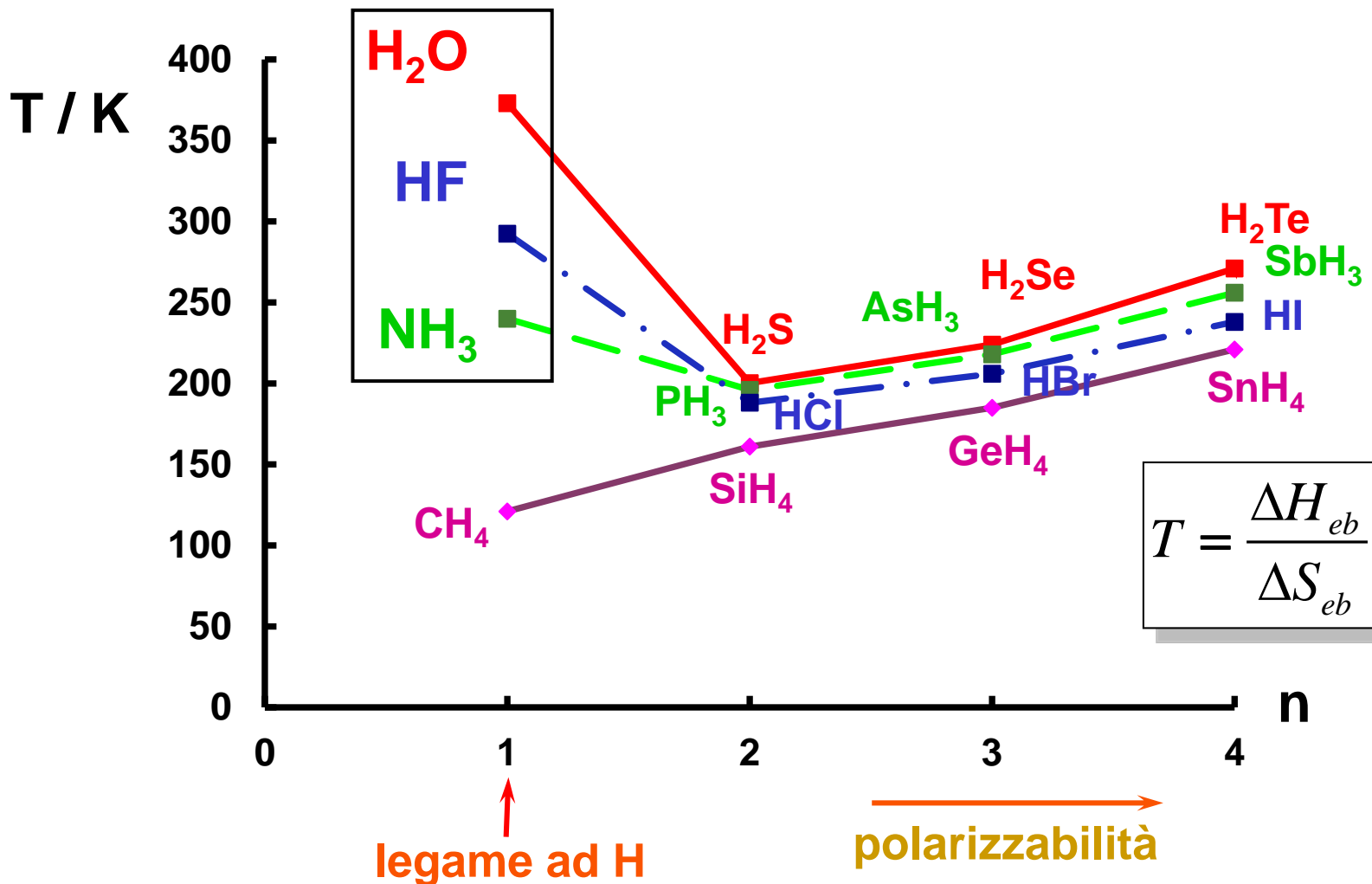
Proprietà dei Liquidi: Punto di Ebollizione

“Se si ha un beaker di acqua aperto all’atmosfera, la massa dell’atmosfera preme sulla superficie. Con il riscaldamento, sempre più acqua evaporerà, spostando le molecole dell’atmosfera. Se si fornisce abbastanza calore, si raggiunge alla fine una temperatura a cui la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione atmosferica, ed il liquido bolle.”



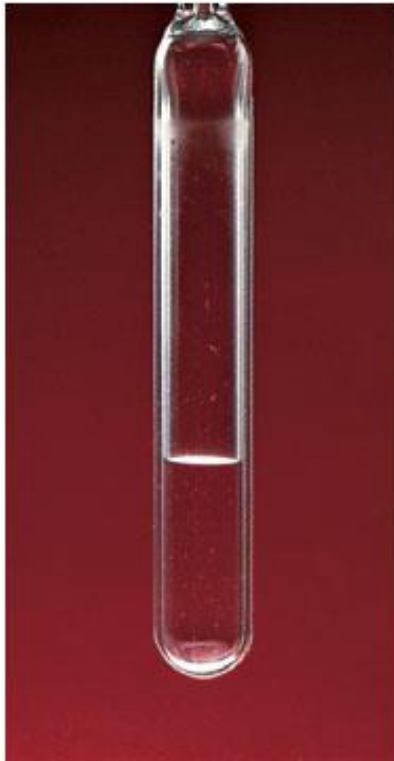


Andamento dei Punti di Ebollizione di Idruri di Elementi Elettronegativi





Proprietà dei Liquidi: Punto Critico (SF_6)



$$T < T_c$$



$$T > T_c$$



$$T \sim T_c$$



$$T < \sim T_c$$



Proprietà dei Liquidi: Viscosità

Definizione:

Una misura della **resistenza al flusso** di un liquido.

Generalizzazione:

Più forti sono le **forze intermolecolari** maggiore è la viscosità. I polimeri hanno elevata viscosità.

Le unità SI per la viscosità sono *newton-secondo per metro quadro* ($N \cdot s \cdot m^{-2}$).

Viscosità di alcuni liquidi a 20°C

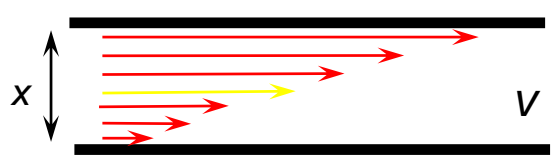
LIQUIDO	Viscosità ($N \cdot s \cdot m^{-2}$)*
Acetone	3.16×10^{-4}
Benzene	6.25×10^{-4}
Sangue	4×10^{-3}
CCl_4	9.69×10^{-4}
Etanolo	1.20×10^{-3}
Glicerolo	1.49
Mercurio	1.55×10^{-3}
Acqua	1.01×10^{-3}



Viscosità dei Liquidi

Le particelle di un liquido sono ostacolate nel loro scorrimento dalle forze di interazioni tra le particelle. Queste variano da liquido a liquido e determinano diverse velocità in un fluido soggetto a flusso laminare tra una parete mobile ed una fissa.

I Fluidi newtoniani rispettano la seguente legge:


$$\vec{F} = -\eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dx}$$

↑
Coef. Viscosità ($g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$) (poise)

Composto	H ₂ O	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O	Olio ol.	Glicerina
η	1.00	0.65	0.33	84	1490

I liquidi contenenti molecole molto allungate e le soluzioni molto concentrate non seguono tale legge ma leggi più complesse e sono detti fluidi non newtoniani.

Tensione Superficiale e Relativi Esempi

Definizione: La forza con cui un liquido **si oppone ad un aumento della sua area superficiale.**

Esempio: Gocce d'acqua su una superficie idrorepellente, ma anche....

Interazione con le molecole interne al liquido maggiore dell'interazione con quelle di superficie : Area superficiale minore \Rightarrow gocce sferiche.

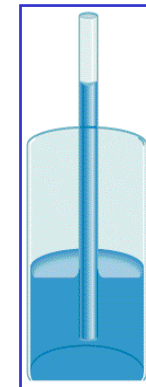
Tensione superficiale e gocce



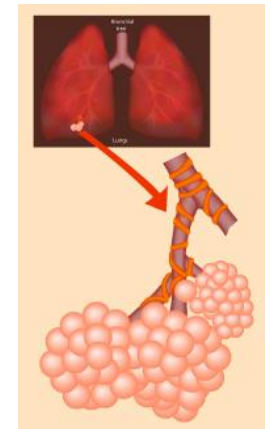
Tensione superficiale e bolle

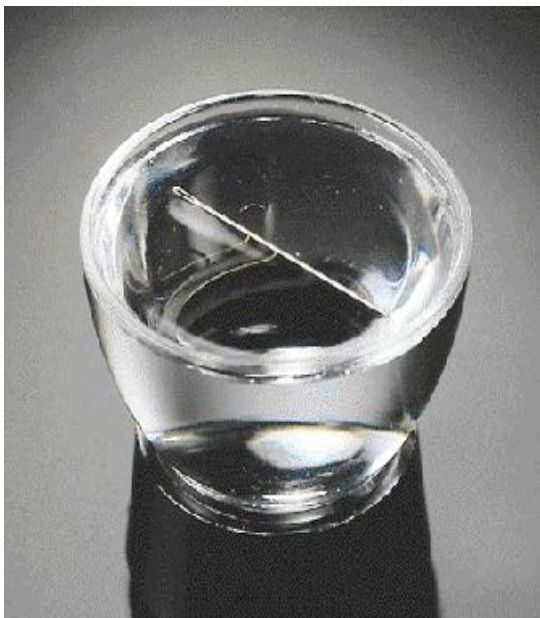


Tensione superficiale e capillarità



Tensione superficiale e alveoli





Galleggiamento di uno spillo di acciaio con ricopertura di rame sull'acqua. L'elevata tensione superficiale di H_2O consente allo spillo – avente densità molto superiore – di galleggiare sull'acqua..

Le *forze coesive* legano le molecole tra loro.

Le *forze adesive* legano le molecole alla superficie.

// *Menisco* è la forma della superficie del liquido

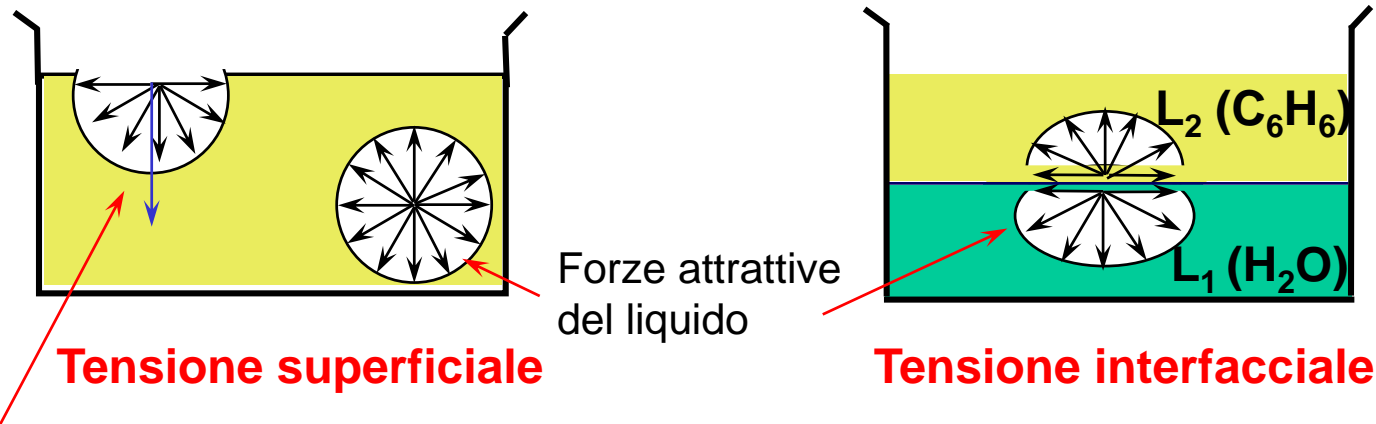
- Se le forze adesive sono superiori a quelle coesive, la superficie del liquido è attratta dal suo contenitore più che dalle molecole interne. Perciò, il menisco è di forma a U (p.es. acqua in un recipiente di vetro).
- Se le forze coesive sono superiori a quelle adesive, il menisco è curvato in basso.

Azione Capillare : Quando uno stretto tubo di vetro viene posto in acqua, il menisco fa salire l'acqua nel tubo.



Tensione Superficiale ed Interfacciale

Un liquido tende a ridurre al minimo l'area superficiale. Forma gocce sia che venga deposto su di una superficie sia che venga disperso in un altro liquido.



Causa: Si richiede energia per muovere le molecole dall'interno del liquido verso la superficie perché la risultante delle forze attrattive del liquido non è compensata in superficie da quelle in fase gas.

Tensione Superficiale e Bagnabilità

Generalizzazione: Le molecole con **alte forze intermolecolari** (p.es., H_2O , Hg) tendono ad avere **elevate tensioni superficiali**.

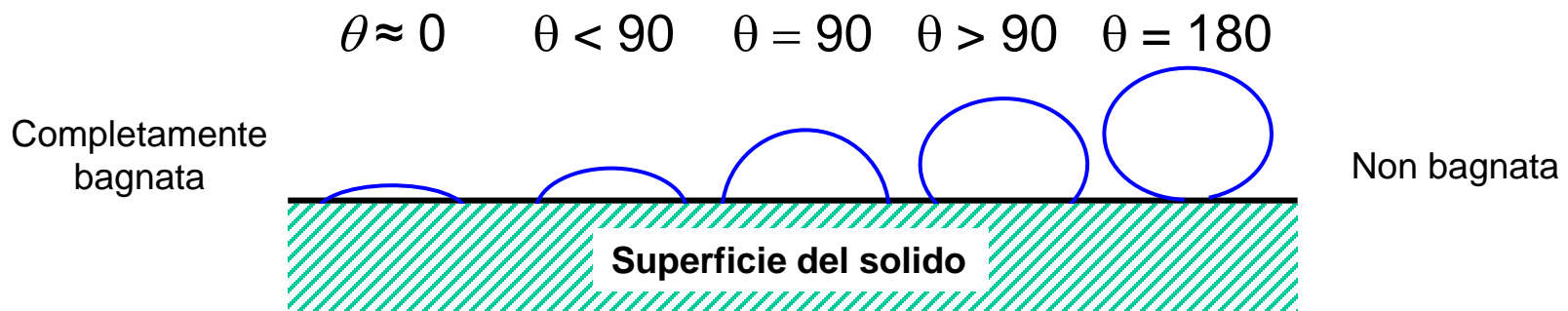
Tensione superficiale γ : $\gamma = \frac{dw}{dS}$

(lavoro da compiere per far aumentare la superficie di una quantità unitaria)

Composto :	n-C ₆ H ₁₄	H ₂ O	Hg
γ (mN·m ⁻¹):	18.4	72.8	425.4

L'energia superficiale genera una sorta di pelle per i liquidi

Bagnabilità e angolo di contatto (θ) di liquido su una superficie:

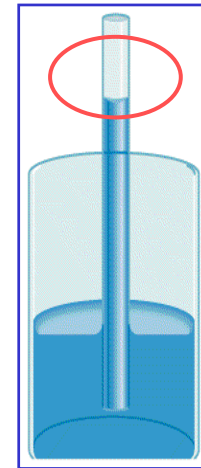




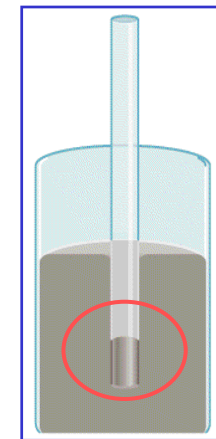
Capillarità e Tensione Superficiale

Definizione di Capillarità: L'**innalzamento spontaneo** di un liquido in uno stretto tubo (capillare).

a) L'acqua forma un **menisco concavo** in un tubo di vetro (prevale l'*adesione*)



b) Hg forma un **menisco convesso** (prevale la *coesione*)





Origine della Capillarità

Causa: - bilancio tra:

Forze Adesive :

- le forze tra le molecole del liquido ed il loro contenitore.
- aiutano il fenomeno della capillarità

Forze Coesive :

- le forze intermolecolari tra le molecole del liquido
- impediscono il fenomeno della capillarità.



Misccele omogenee di due o più sostanze (**Solvente** + **soluti**)

Possono esistere in fase gassosa (miscugli), solida (leghe, amalgami) o liquida. Il termine soluzioni spesso si identifica con queste ultime.

Modi di esprimere la composizione di soluzioni :

- a) Frazione molare: $\chi = (n_i / \Sigma n)$
- b) Molarità : $M = n_i / V$ (*moli litro⁻¹*) [C]
- c) Normalità : $N = z_e n_i / V$ (*equivalenti litro⁻¹*)
- d) Molalità : $M = 1000 n_i / m$ (*moli / kg di solvente*)
- e) % in peso : $\%(i) = 100 m_i / m$
- f) % in volume : $\%(i) = 100 V_i / V$
- g) % peso/volume: $\%(i) = 100 m_i / V$

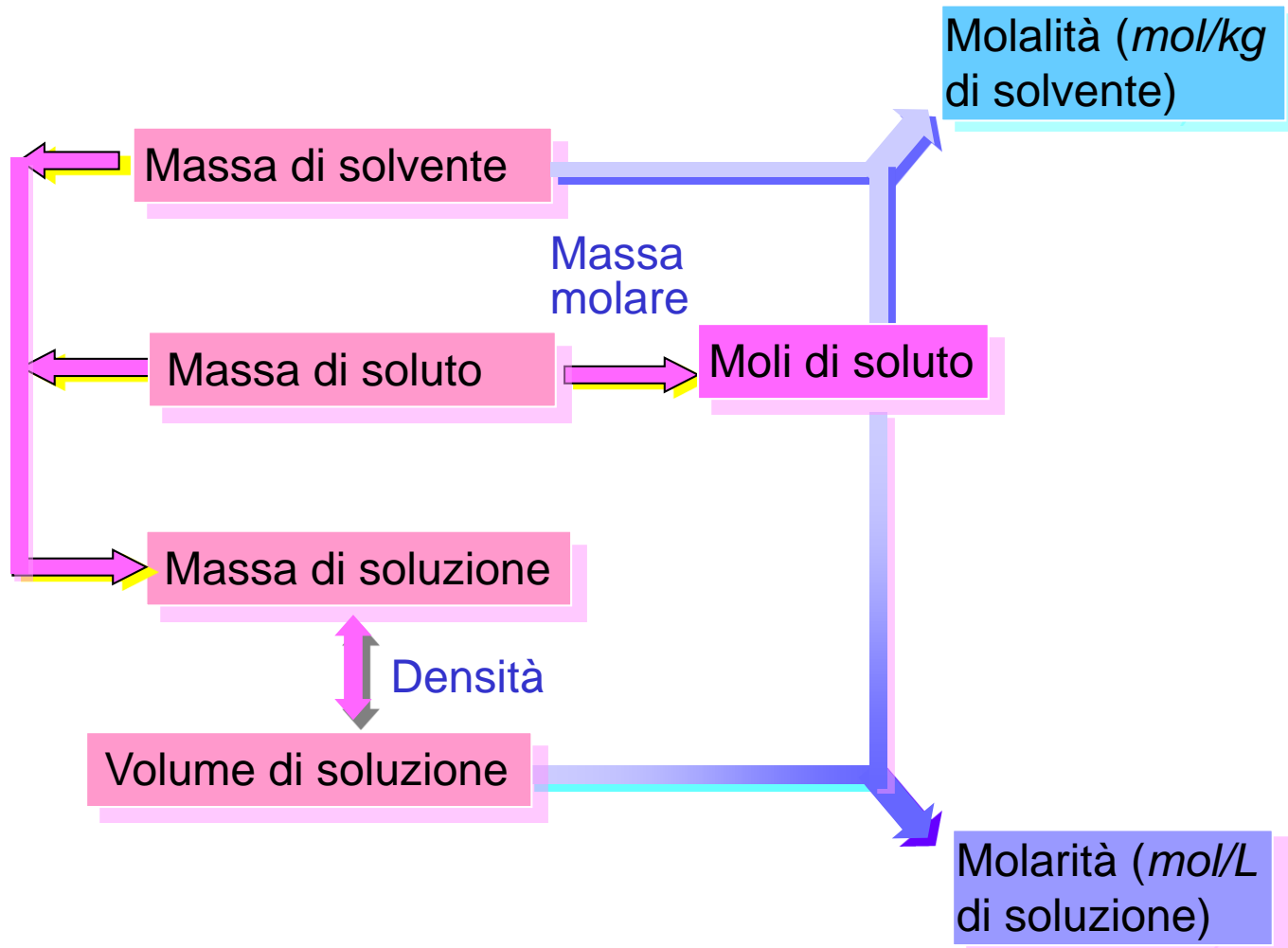
L'esistenza di soluzioni è legata :

1) all'esistenza di interazioni tra solvente e soluto favorevoli ($\Delta H_{solv} < 0$)

2) al maggior disordine del miscuglio rispetto ai componenti puri ($\Delta S > 0$)



Modi di Esprimere la Concentrazione





Variazioni di energia e formazione di soluzioni

- Esistono tre stadi energetici nel formare una soluzione:
 - separazione delle molecole di soluto (ΔH_1),
 - separazione delle molecole di solvente (ΔH_2), e
 - formazione di interazioni soluto-solvente (ΔH_3).

- Si definisce come variazione di entalpia nel processo di soluzione la quantità

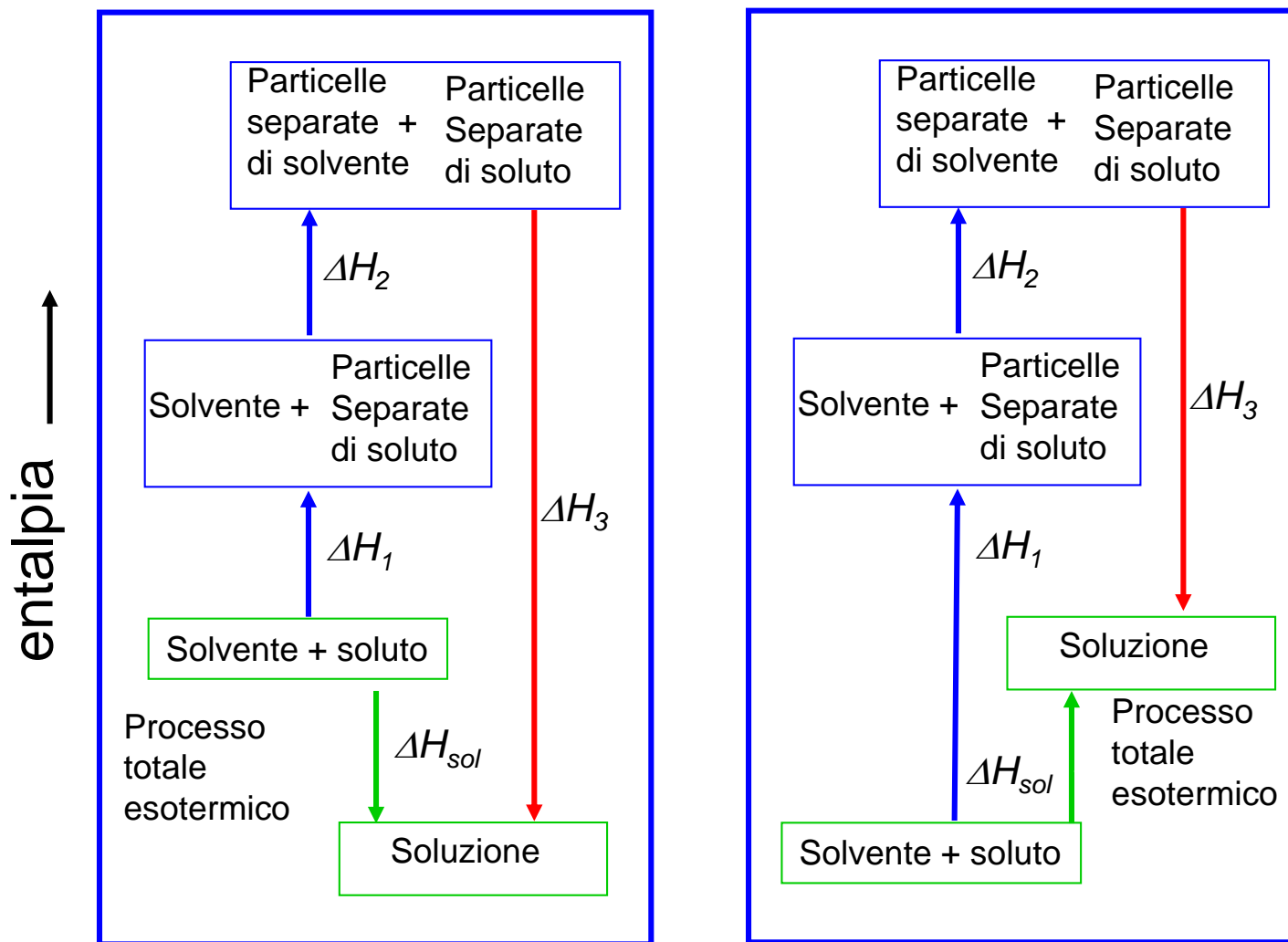
$$\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

- Il ΔH_{soln} può essere sia positivo che negativo in dipendenza dalle forze intermolecolari coinvolte.



Energetica nel Processo di Dissoluzione

- **Rompere le forze attrattive intermolecolari costituisce sempre un processo endotermico.**
- **Formare forze attrattive intermolecolari è sempre esotermico.**
- **Per determinare se il ΔH_{soln} è positivo o negativo, si deve prendere in considerazione l'entità di tutte le interazioni soluto-soluto e soluto-solvente :**
 - ΔH_1 e ΔH_2 sono entrambe positive.
 - ΔH_3 è sempre negativo.
 - E' possibile avere sia
 - ❖ $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ o
 - ❖ $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$.





Entalpia di Soluzione e Solubilità

Esempi:

- L'aggiunta di NaOH all'acqua presenta un $\Delta H_{\text{soln}} = -44.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- L'aggiunta di NH_4NO_3 all'acqua porta a un $\Delta H_{\text{soln}} = +26.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

“Regola”: i solventi polari sciolgono soluti polari. I solventi non-polari sciolgono soluti non-polari. Perché?

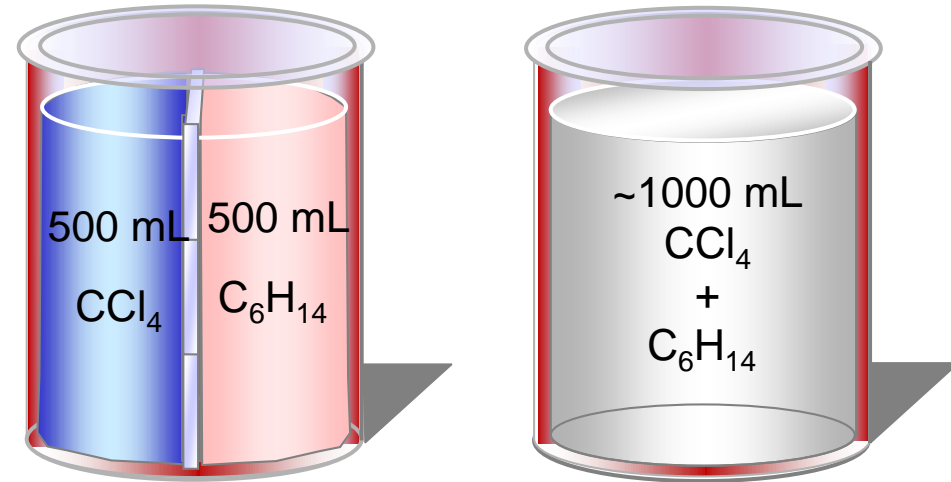
- Se il ΔH_{soln} è troppo endotermico una soluzione non si potrà formare.
- NaCl in benzina: le forze ione-dipolo sono deboli perché la benzina è non-polare. Perciò, le forze ione-dipolo non compensano la separazione degli ioni.
- Acqua in ottano: l'acqua ha forti legami a H. Non ci sono forze attrattive significative tra l'acqua e l'ottano per compensare i legami ad H (le forze di dispersione di London sono molto inferiori alle interazioni per legame a idrogeno).



- Un processo spontaneo avviene senza intervento esterno.
- Quando l'energia del sistema diminuisce (p.es. caduta di un oggetto in un punto ad energia potenziale più bassa), il processo è spontaneo.
- Alcuni processi spontanei non implicano che il sistema passi ad uno stato energetico più basso (p.es. una reazione endotermica).
- Se il processo porta ad un maggior stato di disordine, allora il processo è spontaneo. Cioè il contributo entropico può superare il contributo entalpico, rendendo il processo spontaneo ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

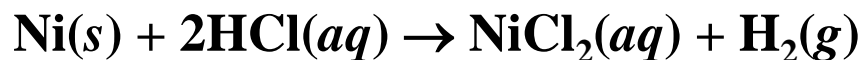
Formazione di Soluzioni per Processi Fisici

- Esempio: una miscela di CCl_4 and C_6H_{14} è meno ordinata dei due liquidi separati. Perciò, essi si mescolano spontaneamente anche se il ΔH_{soln} è molto vicino a zero. (In altri casi il ΔH_{soln} può essere positivo!)
- Ci sono soluzioni che si formano per processi fisici ed altre per processi chimici.



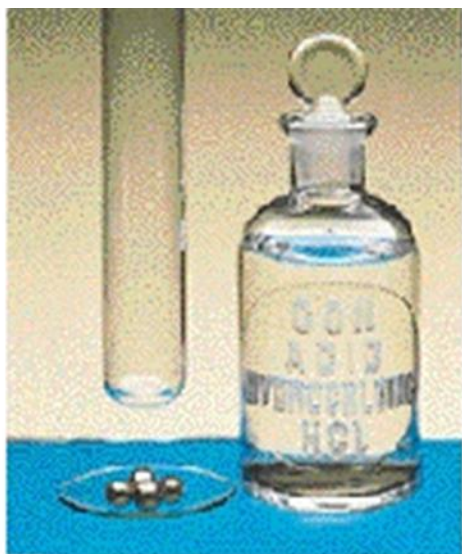
Formazione di Soluzioni per Processi Chimici

Si consideri la reazione di attacco acido del Nichel:

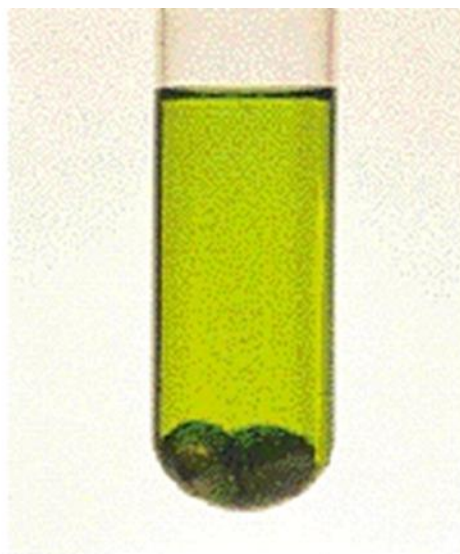


(in cui la forma chimica della sostanza è variata ($\text{Ni} \rightarrow \text{NiCl}_2$)).

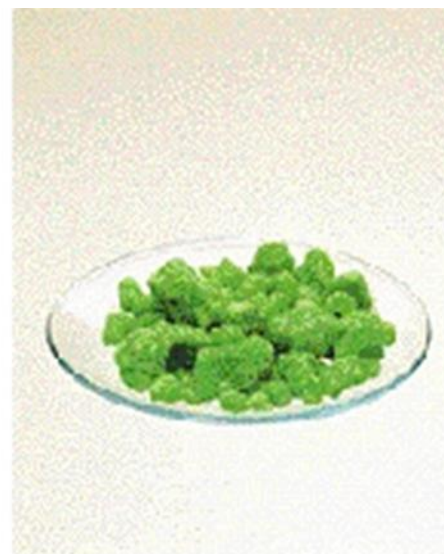
Quando si rimuove tutta l'acqua dalla soluzione, non si ha più Ni ma solo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Perciò, la dissoluzione del Ni in HCl è un tipico processo chimico e non di dissoluzione di un composto in un solvente.



(a)



(b)

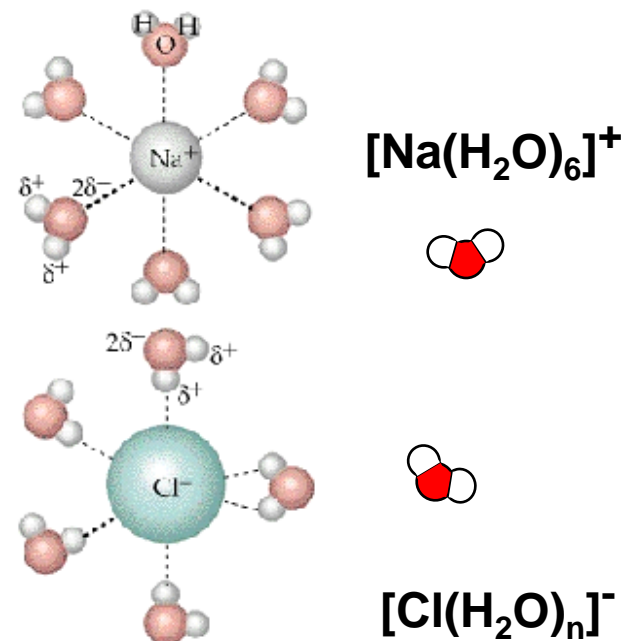
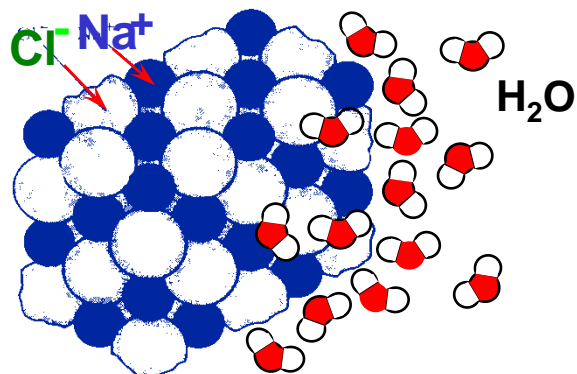


(c)

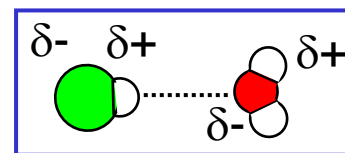
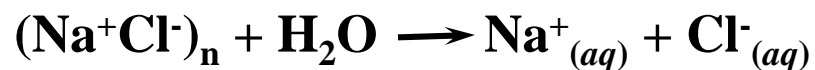
Soluzioni per Ionizzazione e Dissociazione Ionica

solido ionico

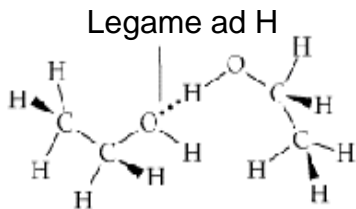
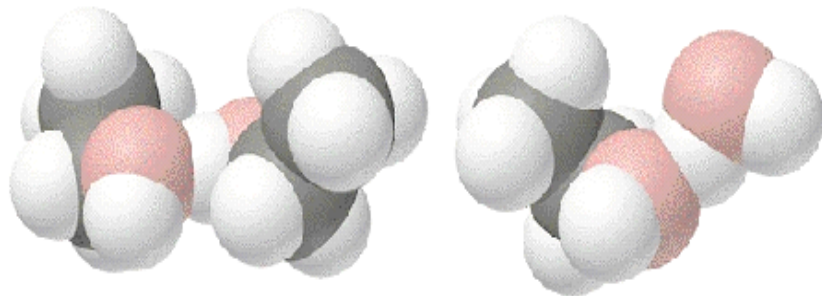
liquido polare



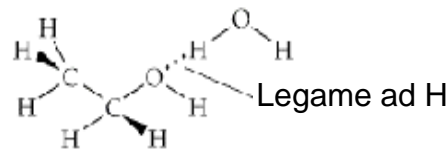
Ionizzazione (per polimeri ionici)



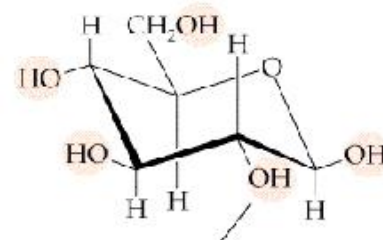
Dissociazione per molecole polari



(a)



(b)



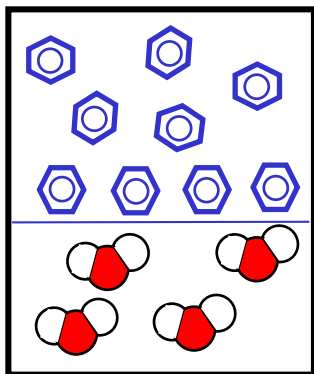
Legame ad H



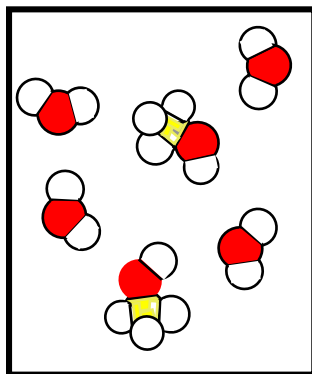
La presenza di gruppi -OH in una molecola la rende solubile in acqua se la parte idrocarburica è limitata (per es. etanolo).

Un elevato numero di gruppi -OH in una molecola fa aumentare la solubilità in acqua del composto (per esempio glucosio).

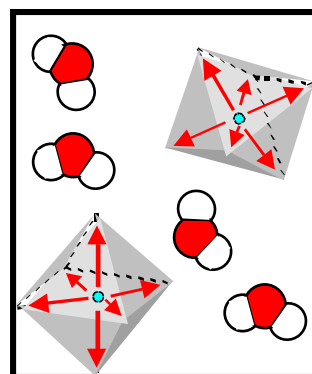
Il Simile Scioglie il Simile



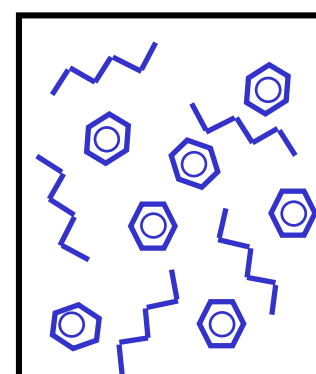
liquidi immiscibili
H₂O - C₆H₆



liquidi miscibili
H₂O - CH₃OH
polari



solido solubile
NaCl - H₂O
ione - dipolo



liquidi miscibili
C₆H₆ - n-C₆H₁₃
non polari

Solubilità di una sostanza in un determinato solvente (S) in g·L⁻¹ :

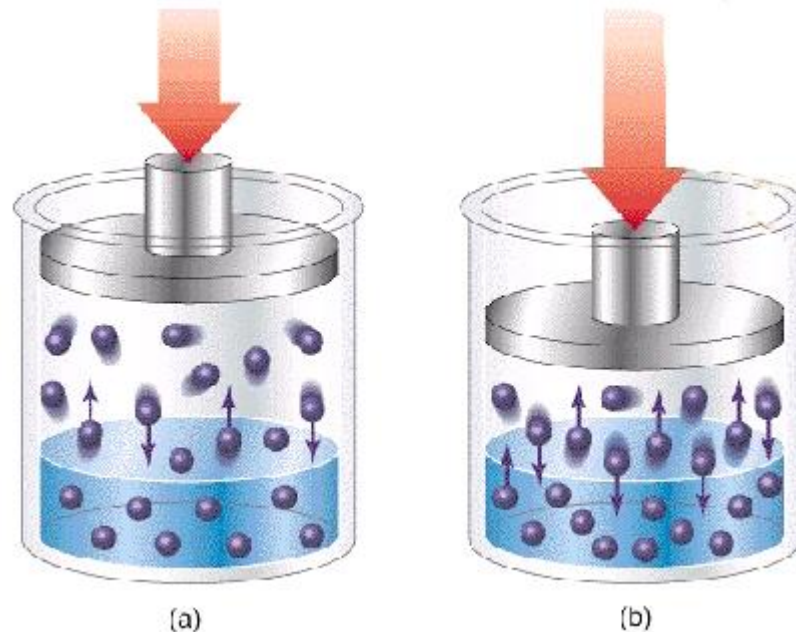
Concentrazione della soluzione in equilibrio con la sostanza pura (l o s).
La soluzione si dice satura in quel componente. Cambia in funzione
della composizione della soluzione.



Effetti della Pressione sulla Solubilità di Gas

La solubilità di un gas in un liquido è funzione della pressione del gas.

Maggiore è la pressione, più le molecole del gas saranno vicine a quelle del solvente e maggiore sarà la probabilità di una molecola di gas di venire in contatto con la superficie e di entrare nella soluzione.



- Perciò, **maggiore è la pressione, maggiore è la solubilità.**
- Più bassa è la pressione, un numero inferiore di molecole del gas sono vicine a quelle del solvente e minore è la solubilità.



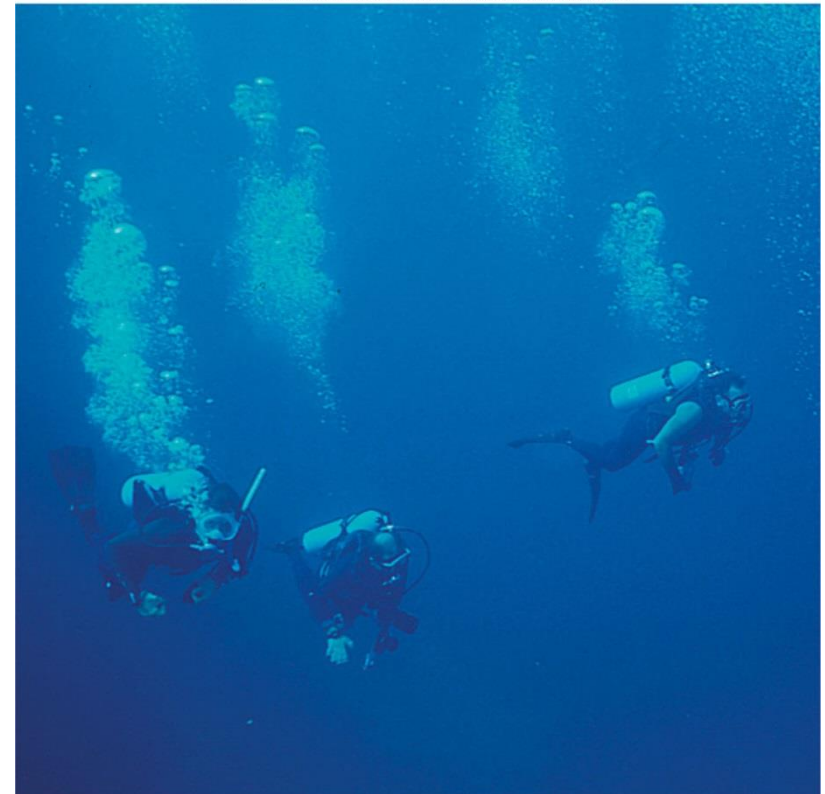
Una relazione quantitativa tra solubilità del gas e pressione

$$S_{\text{gas}} = k_{\text{H}} \times P_{\text{gas}}$$

La solubilità di un gas (S_{gas}) è direttamente proporzionale alla **pressione parziale** del gas (P_{gas}) sopra la soluzione.

k_{H} = costante della legge di Henry per un gas; unità in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

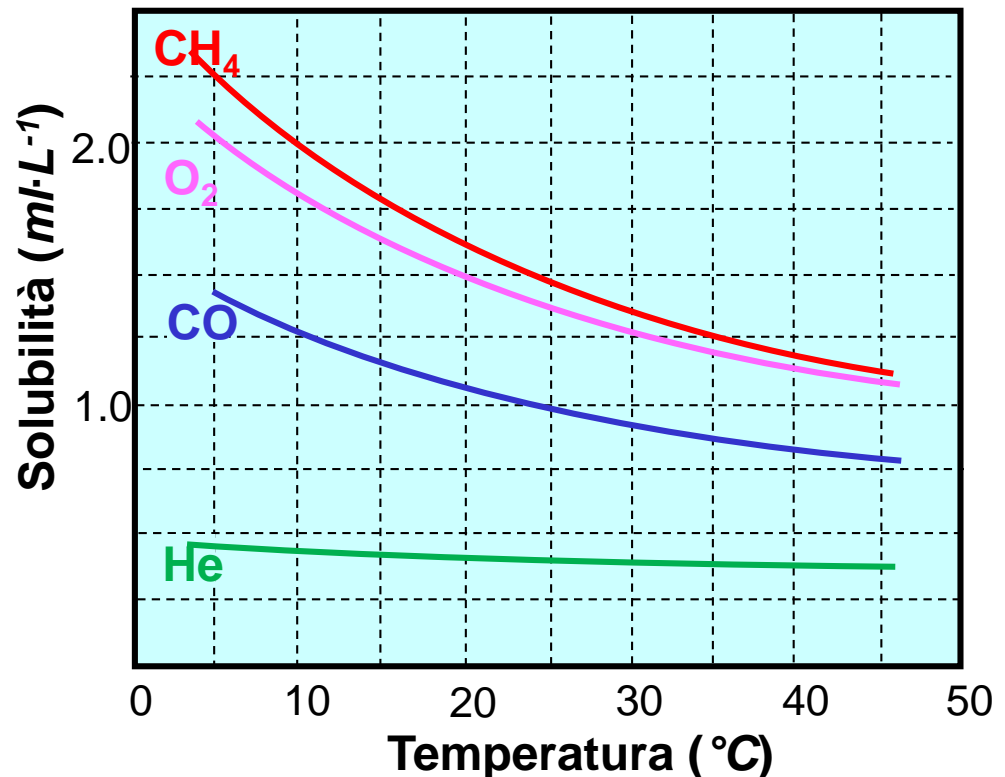


Implicazioni per immersioni!

Per tutti i gas, $\Delta H_{\text{soluto}} = 0$, $\Delta H_{\text{idr}} < 0$; per cui, $\Delta H_{\text{soln}} < 0$



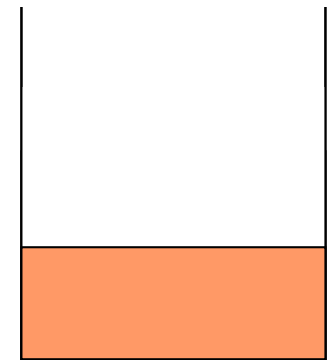
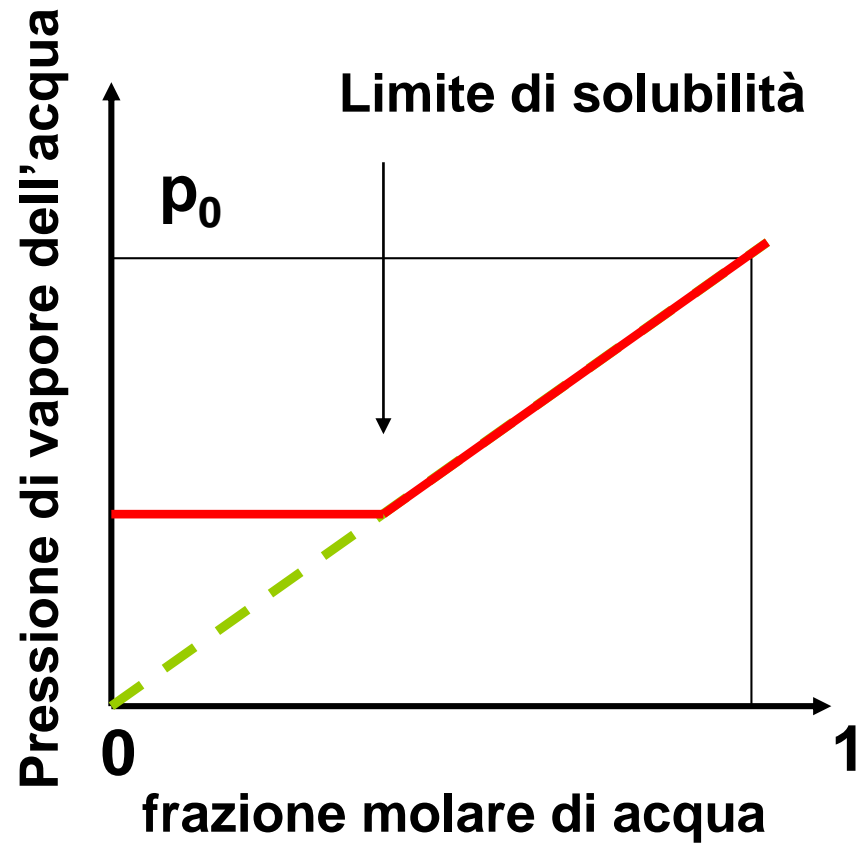
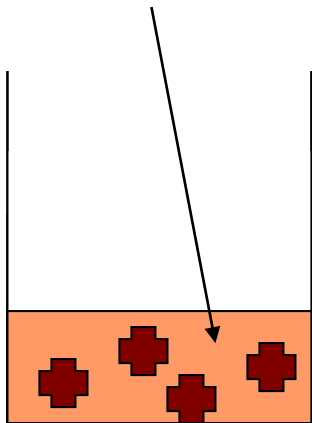
Implicazioni: la solubilità di gas in acqua diminuisce aumentando la temperatura





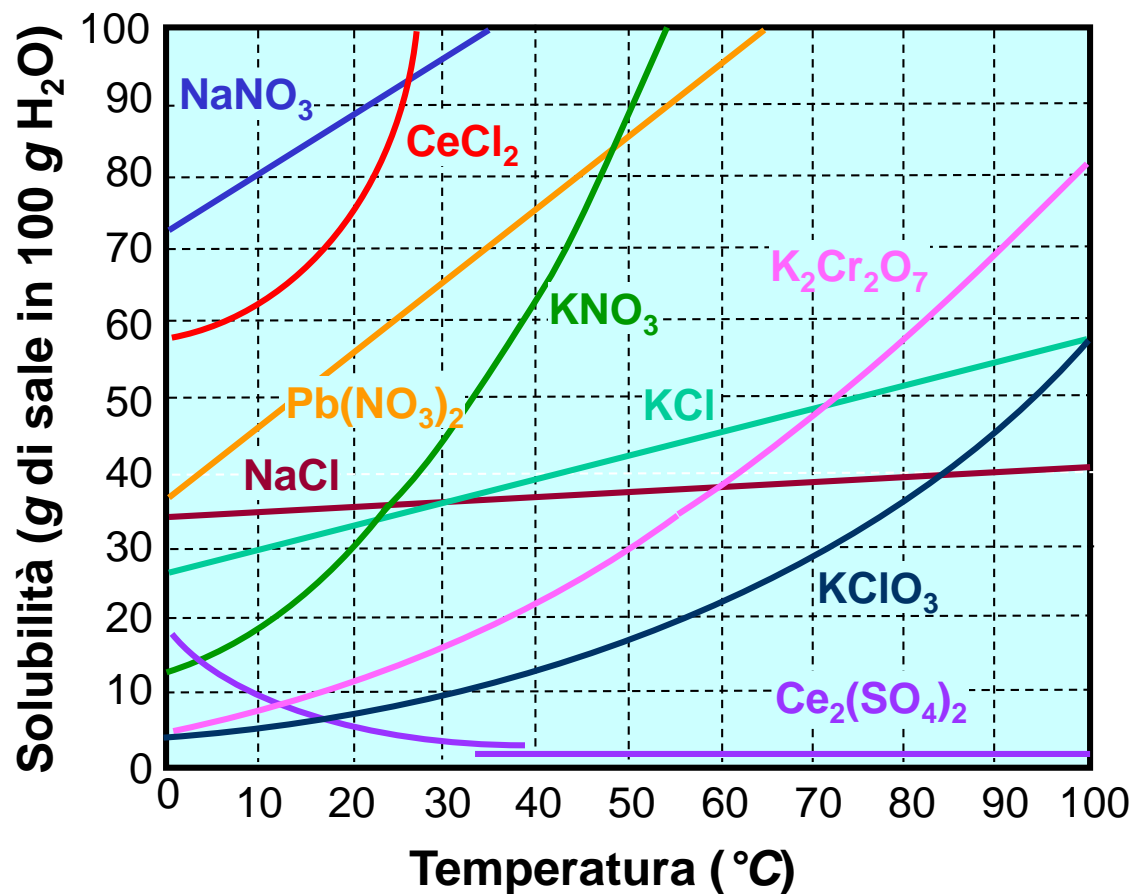
Soluzioni Sature e Precipitazione da Soluzioni

**Concentrazione
in fase liquida =
limite di
solubilità**





Fattori che Influenzano la Solubilità di Sali (Temperatura)





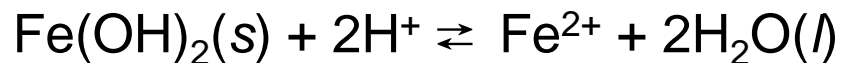
Diagrammi di Predominanza e Solubilità

Un diagramma di predominanza è un diagramma con due variabili di composizione come assi e che mostra le fasi stabili e le solubilità in un sistema solido-soluzione.

Es.: Diagrammi p_{CO_2} -pH in soluzioni di ioni Fe^{2+} . (diapositiva 45)

Grafici con variabili $\log p_{\text{CO}_2}$ vs. pH. Si assume di conoscere la somma delle $\Sigma\text{Fe} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1) Linea $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$



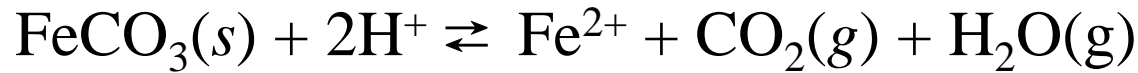
$$*K_{s0_{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log *K_{s0_{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})}} - 2\text{pH} + \text{pFe} = 0 \quad ;$$

$$12.85 - 2\text{pH} + 4 = 0 \quad \text{pH} = 8.43$$

Diagramma di Predominanza $\text{Fe(OH)}_2/\text{FeCO}_3$

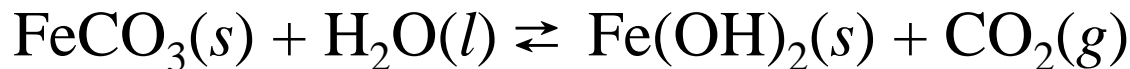
2) Linea $\text{FeCO}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$



$${}^*K_{ps0_{\text{FeCO}_3(\text{s})}} = \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\begin{aligned} \log p_{\text{CO}_2} &= \log {}^*K_{ps0_{\text{FeCO}_3(\text{s})}} - 2\text{pH} + \text{pFe} = 7.40 - 2\text{pH} + 4 \\ &= 11.90 - 2\text{pH} \end{aligned}$$

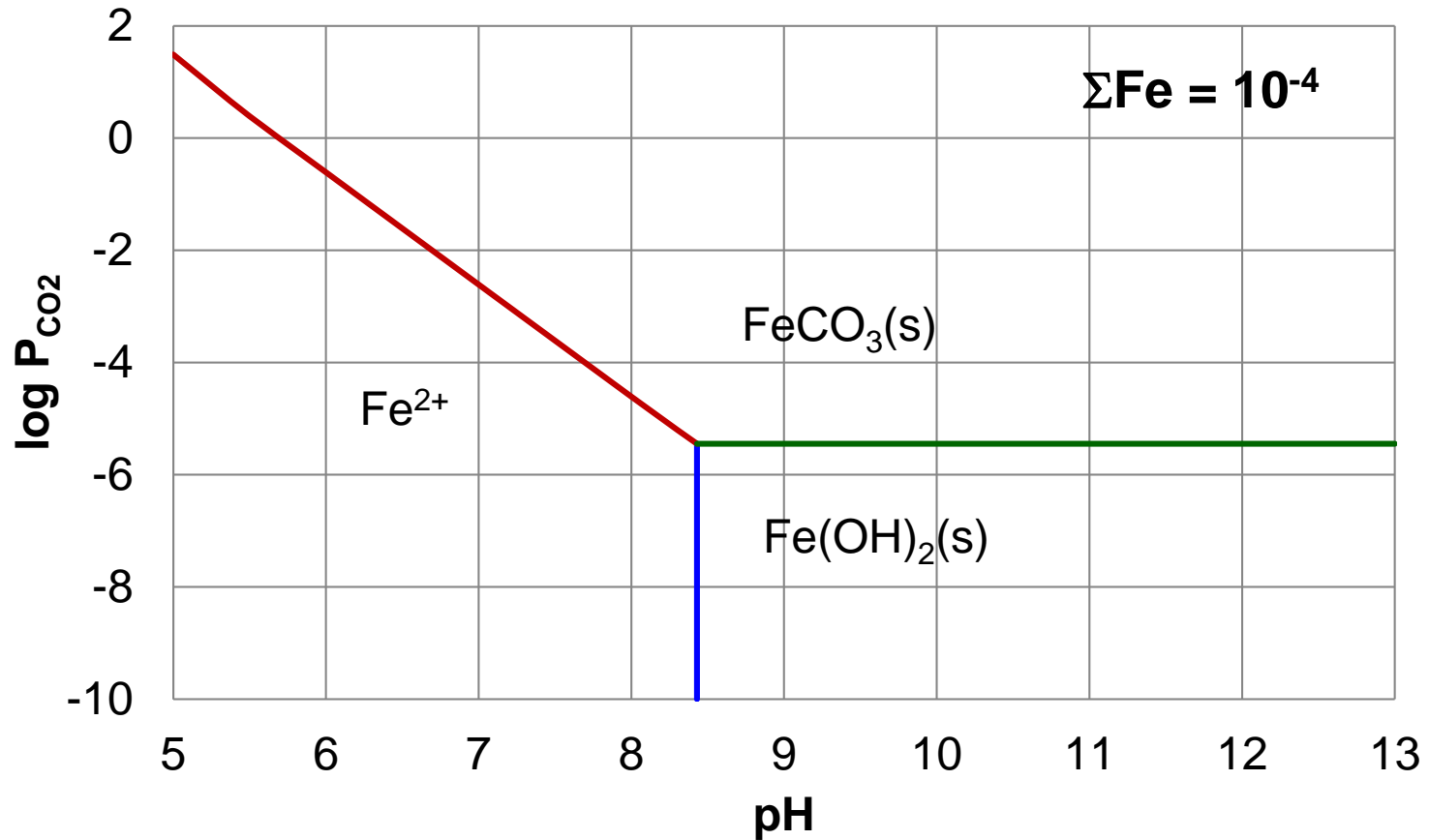
3) Linea $\text{FeCO}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$



$$K = \frac{{}^*K_{ps0_{\text{FeCO}_3}}}{{}^*K_{s0_{\text{Fe(OH)}_2}}} = p_{\text{CO}_2} = \frac{10^{7.4}}{10^{12.85}} \quad \log p_{\text{CO}_2} = -5.45$$



Diagramma di Predominanza $\text{Fe(OH)}_2/\text{FeCO}_3$

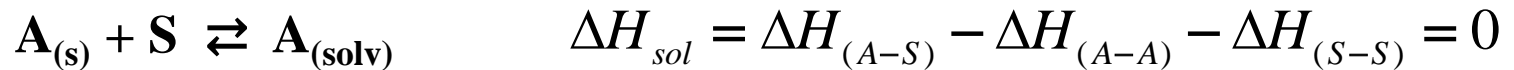


Semplificato!



Soluzioni Ideali

Soluzione ideale: caratterizzata da $\Delta H_{sol} = 0$; i legami intermolecolari formati nella dissoluzione del soluto nel solvente sono uguali alla media dei legami intermolecolari tra molecole di solvente e dei legami intermolecolari tra le molecole di soluto.



Calore di formazione di una mole di soluzione ideale :

$$\Delta H_{f(A-S)}^0 = \chi_A \Delta H_{f(A-A)}^0 + \chi_B \Delta H_{f(S-S)}^0$$

Entropia di una soluzione ideale (gas ideali (A e B)) [legge di stato] :

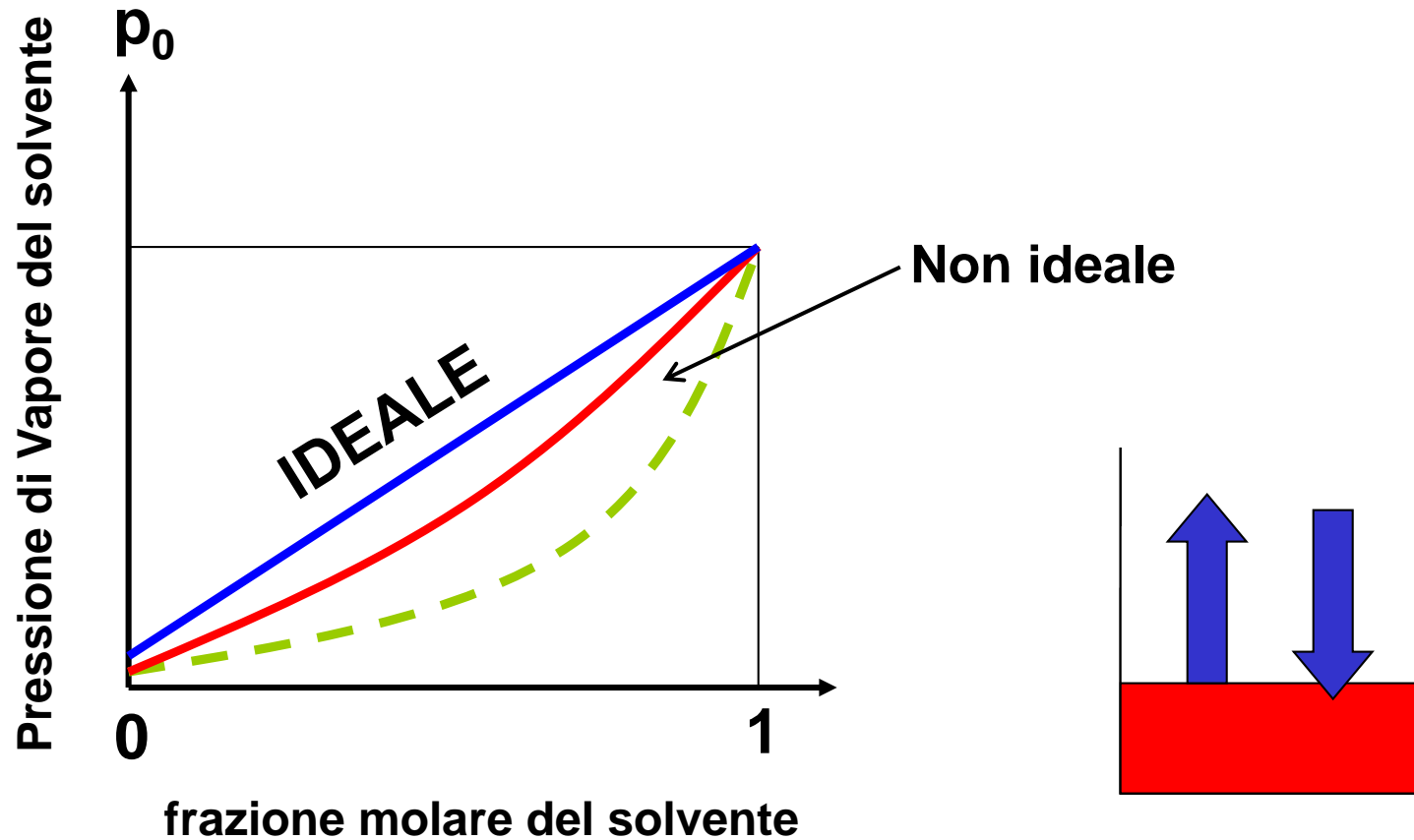
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_A = n_A R \ln \frac{V}{V_A} \\ \Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B} \end{array} \right. \implies \Delta S_{tot} = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}$$

$$= -n_A R \ln \chi_A + n_B R \ln \chi_B \quad \text{e dividendo per } n_a + n_b$$

$$\Delta S_{mix} = -\chi_A R \ln \chi_A + \chi_B R \ln \chi_B$$



Soluzioni Ideali e non-Ideali

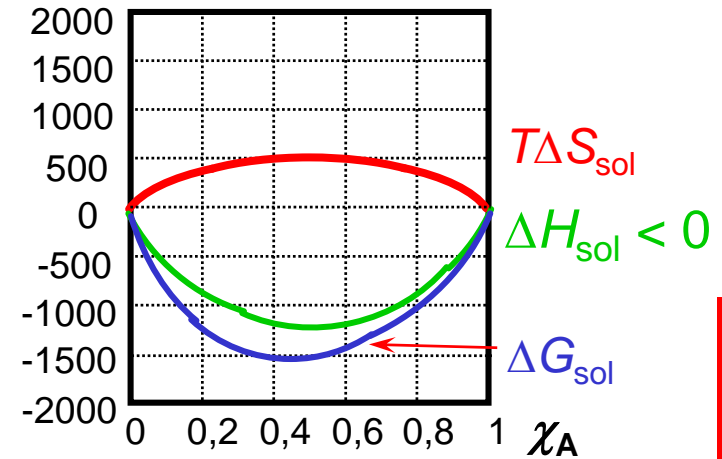
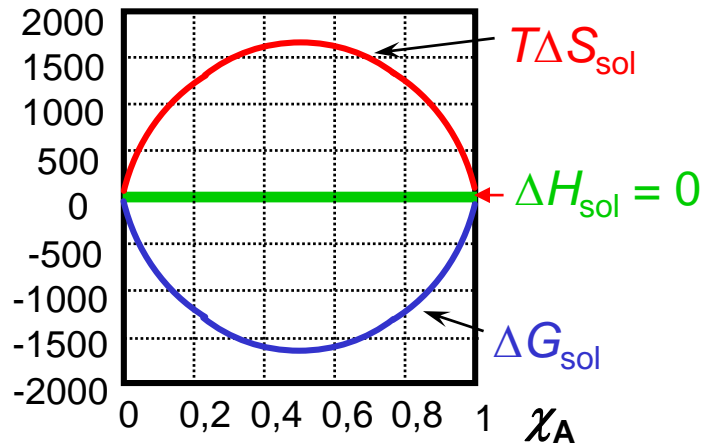


Proprietà Termodinamiche delle Soluzioni

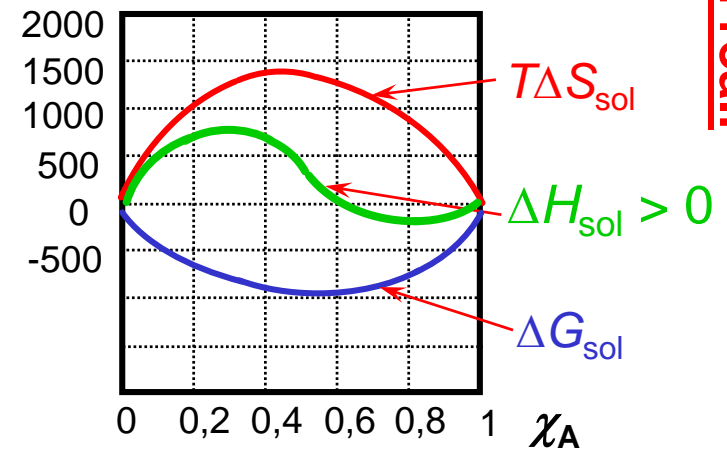
$$\begin{aligned}\Delta G_{sol} &= \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol} \\ &= \chi_A RT \ln \chi_A + \chi_B RT \ln \chi_B\end{aligned}$$

(per una mole di soluzione)

Soluzione ideale



Soluzioni reali

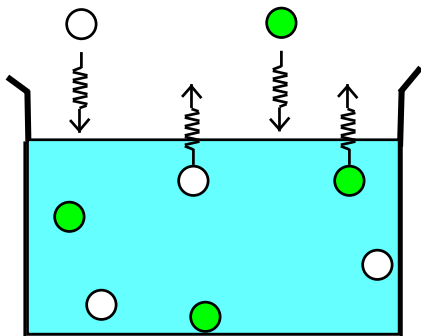




Proprietà Colligative delle Soluzioni

Sono le proprietà delle soluzioni che dipendono dal numero delle particelle (molecole, ioni) di soluto e solvente presenti, ma non dalla natura del soluto.

- 1) Tensione di vapore;
- 2) Innalzamento del punto di ebollizione;
- 3) Abbassamento del punto di congelamento;
- 4) Pressione osmotica



Tensione di vapore

E' la pressione del vapore presente all'equilibrio.

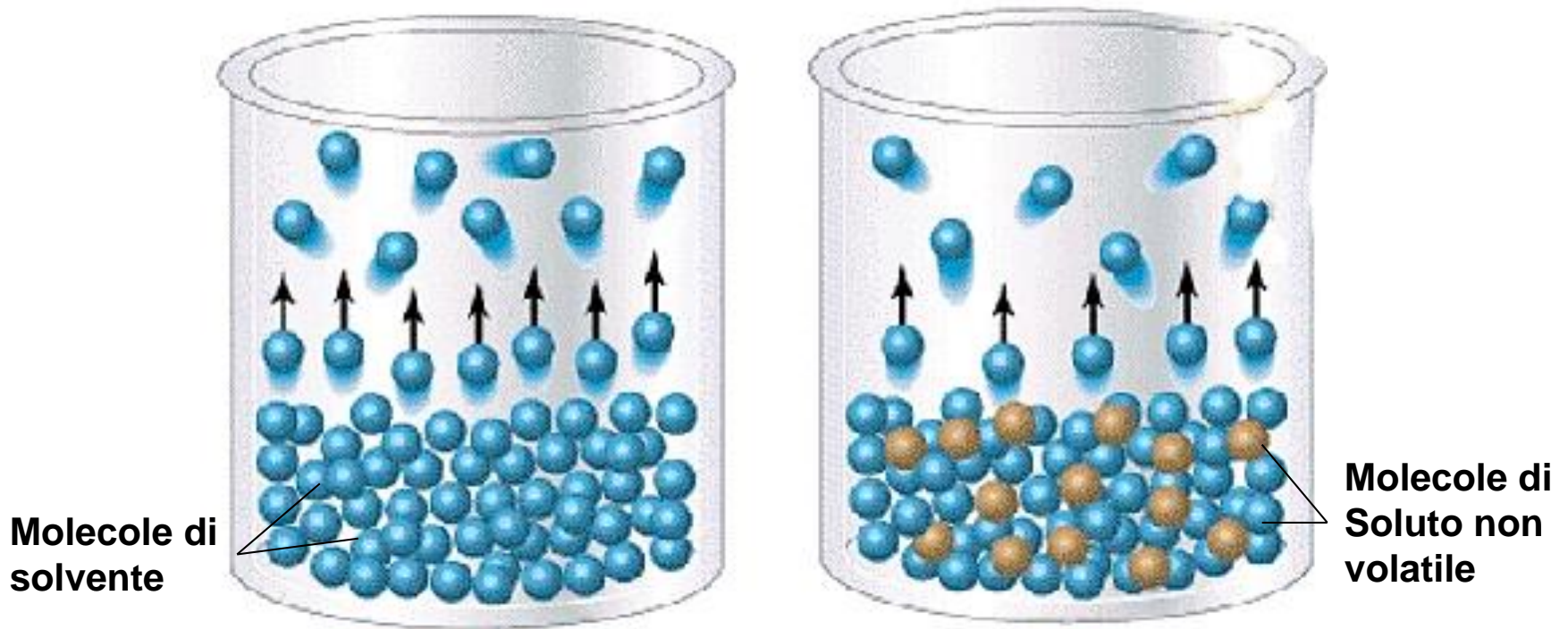
E' determinata dall'entità delle forze intermolecolari presenti nel liquido. Aumenta con la temperatura.

La tensione di vapore di un componente in una soluzione è pari al prodotto della frazione molare per la tensione di vapore del componente puro

$$P_A = \chi_{A(l)} P_A^0 \quad ; \quad P_B = \chi_{B(l)} P_B^0$$



Abbassamento della Tensione di Vapore



La presenza di particelle estranee non volatili in un solvente ne abbassa la tensione di vapore

Ha origini entropiche!

Legge di Roult (Soluzioni Ideali)

La presenza di un soluto non volatile abbassa la tensione di vapore di un solvente proporzionalmente alla sua frazione molare.

$$P_{soluz.} = \chi_{solvente} P_{Solvente}^0$$

P_{soln} = tensione di vapore della soluzione

$\chi_{solvente}$ = frazione molare del solvente

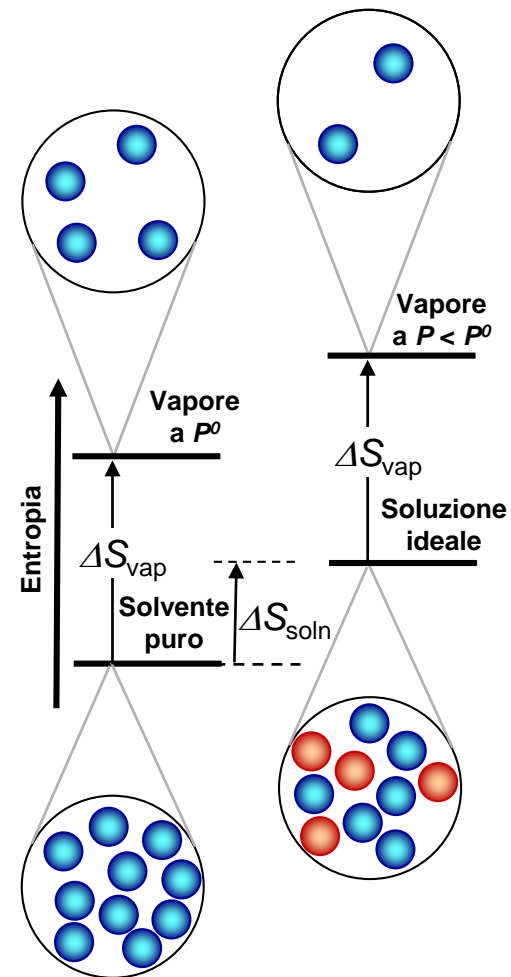
$P_{solvente}^0$ = tensione di vapore del solvente puro

$$P_A = \chi_{A(l)} P_A^0 \quad ; \quad P_B = \chi_{B(l)} P_B^0$$

$$P = P_A + P_B = \chi_{A(l)} P_A^0 + \chi_{B(l)} P_B^0$$

La Legge di Roult Rivisitata

- Una **soluzione ha entropia superiore** a quella del solvente puro.
- Perciò il **vapore in equilibrio con la soluzione** deve avere una **entropia superiore** di quella del **vapore in equilibrio con il solvente puro**.
- L'entropia del vapore aumenta se le molecole possono muoversi più liberamente, cioè, se esse si trovano ad una pressione **inferiore**.
- Quindi per una soluzione vale per la fase gas la relazione: $P_{\text{soluzione}} < P^0$ con il conseguente **abbassamento della tensione di vapore e innalzamento della T di ebollizione**.

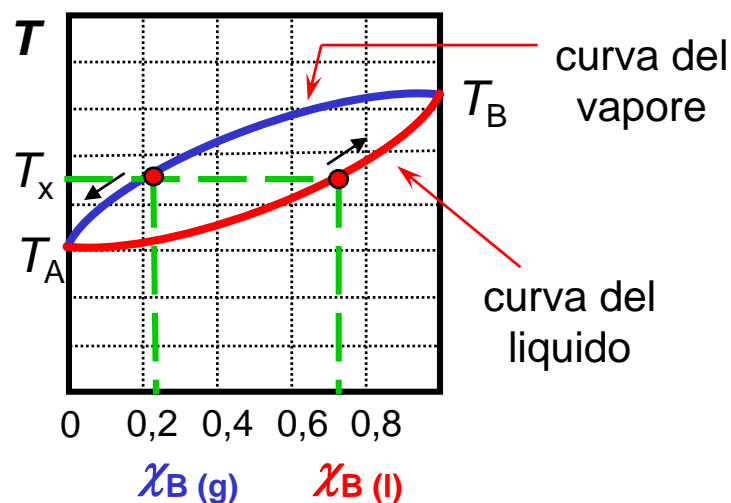
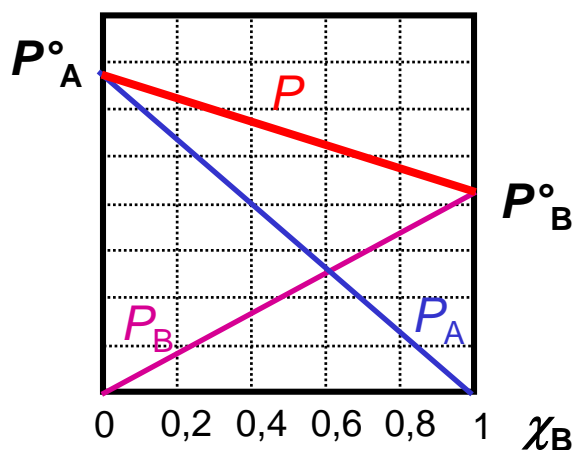


Tensione di Vapore e Composizione

Il vapore in equilibrio con una soluzione presenta una composizione diversa da quella del liquido.

$$\chi_{A(g)} = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{\chi_{A(l)}P_A^0 + \chi_{B(l)}P_B^0} \stackrel{\text{divid. per } P_A^0}{=} \frac{\chi_{A(l)}}{\chi_{A(l)} + \chi_{B(l)} \frac{P_B^0}{P_A^0}} \quad (\text{liquido})$$

Poiché: $\chi_{A(g)} + \chi_{B(l)} = 1$ si deduce che se $P_A^0 > P_B^0$ si ha $\chi_{A(g)} \geq \chi_{A(l)}$

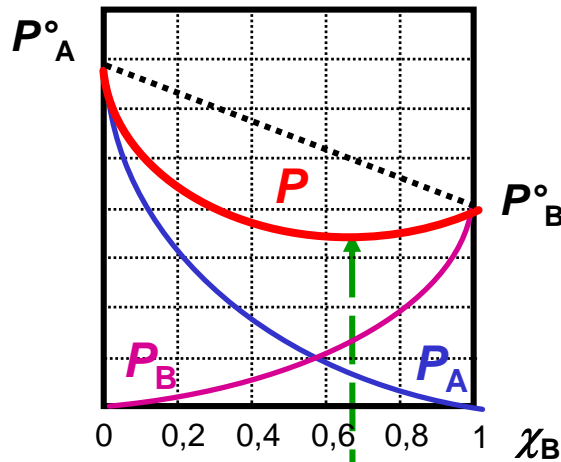




Liquidi che Deviano dalla Legge di Raoult

Azeotropo di massimo

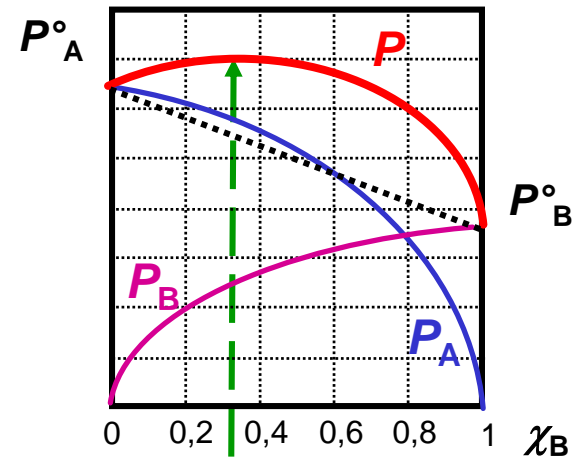
$\Delta H_{\text{sol}} < 0$ (inter. più forti)



Tensione di vapore della soluzione inferiore a quella dei due liquidi puri.

T_{eb} superiore a $T_{\text{eb.(A)}}$ e $T_{\text{eb.(B)}}$

$\Delta H_{\text{sol}} > 0$ (inter. più deboli)



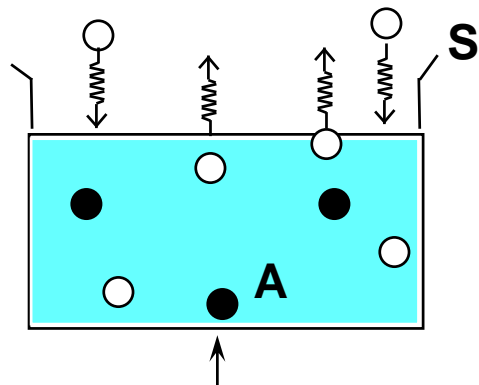
Tensione di vapore della soluzione superiore a quella dei due liquidi puri.

T_{eb} inferiore a $T_{\text{eb.(A)}}$ e $T_{\text{eb.(B)}}$

Azeotropo di minimo



Innalzamento Ebulloscopico ($\Delta T_{eb.}$) (Soluzioni di Soluti non Volatili)



↑
soluti non volatili
(sale, o molecola a PM elevato)

$$P = P_A + P_S = \chi_{A(l)} P_A^0 + \chi_{S(l)} P_S^0 = \\ = \chi_{S(l)} P_S^0 = (1 - \chi_A) P_S^0$$

$$\frac{(P_S^0 - P)}{P_S^0} = \frac{\Delta P}{P_S^0} = \chi_A$$

L'abbassamento relativo della tensione di vapore della soluzione di un soluto non volatile è pari alla frazione molare del soluto

$$\Delta P / P^0 = \chi_A = n_A / n_S = n_A MW_S / m_s = (MW_S / 1000) \cdot (1000 n_A / m_s) = k \cdot \mathcal{M} \cdot \nu \quad (\text{molalità})$$

$$\Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot \mathcal{M} \cdot \nu$$

Solvente	H ₂ O	C ₆ H ₆	CH ₃ COOH
k_{eb}	0.515	2.57	3.07

N.B.: ν è il numero di particelle in cui si ripartisce il composto quando ionizza o si dissocia

N.B. : In soluzioni diluite la **frazione molare del soluto** è praticamente uguale a moli (soluti) / moli (solvente).

Abbassamento Crioscopico ($\Delta T_{\text{crio.}}$)

Per raffreddamento di una soluzione diluita ad una certa T si separa il solvente solido puro. L'equilibrio si instaura sempre a temperature inferiori a quella del solvente puro (abbassamento crioscopico)

$$\Delta T_{\text{crio}} = k_{\text{crio}} \cdot \mathcal{M} \cdot \nu$$

costante crioscopica

molalità

ν = moli di particelle liberate in soluzione per mole di composto (che si dissocia)

Solvente	H ₂ O	C ₆ H ₆	CH ₃ COOH
T_{fus} (°C)	0	5.6	16.6
k_{crio}	1.85	5.10	3.90

$$k_{\text{crio}} = \frac{RT_{\text{fus}}^2}{n_A \Delta H_{\text{fus}}}$$

N.B.: La cristallizzazione è un metodo di purificazione di composti da soluzioni. L'abbassamento del punto di fusione in seguito alla presenza di impurezze è usato come metodologia per caratterizzare la purezza di un composto.



Costanti di Innalzamento Molale del Punto di Ebollizione e Abbassamento del Punto di Fusione

56

Solvente	Punto di eb. (°C)*	k_b (°C/m)	Punto di fusione (°C)*	k_f (°C/m)
Acido acetico	117.9	3.07	16.6	3.90
Benzene	80.1	2.53	5.5	4.90
Solfuro di carbonio	46.2	2.34	-111.5	3.83
Tetracloruro di carbonio	76.5	5.03	-23.0	30.0
Cloroformio	61.7	3.63	-63.5	4.70
Etere dietilico	34.5	2.02	-116.2	1.79
Etanolo	78.5	1.22	-117.3	1.99
Acqua	100.0	0.512	0.0	1.86

*a 1 atm.



Proprietà Colligative di Soluzioni Elettrolitiche

- **Si deve tenere in considerazione la completa dissociazione in ioni!**

fattore di van't Hoff (ν) = $\frac{\text{valore misurato per la soluzione elettrolitica}}{\text{valore atteso per la soluzione nonelettrolitica}}$

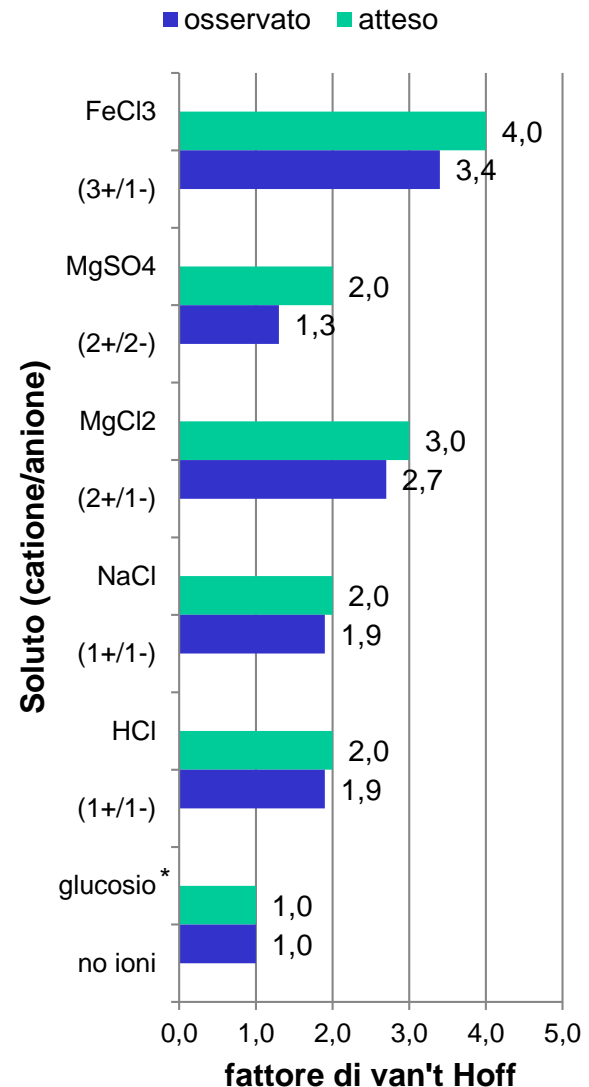
Questo fattore è moltiplicato nelle appropriate equazioni; per esempio,
$$\Pi = \nu(MW \cdot R \cdot T).$$

Per il comportamento **ideale**, $\nu = (\text{mol particelle in soluzione}) / (\text{mol soluto sciolto})$

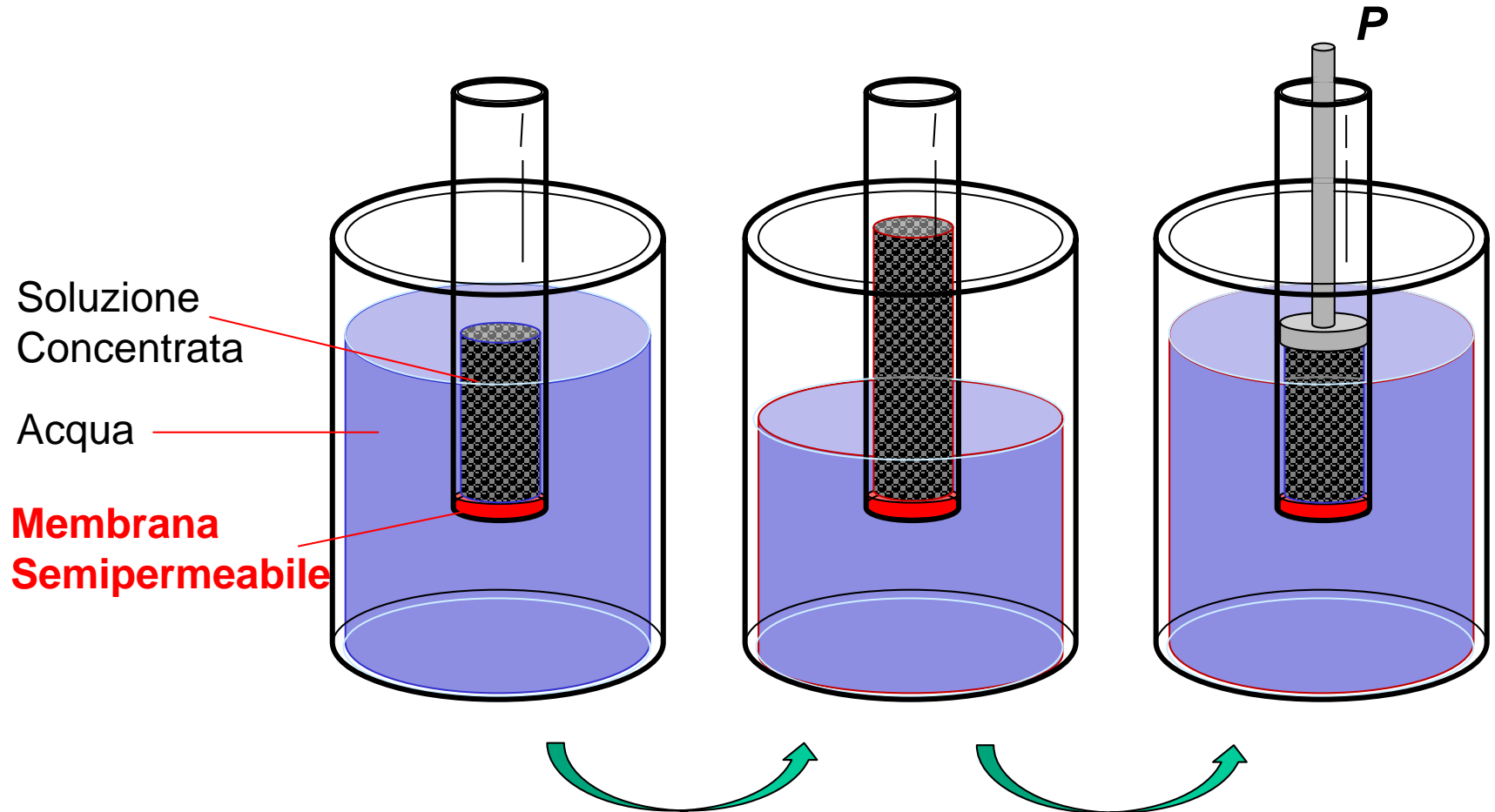
Ma le soluzioni **non sono ideali**; per esempio, per l'innalzamento del punto di ebollizione di soluzioni di NaCl, $\nu = 1.9$, non 2!

I dati suggeriscono che gli ioni non si comportano da *particelle realmente indipendenti* !

I valori osservati di ν sono **minori di** quelli predetti (attesi).



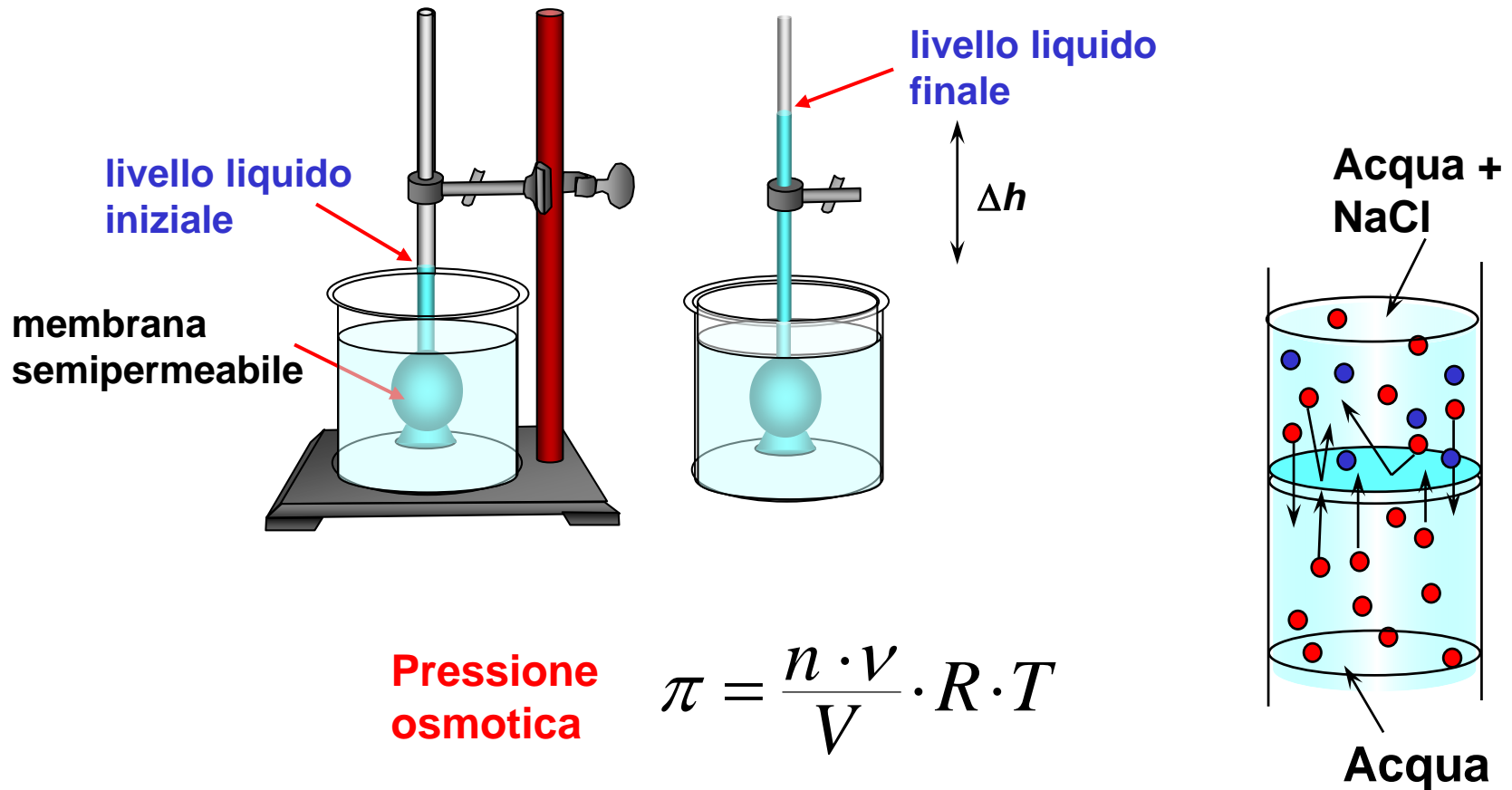
* non elettrolita mostrato per confronto





Pressione Osmotica

E' la pressione esercitata da un liquido puro a contatto con una membrana semipermeabile sul cui lato opposto insiste una soluzione.





Soluzioni Isotoniche ed Ipotoniche

- La pressione osmotica, π , è la pressione richiesta per bloccare l'osmosi:
- *Soluzioni isotoniche*: due soluzioni con la stessa π separate da una membrana semipermeabile.
- *Soluzione ipotonica*: una soluzione di π inferiore ad una soluzione ipertonica.
- **L'osmosi è un processo spontaneo.**
- I globuli rossi, i frutti, le cellule, etc. sono circondati da membrane semipermeabili e sono perciò soggetti a fenomeni di osmosi.

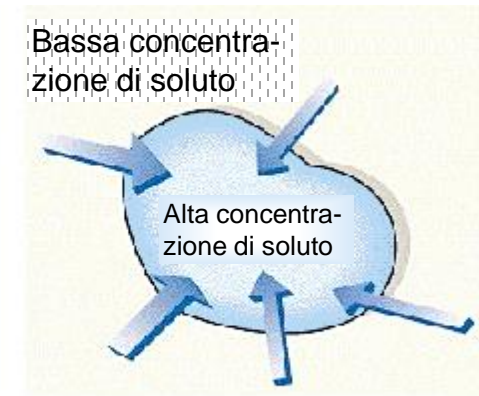
Osmosi: Crenazione ed Emolisi

Crenazione :

- I globuli rossi posti in soluzione ipertonica (relativa alla soluzione intracellulare);
- Esiste una concentrazione minore di soluto nel globulo che nel tessuto circostante;
- Si ha osmosi e l'acqua passa attraverso la membrana fuori dal globulo. Il globulo rinsecchisce (figura a)
- **Emolisi:** globuli rossi posti in soluzione ipotonica: si ha osmosi e l'acqua entra nel globulo che si rigonfia (figura b).



(a)



(b)



Diagrammi di Fase di Composti Puri

Stati stabili della materia in funzione di temperatura e pressione:

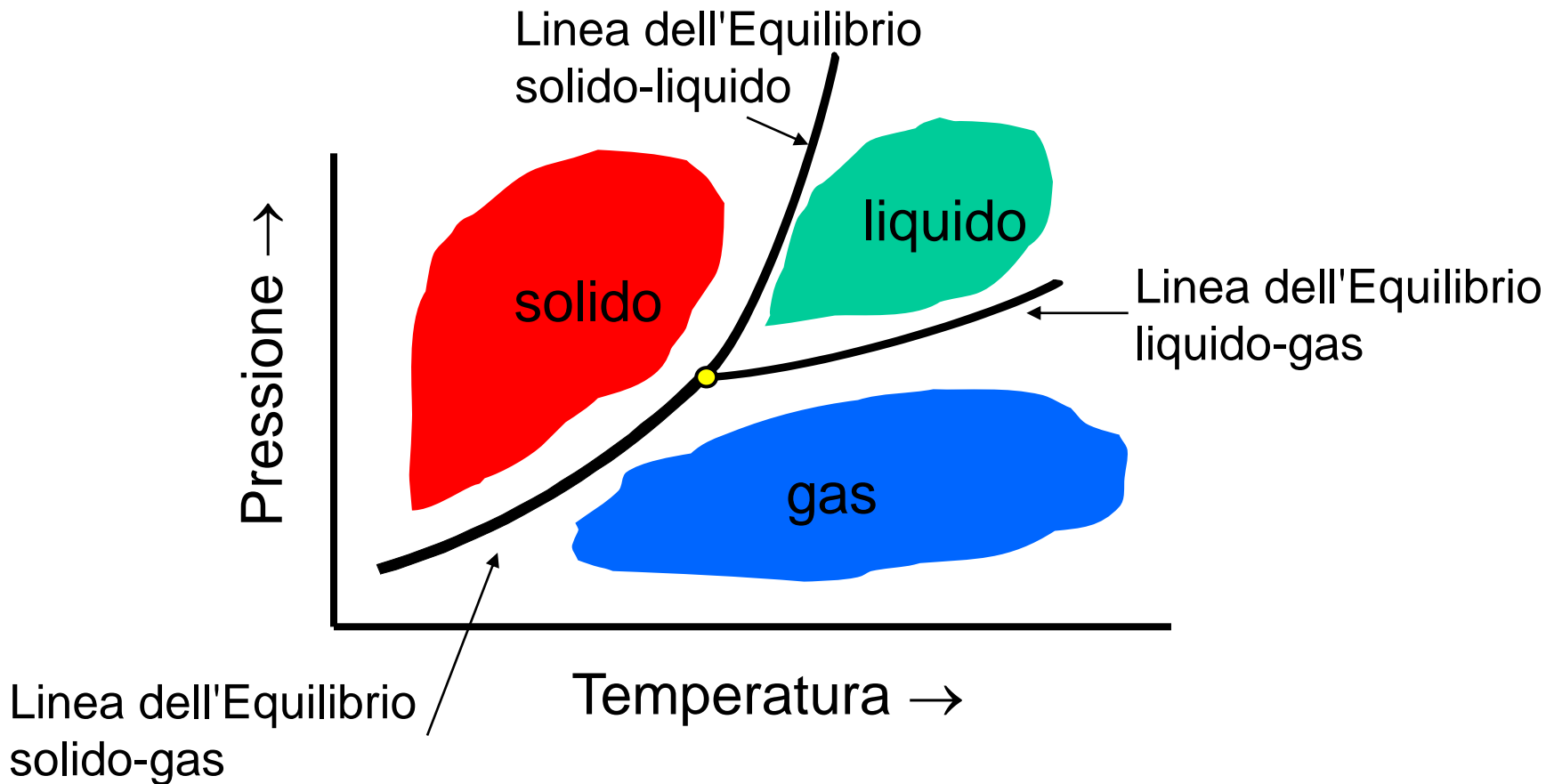
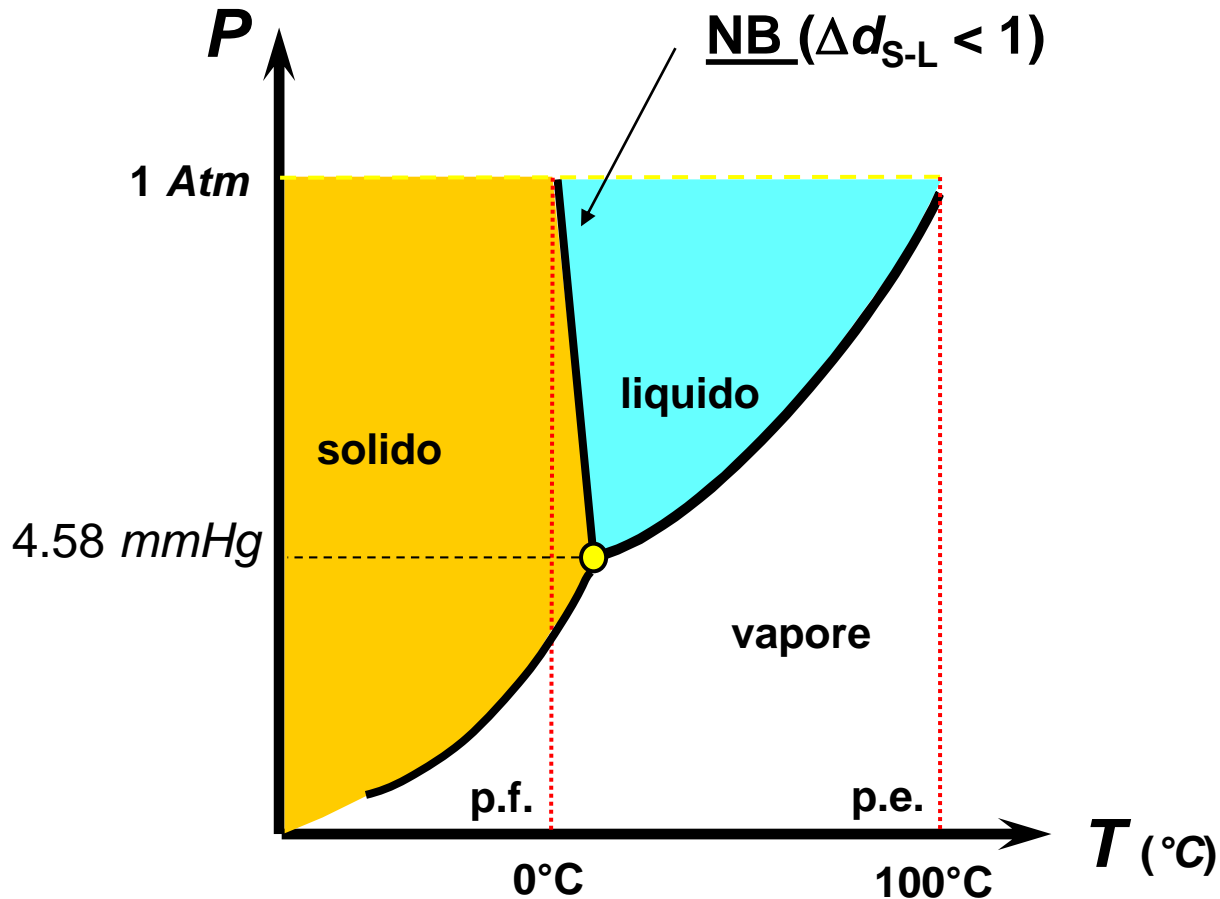
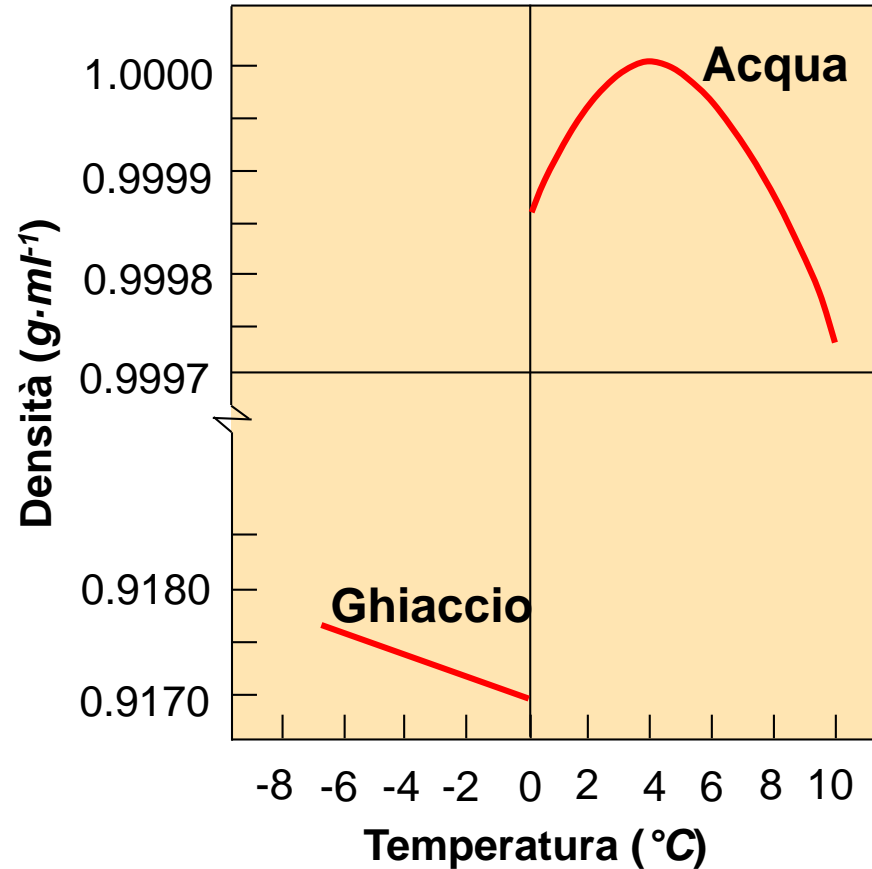


Diagramma di Stato dell'Acqua



Il ghiaccio galleggia sull'acqua liquida

L'Acqua ha un Massimo di Densità a 4°C

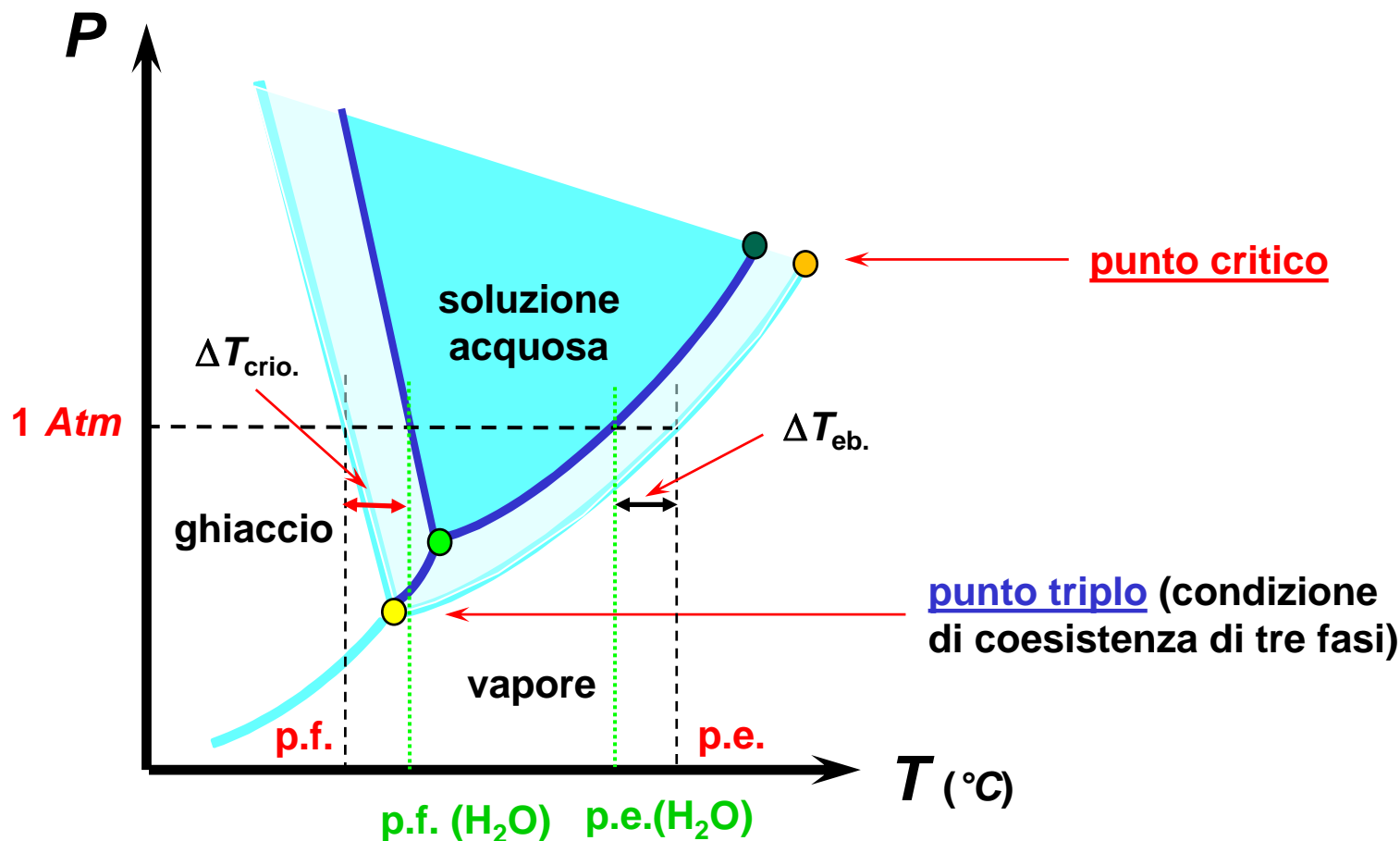




Proprietà	Confronto con Altre Sostanze	Importanza nell'Ambiente Fisico e Biologico
Calore specifico (= $4.18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Il più alto di tutti i liquidi e solidi eccetto NH_3	Previene rapidi cambi di temperatura; il trasferimento di calore via movimentazione dell'acqua è molto grande; tende a mantenere la temperatura corporea
Calore di fusione (= $333 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Il più alto ad eccezione dell' NH_3	Effetto termostatico al punto di fusione a seguito dell'assorbimento o rilascio di calore
Calore di ebollizione (= $2250 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Il più alto di tutte le sostanze	Importante nel trasferimento di calore e per l'acqua nell'atmosfera
Tensione superficiale (= $7.2\cdot 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)	La più elevata di tutti i liquidi	Importante nella fisiologia delle cellule: controlla certi fenomeni superficiali e il comportamento e formazione delle gocce
Conduzione del calore	La più alta di tutti i liquidi	
Viscosità (= $10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$)	Inferiore a molti altri liquidi ad una temperatura simile	Fluisce rapidamente per equilibrare la pressione
Costante dielettrica (= 80 a 20 °C)	La più alta di tutti i liquidi eccetto H_2O_2 e HCN	In grado di mantenere gli ioni separati in soluzione

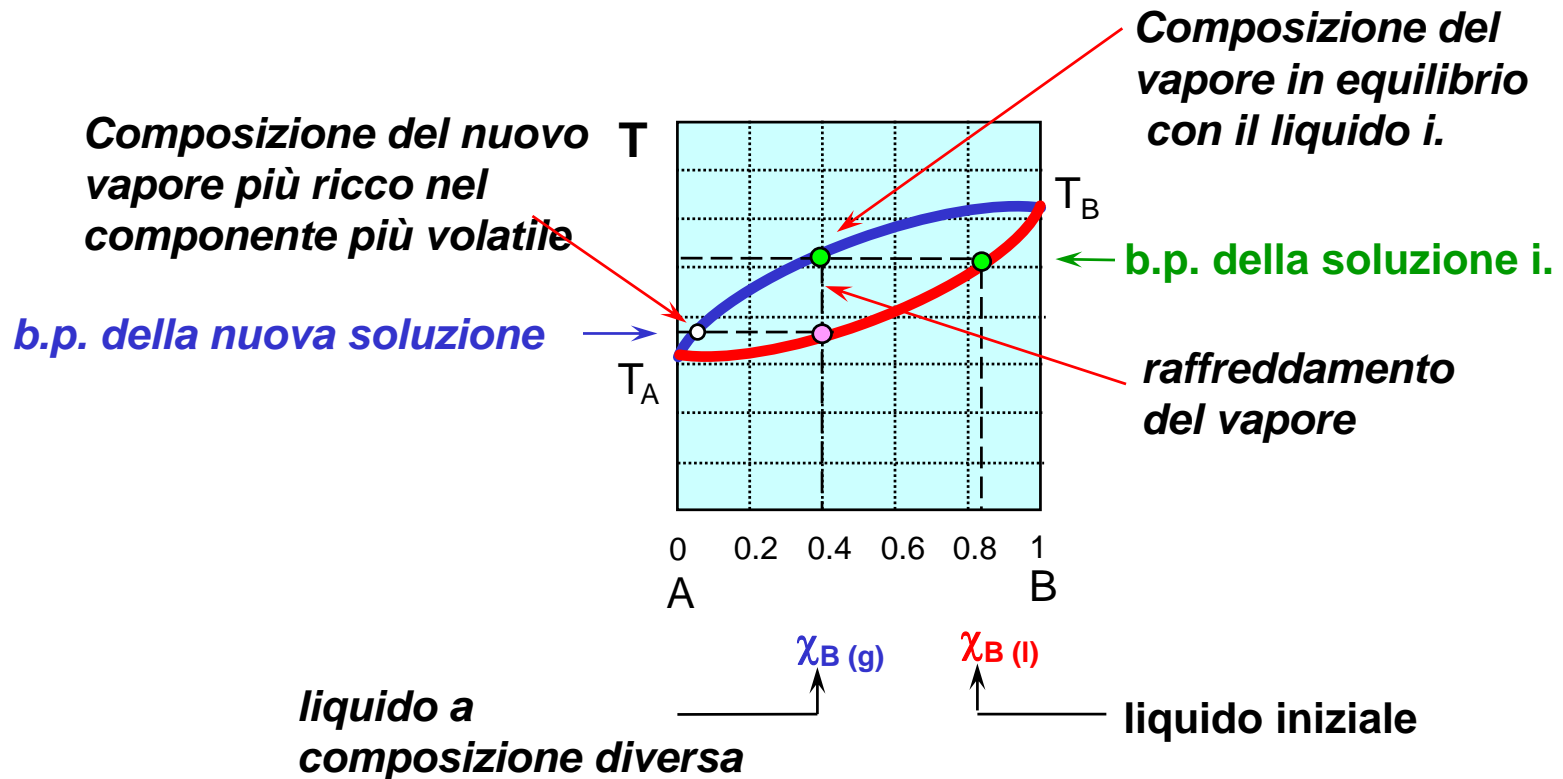


Diagramma di Stato di H₂O in Presenza di Soluto non Volatile (Soluzioni)



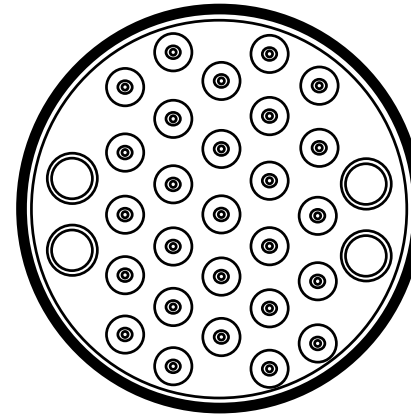
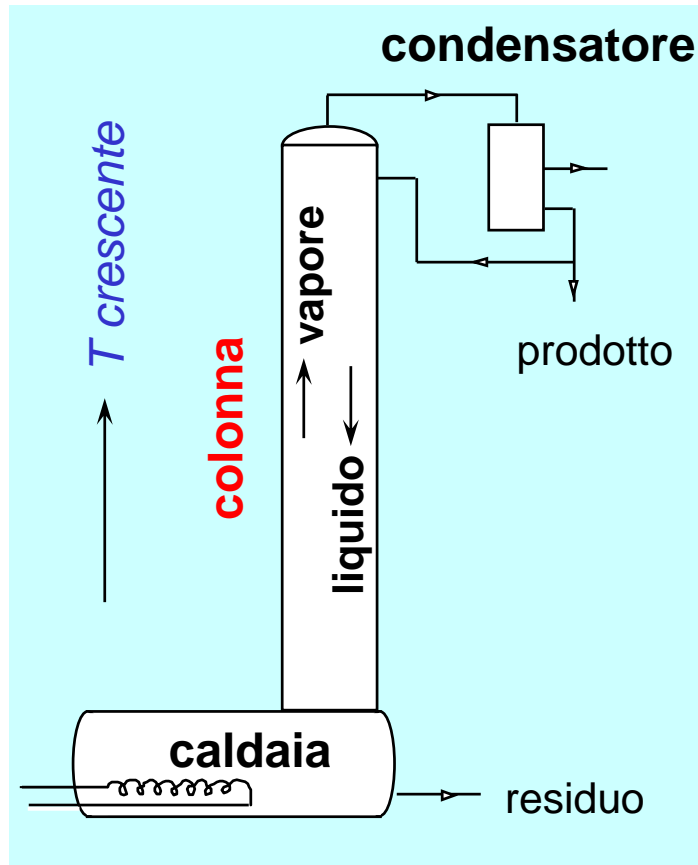
Distillazione Frazionata di Soluzioni

Separazioni di due o più componenti chimici di una soluzione per equilibratura di vapori con liquidi a diversa composizione soggetti a gradiente di temperatura.

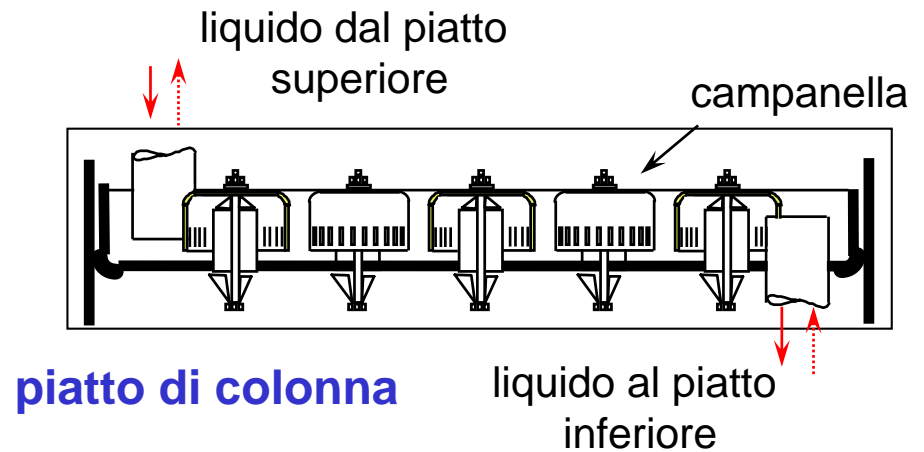




Colonne di Distillazione

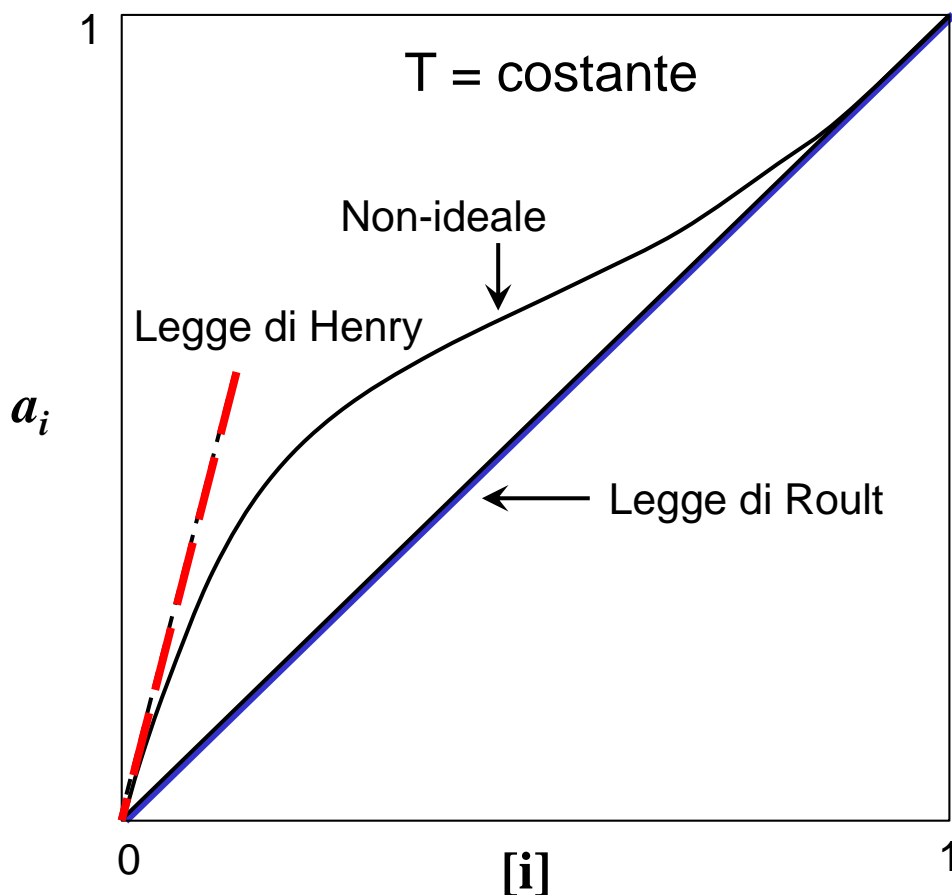


sezione di
colonna a
campanelle





Soluzioni non Ideali



Legge di Henry

$$a_i \rightarrow k_H \text{ come } [i] \rightarrow 0$$

Legge di Roult (per soluzioni diluite)

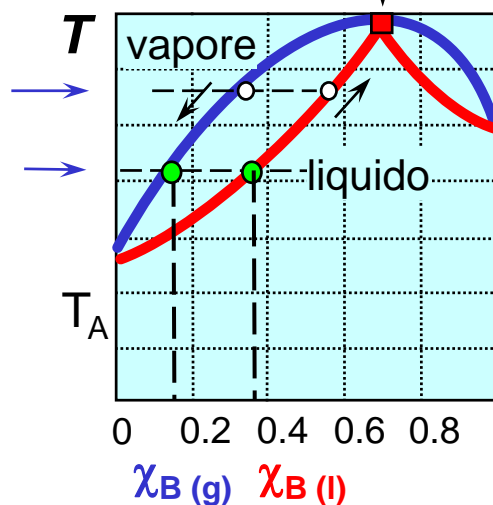
$$a_i \rightarrow 1 \text{ come } [i] \rightarrow 1$$

Distillazioni di Miscele Azeotropiche

Soluzioni reali che deviano rispetto alla legge di Raoult sottoposte a **distillazione** separano una **miscela di composizione costante** (azeotropo).

$$\Delta H_{\text{sol}} < 0$$

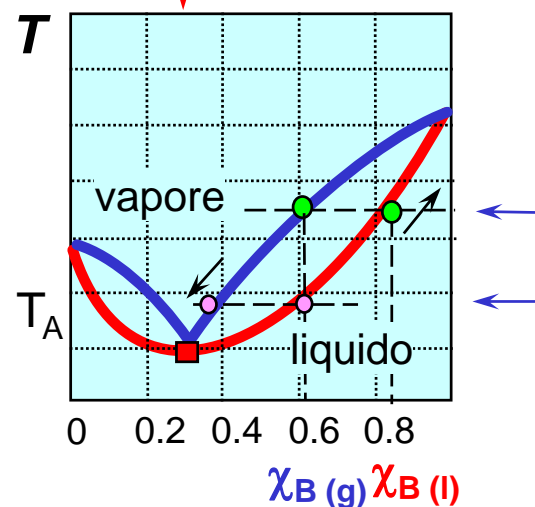
azeotropo
di massimo



Miscela a b.p. più alto
dei componenti che bolle inalterata.

azeotropo
di minimo

$$\Delta H_{\text{sol}} > 0$$



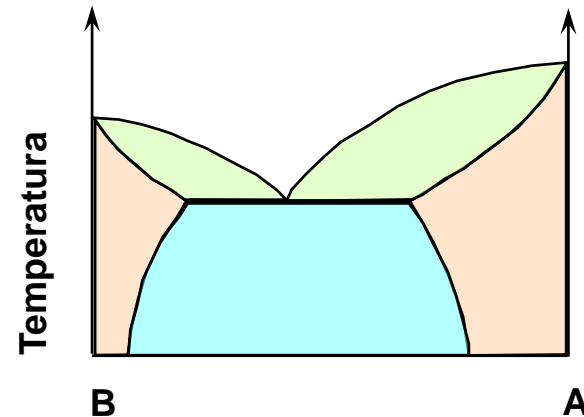
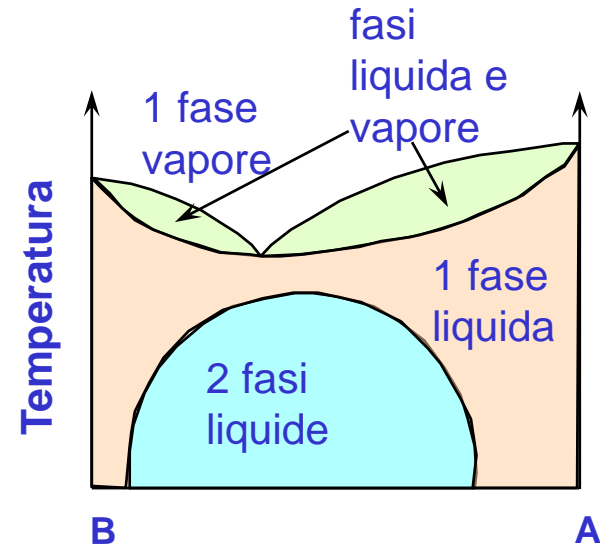
Miscela a b.p. più basso
dei componenti che bolle inalterata



Equilibri l/g per Liquidi in Parte Miscibili

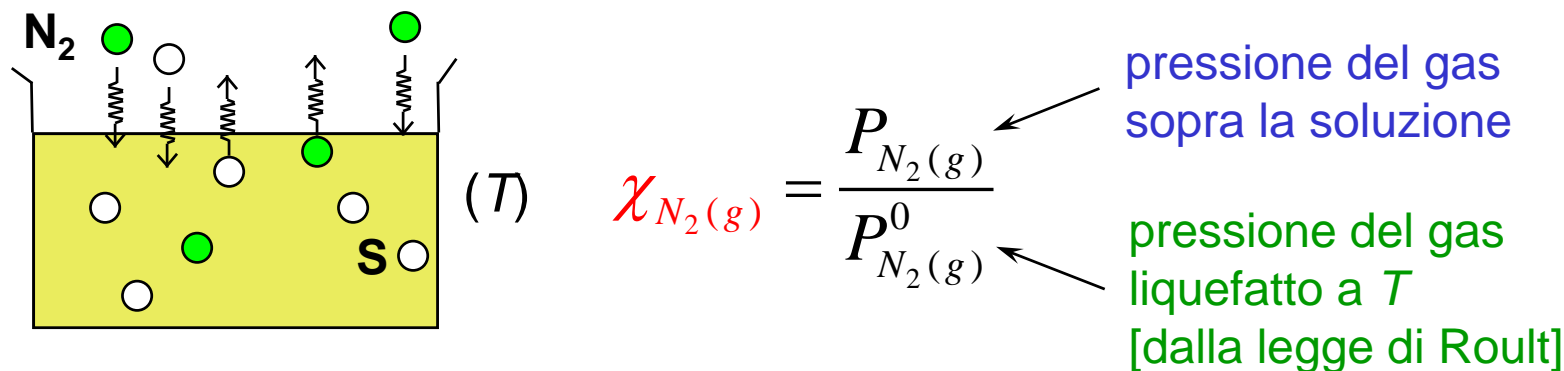
Sistema a 2-componenti in una regione di temperature e pressioni in cui i liquidi sono parzialmente miscibili e il liquido e il vapore formano anche un azeotropo basso bollente con temperatura di consolute superiore sotto la temperatura azeotropica.

Sistema a 2-componenti in cui la temperatura di consolute superiore è sopra la temperatura azeotropica.



Richiamo alla Solubilità di Gas in Liquidi

- **Gas reagenti (soluzioni ioniche):** $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- **Gas non reagenti** : $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ **Soluzione di N_2 in acqua**



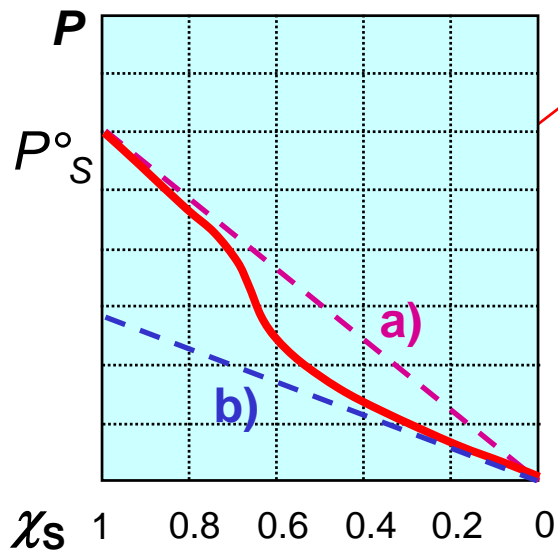
1. - A $T = \text{cost.}$ la frazione molare di gas disciolto è proporzionale a p_g
2. - La solubilità di un gas ($\chi_{(g)}$) è indipendente dalla natura del solvente
3. - La solubilità (S) di un gas a $P_{\text{gas}} = \text{cost.}$ diminuisce all'aumentare di T .

Legge di Henry $S = k \cdot P$



Criteri di Scelta degli Stati Standard per il Solvente (S) e il Soluto (AB)

Comportamento ideale



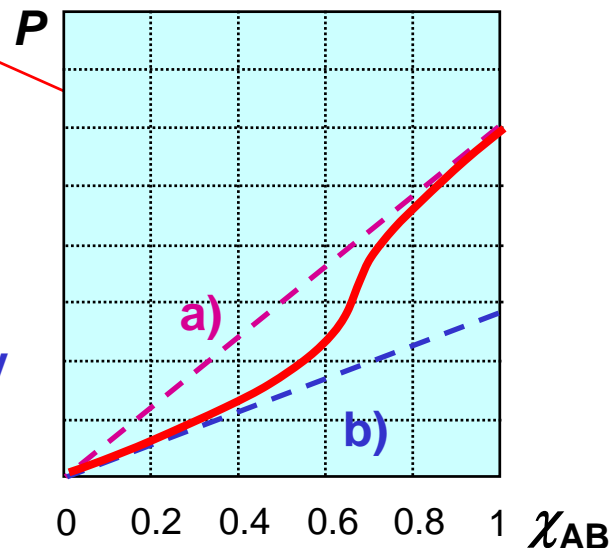
Soluzione di AB in S a diluizione infinita

(a) Legge di Raoult

$$P_S = \chi_{S(l)} \times P_S^0$$

(b) Legge di Henry

$$P_S = \chi_{AB(l)} \times k$$

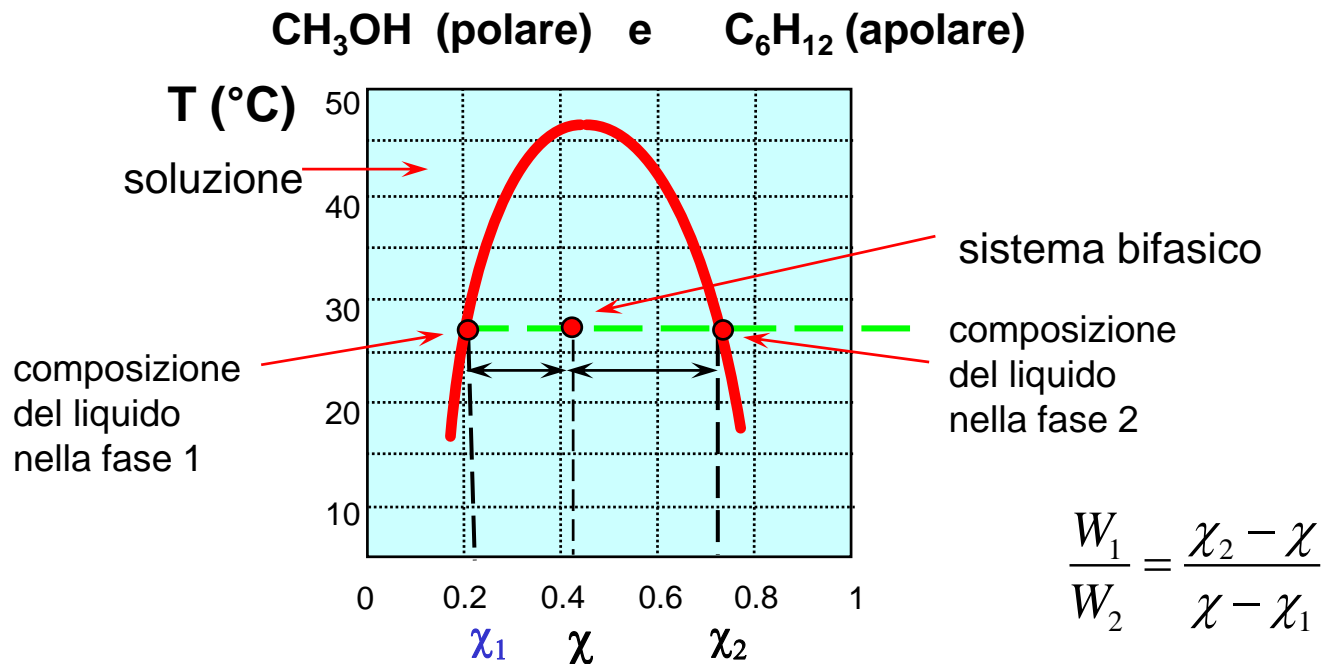


Soluzione di AB in S a diluizione infinita

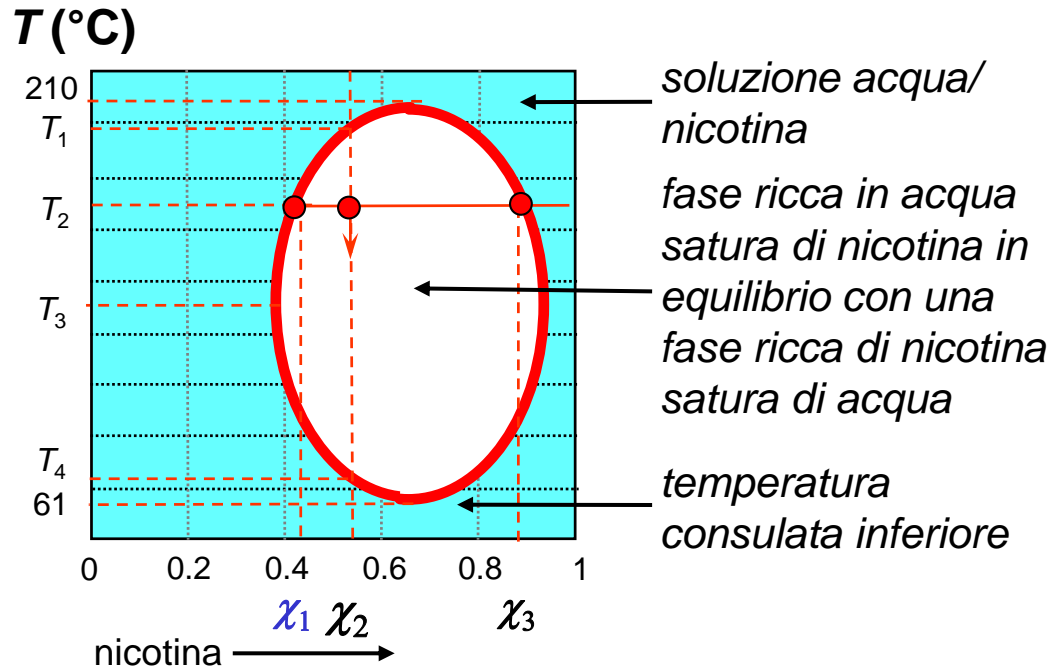


Liquidi Parzialmente Miscibili

Liquidi con polarità diversa si mescolano parzialmente, lasciando, se in eccesso sulla solubilità e a temperatura costante, due fasi liquide di diversa composizione. E' possibile che a determinate temperature si formi una soluzione omogenea originando una lacuna di miscibilità.



Liquidi Parzialmente Miscibili (2)



A $T > T_1$, il movimento termico previene la separazione in 2 fasi e la nicotina e l'acqua sono miscibili. A T_1 , il movimento termico non è più capace di prevenire la separazione di fase e si inizia a formare una fase ricca di nicotina satura di acqua ed è in equilibrio con una fase predominante ricca in acqua e satura di nicotina.

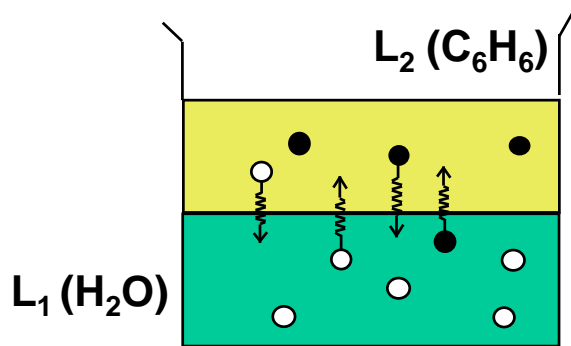
Per ulteriore raffreddamento si forma altra fase ricca di nicotina satura di acqua a spese della fase ricca di acqua e satura di nicotina. Nella regione bifasica le quantità relative delle fasi presenti sono date dalla legge delle leve, e cioè a T_2 :

$$n_{\chi_1} (\chi_2 - \chi_1) = n_{\chi_3} (\chi_3 - \chi_2)$$

A 61°C il sistema diventa ancora una soluzione omogenea.

Ripartizione tra Liquidi Immiscibili

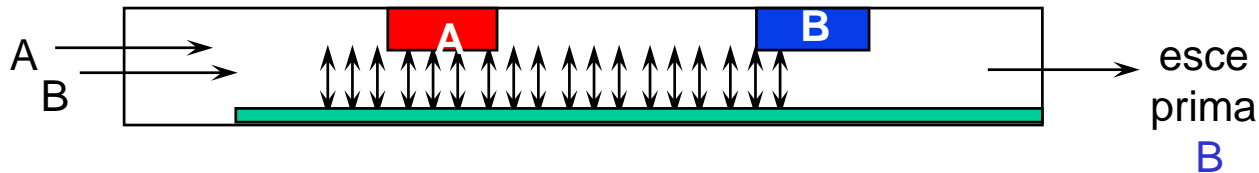
Due liquidi immiscibili si scambiano sostanze disciolte attraverso la superficie di separazione delle fasi fino al raggiungimento dell'equilibrio di ripartizione tra le fasi.



$$K = \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

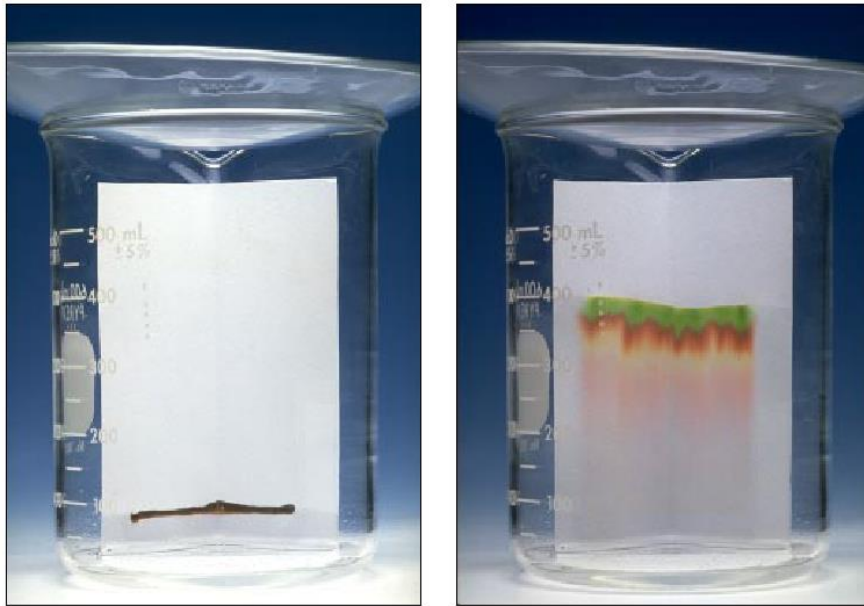
Coefficiente di ripartizione

Separazione di componenti per ripartizione $K_A \gg K_B$



Ripartizione tra Solidi e Soluzioni: Cromatografia

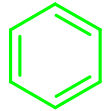
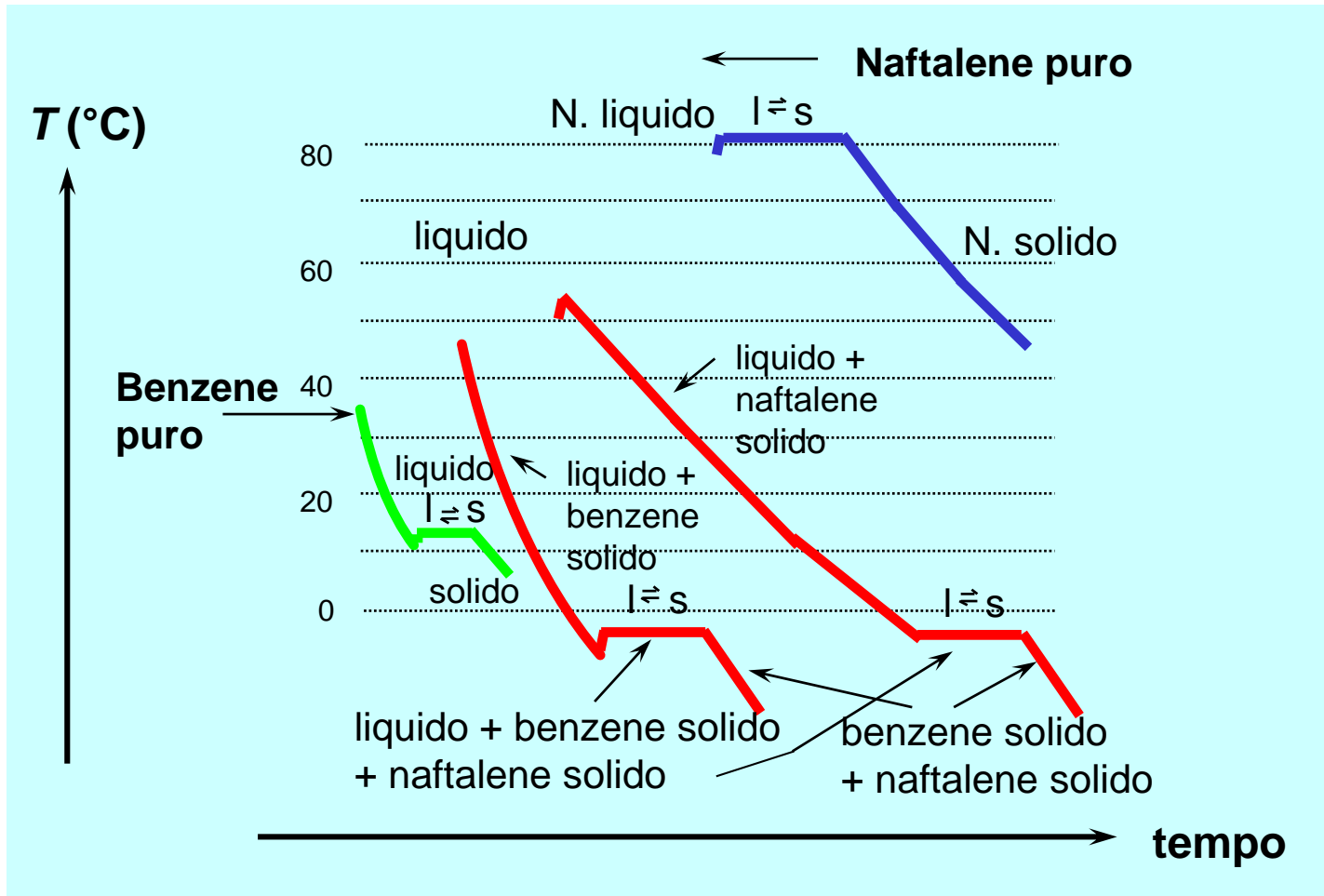
Le molecole polari dell'acqua sono attratte dai legami O-H della carta da filtro o SiO-H della silice, e l'acqua sale sulla carta o su uno strato di silice posti verticalmente per capillarità.



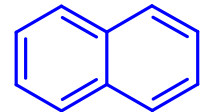
Cromatografia :

Separazione di componenti in una soluzione attraverso la ritenzione differenziale (diversa K di ripartizione) da parte di una “fase stazionaria” solida dei componenti nella “fase mobile”.

Curve di Raffreddamento di Soluzioni di Due Componenti Totalmente Miscibili



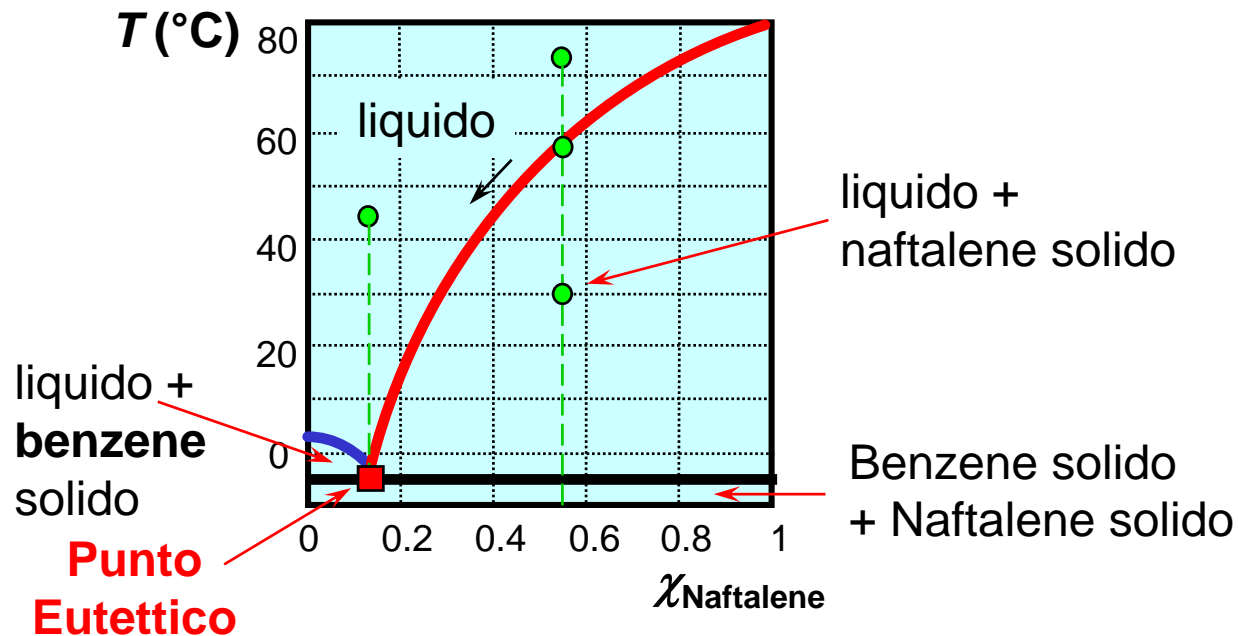
Benzene
 C_6H_6



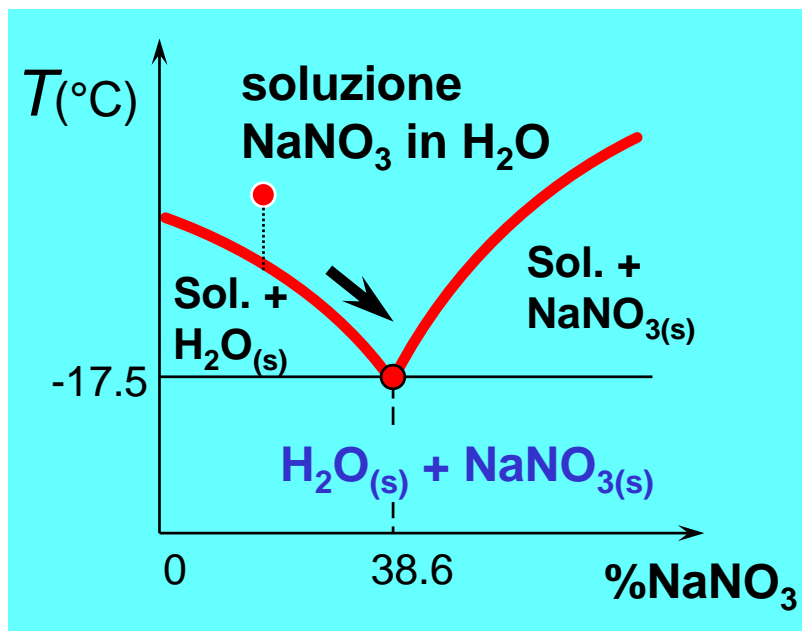
Naftalene
 $C_{10}H_8$

Diagramma Eutettico

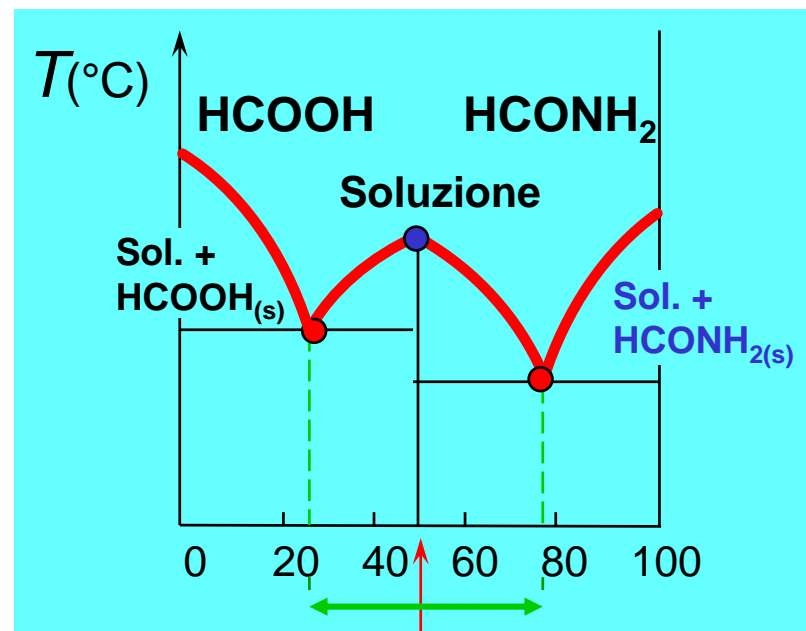
Diagramma di stato (composizione/temperatura) per una miscela binaria di composti miscibili allo stato liquido. Si evidenzia un punto (**eutettico** del sistema) in cui il **liquido di composizione uguale alla miscela dei due solidi fonde ad una temperatura inferiore a quella dei componenti puri**. Si costruisce sulla base delle curve di raffreddamento.



Esempi di Diagrammi Eutettici



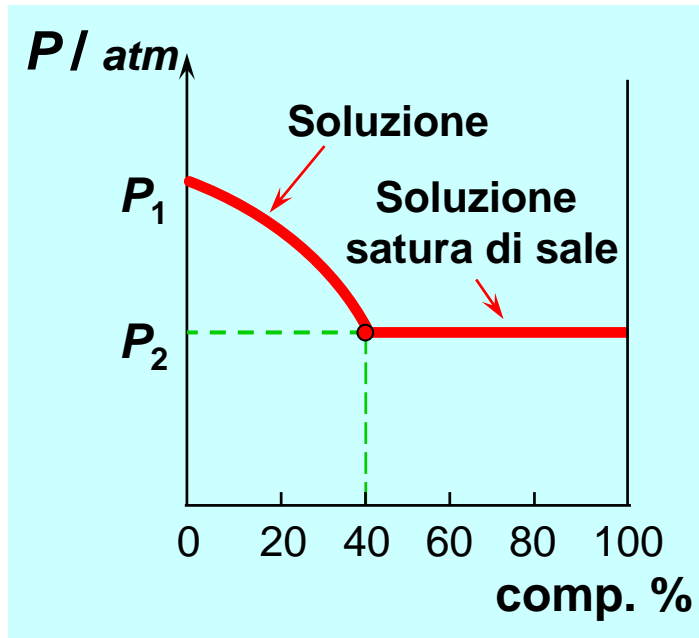
**Eutettico semplice di un sale
in acqua.**



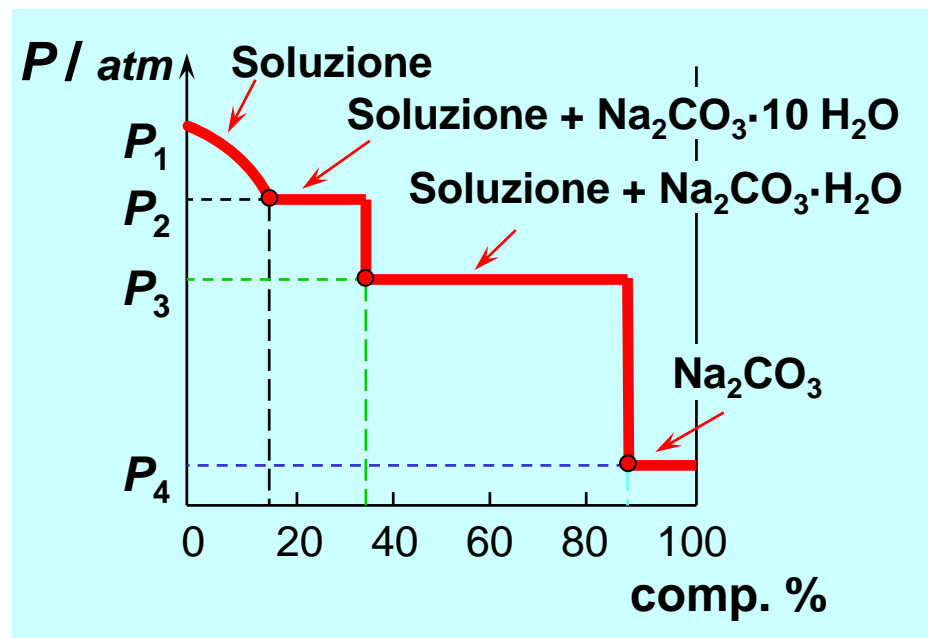
Intervallo di precipitazione

**Composto 1:1
allo stato solido**

Tensione di Vapore di Soluzioni Saline



Cristallizzazione di un sale anidro



Cristallizzazione di sali idrati a diverso contenuto di H₂O

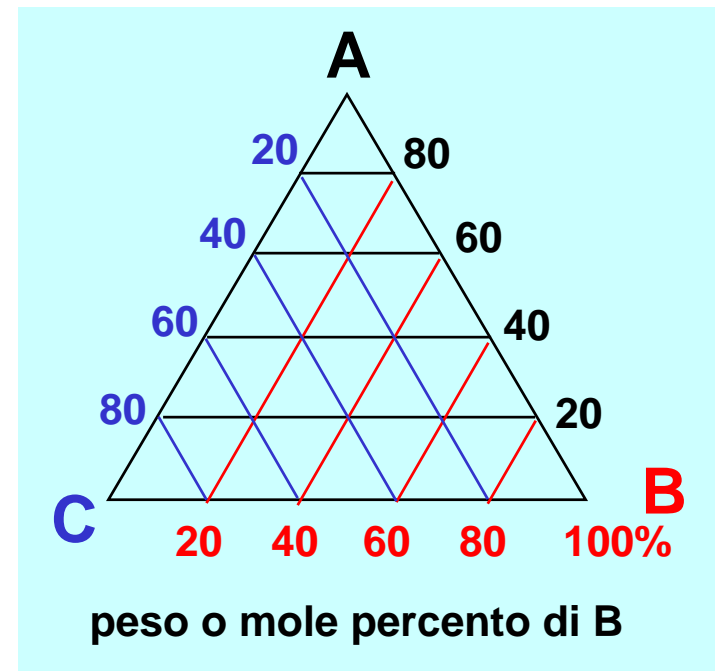
Diagrammi di Fase Ternari

Nei sistemi ternari che implicano 3 componenti la regola delle fasi di Gibbs predice un massimo di:

$$V = C - F + 2 = 3 - 1 + 2 = 4$$

gradi di libertà, quando solo una singola fase è presente. Nel riportare questi diagrammi in genere sia la pressione che la temperatura sono mantenute costanti e le variabili di composizione vengono riportate l'una contro l'altra su un diagramma triangolare.

Localizzate il punto sul diagramma ternario di fase dove il sistema sia costituito da 25% di A e 50% di B.



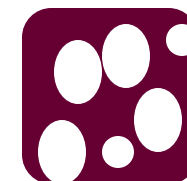
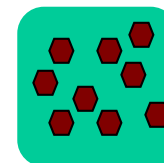
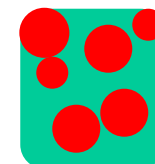
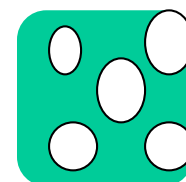


I colloidi sono sospensioni in cui le particelle sospese sono più grandi delle comuni molecole ma troppo piccole ($< 1 \mu m$) da separarsi dalla sospensione per gravità.

Dimensioni tipiche delle Particelle: 10 - 2000 Å.

Esistono molti tipi di colloidi:

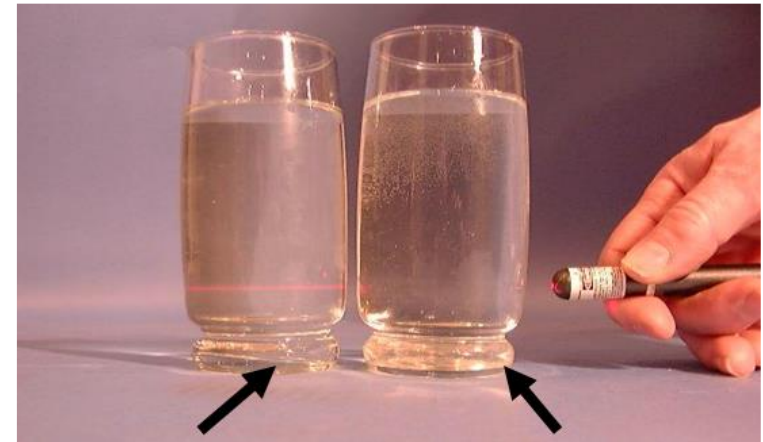
- **aerosol** (gas + liquido o solido, p.es. nebbia e fumo),
- **schiume** (liquido + gas, p.es. panna),
- **emulsione** (liquido + liquido, p.es. latte),
- **sol** (liquido + solido, p.es. vernice),
- **schiuma solida** (solido + gas, p.es. caramelle gommose),
- **emulsione solida** (solido + liquido, p.es. burro),
- **sol solido** (solido + solido, p.es. vetro rosso).





Colloidi ed Effetto Tyndall

- *Effetto Tyndall*: capacità di un Colloide di diffondere la luce. Il raggio di luce si può così vedere attraverso il colloide ma non attraverso una normale soluzione.



colloide

soluzione

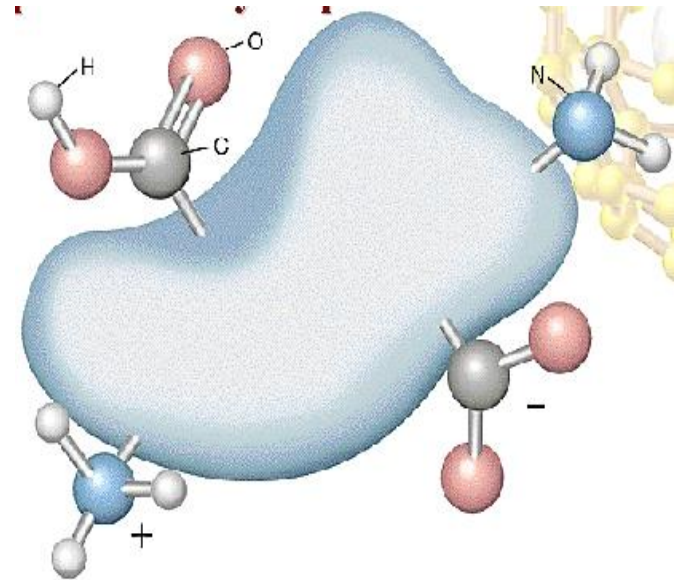
		Composto A		
		gas	liquido	solido
Composto B	gas	<p>NONE</p> <p>All gases are mutually miscible, so they do not form any sort of colloid.</p>	<p>LIQUID AEROSOLS</p> <p>Fog, hair sprays, clouds</p>	<p>SOLID AEROSOLS</p> <p>Smoke, air particulates</p>
	liquido	<p>LIQUID FOAM</p> <p>Whipped cream, shaving cream</p>	<p>EMULSION</p> <p>Milk, mayonnaise, hand lotion</p>	<p>SOL</p> <p>Pigmented ink, blood, paint</p>
	solido	<p>SOLID FOAM</p> <p>Styrofoam, pumice</p>	<p>GEL</p> <p>Gelatin, jelly</p>	<p>SOLID SOL</p> <p>Cranberry glass</p>

All'interno di colloidi una sostanza A è dispersa in un'altra sostanza B e la miscela prende nomi diversi a seconda A e B siano gas, liquidi o solidi.

Colloidi Idrofili e Idrofobi

Prendendo in considerazione, per esempio, dei colloidi in acqua:

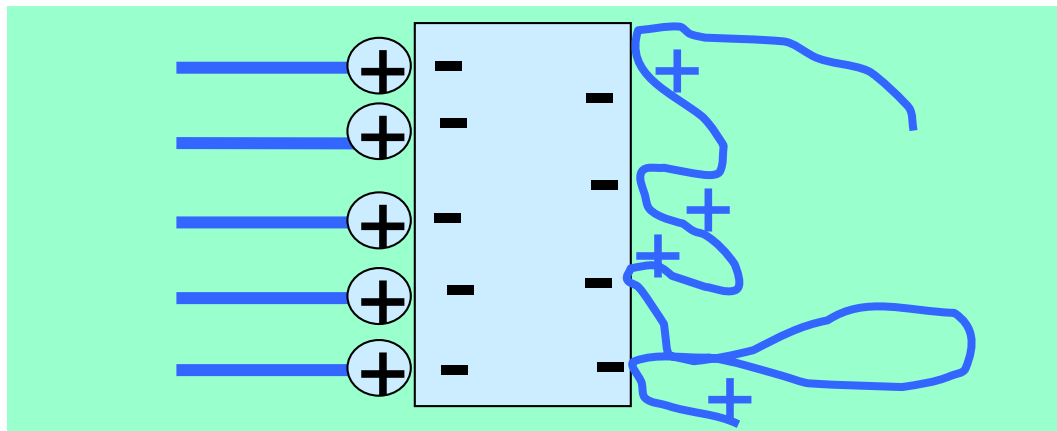
- Colloidi idrofili “amanti dell’acqua”.
- Colloidi idrofobi “che non amano l’acqua”.
- Le molecole si dispongono in modo che le loro porzioni idrofobiche siano orientate tra loro.
- I gruppi polari sono esposti alla solvatazione dell’acqua



- Se una grossa macromolecola idrofobica (molecola gigante) vuol rimanere in acqua (p.es. in una cellula), le molecole idrofobiche si imbevono nella macromolecola lasciando le estremità idrofiliche interagire all’esterno con l’acqua.

Colloidi Idrofili e Idrofobi - Adsorbimento

- Tipici gruppi idrofilici sono polari (contenendo legami C-O, O-H, N-H) o cariche.
- I colloidi idrofobici devono essere stabilizzati in acqua
- Adsorbimento: quando qualcosa aderisce ad una superficie si dice che è adsorbita.
- Se degli ioni sono adsorbiti sulla superficie di un colloide, questa appare idrofilico ed è stabilizzato in acqua.
- Se si adsorbono molecole amfifiliche le proprietà superficiali mutano.





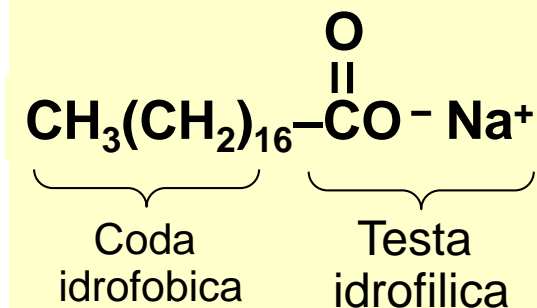
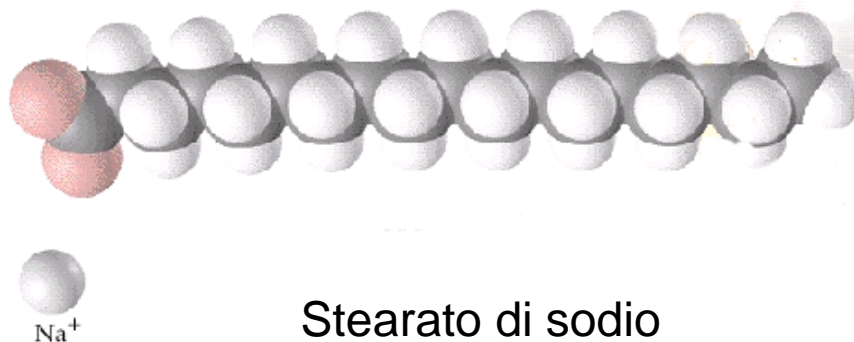
Stabilità dei Colloidi

- **Stabile:** le particelle colloidali non si aggregano sulla scala temporale di interesse.
- **Aggregazione:** termine specifico che sta ad indicare che le particelle sono costrette a riunirsi.
- **Coagulazione:** i colloidi aggregati sono in un minimo primario (aggregazione irreversibile) ed il fenomeno è normalmente causato da eccessi di elettroliti.
- **Flocculazione:** le particelle aggregate sono in un minimo secondario (si possono ancora disperdere). Anche usato per descrivere l'aggregazione causata da polimeri ad alto peso molecolare (flocculanti).
- **Coalescenza:** quando le particelle in un aggregato fondono assieme. Per esempio, due gocce di olio si aggregano formando una singola goccia più grande.



Tensioattivi

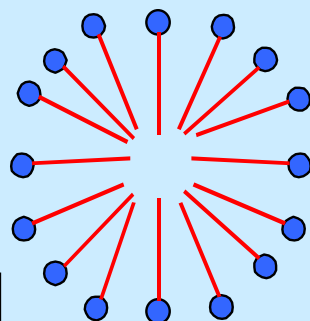
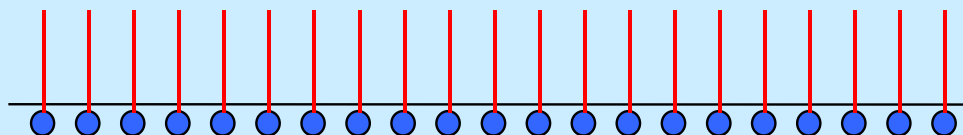
- Esempio Sodio Stearato su una piccola goccia di olio in acqua.
- Questo composto ha una lunga coda idrofobica ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-$) ed una piccola testa idrofilica ($-\text{CO}_2^- \text{Na}^+$).
- La coda idrofobica si può adsorbire sulla goccia dell'olio, lasciando la testa idrofilica sulla superficie.
- La testa idrofilica così può interagire con l'acqua e la goccia di olio è stabilizzata in acqua (tensioattivo).



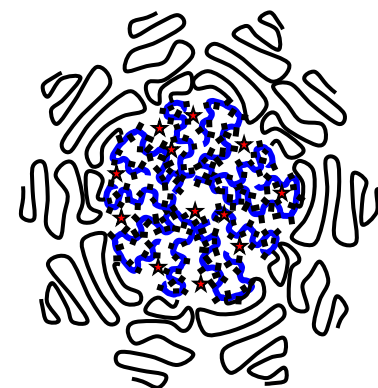
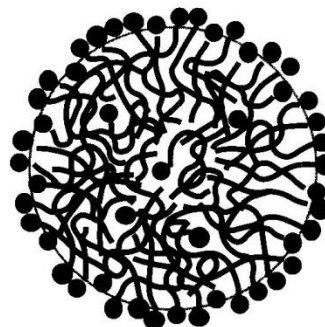
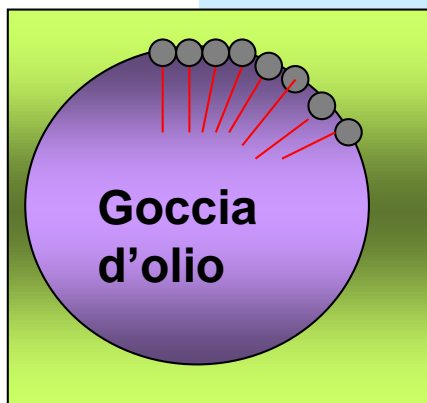


Effetti dei Tensioattivi sulla Tensione Superficiale e sulla Formazione di Micelle

Le code idrofobiche si accumulano sulla superficie

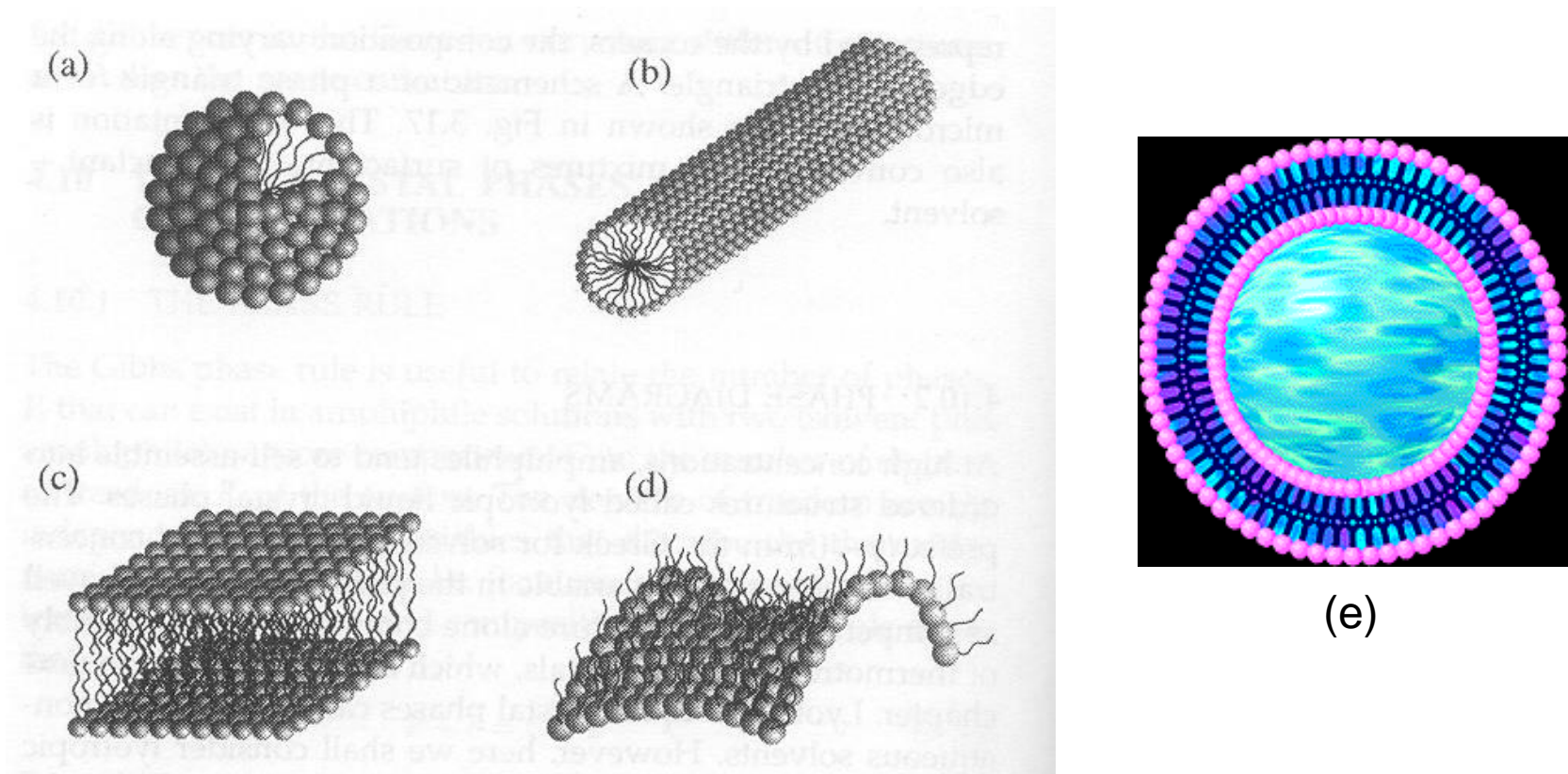


Un eccesso di molecole di tensioattivo formano gocce organizzate, dette *micelle*, in grado di emulsionare l'olio





Organizzazione dei Tensioattivi in Soluzione

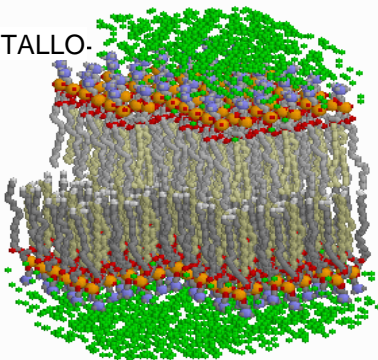


I tensioattivi possono organizzarsi in micelle sferiche (a), micelle cilindriche (b), bistrati (membrane) (c), superfici a sella in strutture bicontinue (d) o vescicole (e).

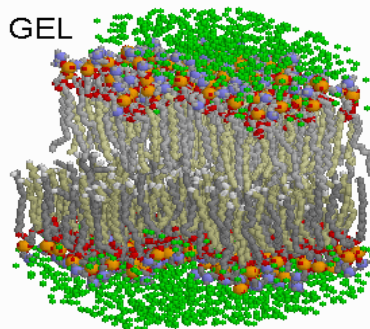


Formazioni di Fasi Lamellari

CRISTALLO.



GEL

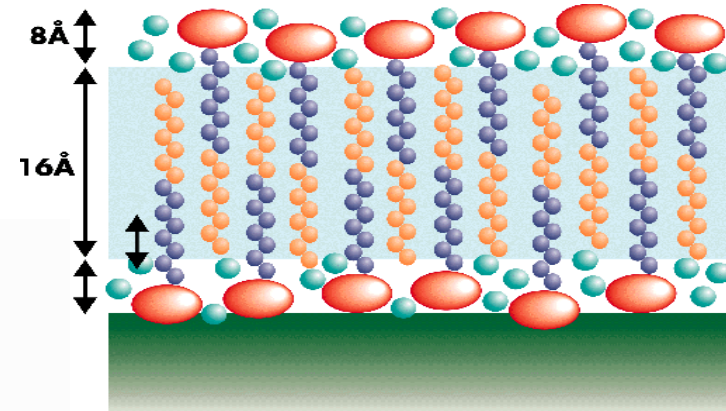
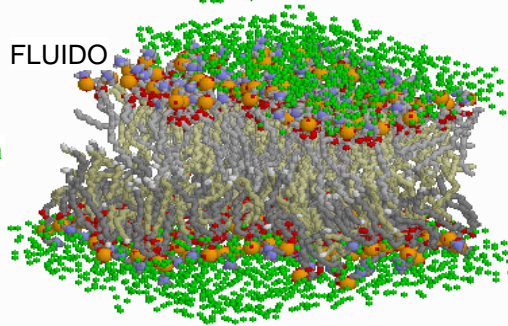


Simulazione di Dinamica Molecolare
del Bistrato di Fosfatidil Colina

Carbonio/Palmitico Ossigeni dell'Acqua
Azoto Oleico Fosforo
Ossigeno

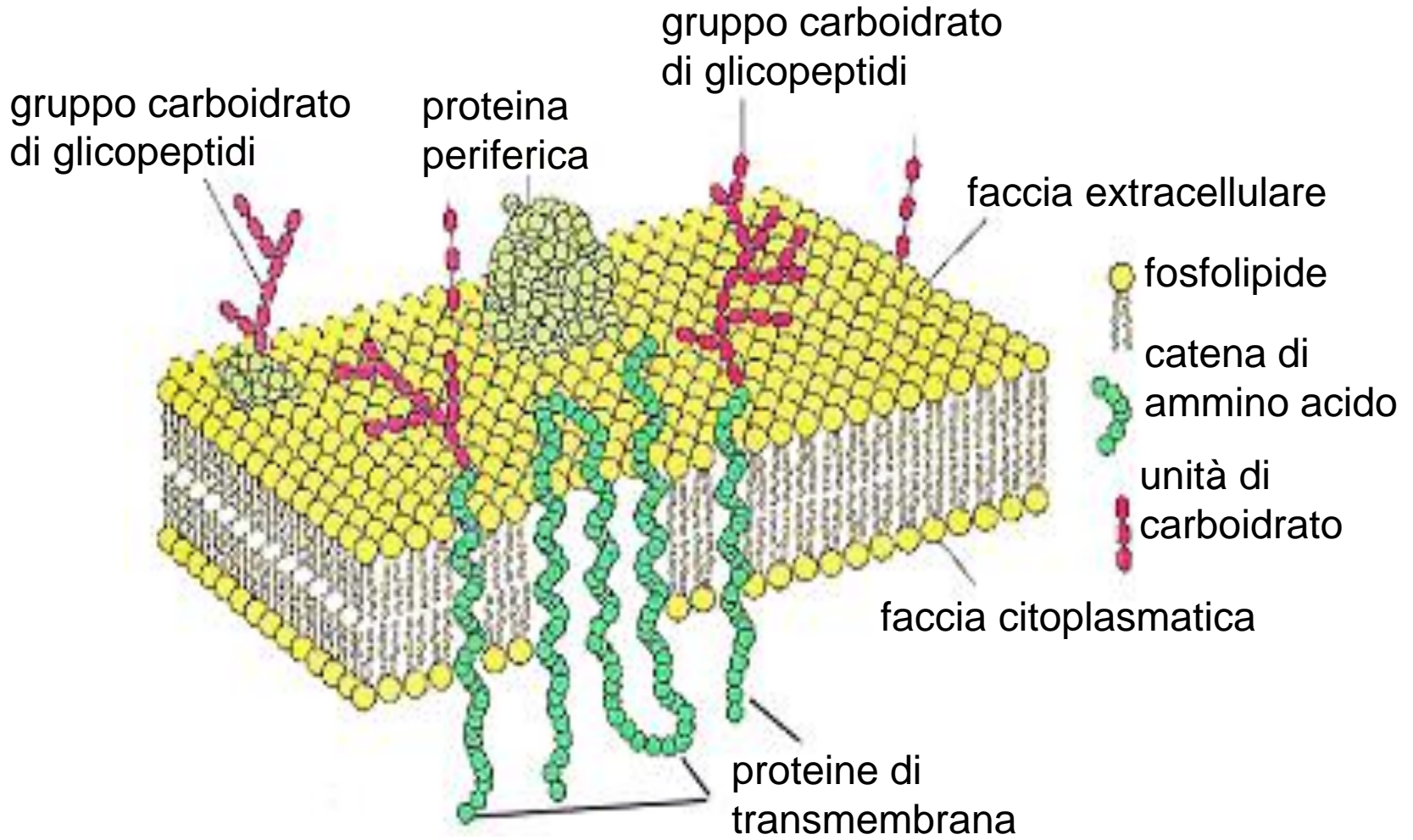
H Heller, M Schaefer, K Schulten,
J Phys Chem 97:8343, 1993.
RasMol Image by E Martz

FLUIDO





Membrane Cellulari





Rimozione di Particelle Colloidalì

- Le particelle di colloidì sono troppo piccole per essere separate con mezzi fisici (p.es. per comune filtrazione su carta).
- Le particelle di colloidì sono coagulate (ingrandite) fino a poter essere rimosse per filtrazione.
 - **Metodi di coagulazione:**
 - riscaldamento (le particelle di colloidì si muovono e sono attratte tra loro quando collidono);
 - aggiunta di un elettrolita (neutralizzazione delle cariche superficiali sulle particelle del colloide).
 - **Dialisi:**
 - utilizzo di membrane semipermeabili per separare ioni dalle particelle colloidali.

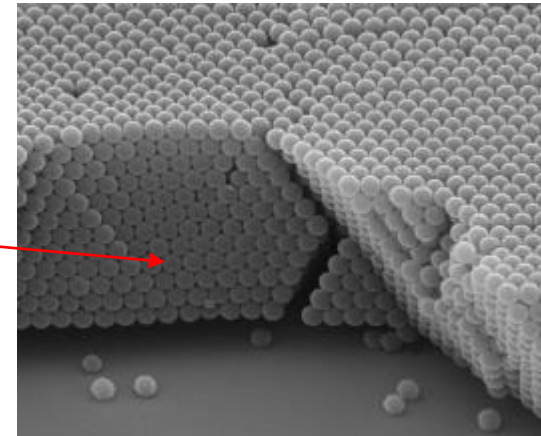


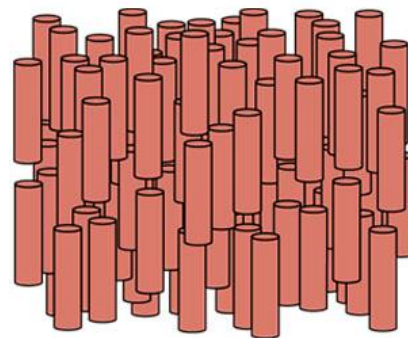
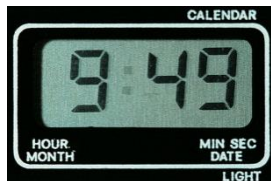
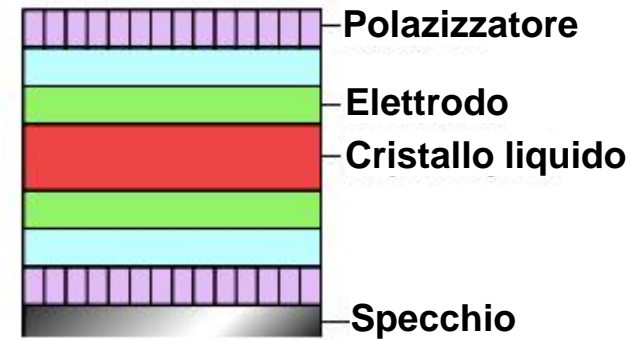
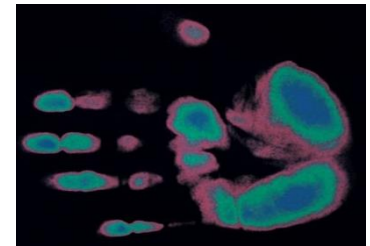
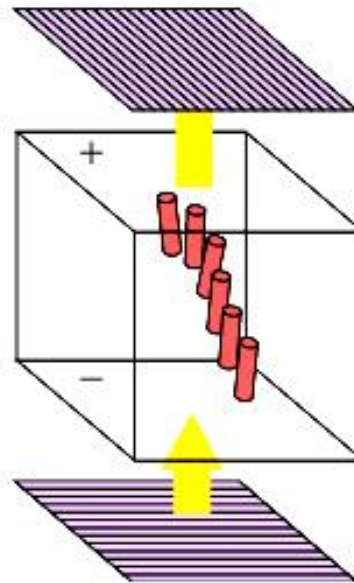
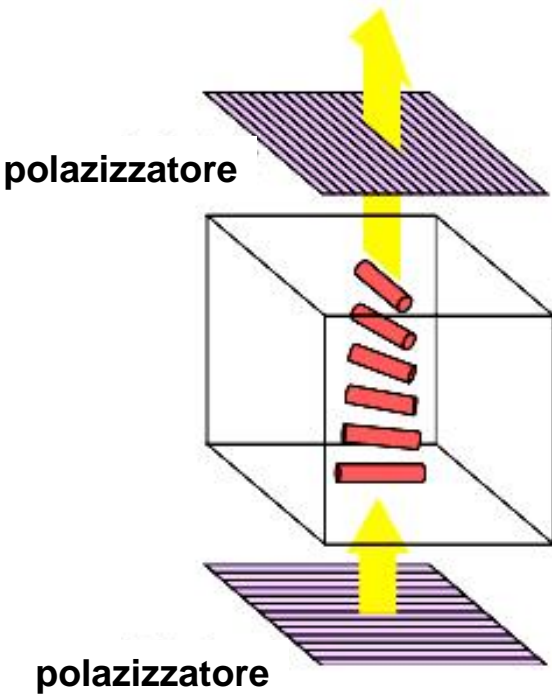
Cristalli Colloidal

- Talvolta non si vuole che il colloide si stabilizzi!
- Si possono formare **cristalli colloidal ben ordinati, con le stesse simmetrie dei cristalli atomici.**
- Le proprietà ottiche dei cristalli colloidal formano le basi per gli opali, in cui aggregati di silice sono dispersi in 5-10% di acqua.
- Le differenze locali nell'impaccamento originano gli effetti ottici fornendo ai preziosi opali i loro caratteristici colori.
- Gli opali sintetici hanno un impaccamento molto più regolare.
- Più in generale si possono usare come sistemi modello, cioè come fluidi a sfere dure macroscopiche utili a modellizzare la natura delle interazioni.

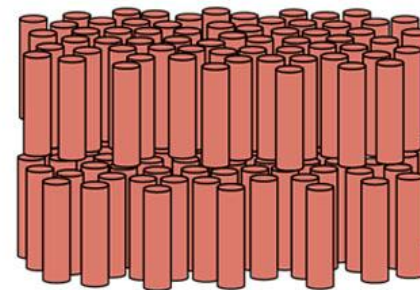


Palline di polistirene di diametro ~700 nm





nematico



smectico