

**Si ricorda che tutto il materiale prodotto è protetto da diritto d'autore; può essere utilizzato per finalità di studio e di ricerca a uso individuale e non può essere utilizzato per finalità commerciali, per finalità di lucro anche indiretto (per es. non può essere condiviso su piattaforme online a pagamento o comunque su servizi erogati a scopo di lucro o su siti che guadagnano con introiti pubblicitari).**

**È inoltre vietata la condivisione su qualsiasi social media di materiale coperto da diritto d'autore, salvo l'adozione di licenze Creative Commons.**

**Si richiama l'attenzione degli/delle studenti/studentesse a un uso consapevole e corretto dei materiali resi disponibili dalla comunità universitaria, nel rispetto delle disposizioni del codice etico di Ateneo**

# Miscele e loro proprietà

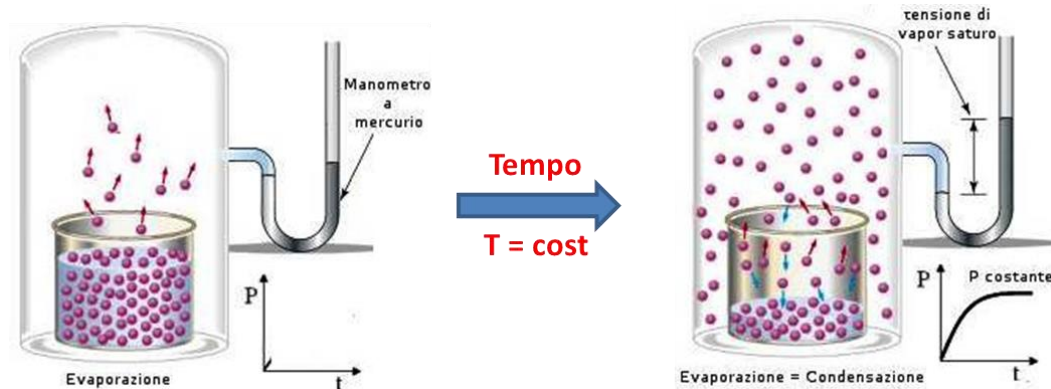
L'energia libera di Gibbs è lo strumento termodinamico più utile per descrivere il comportamento di sistemi costituiti da più componenti (*miscele e soluzioni*) anche quando questi possano dar luogo a trasformazioni chimiche (*reazioni*).

Attraverso di essa è ad esempio possibile spiegare le *proprietà colligative* delle soluzioni, ossia i cambiamenti delle proprietà del solvente indotti dall'aggiunta del soluto. Le principali sono:

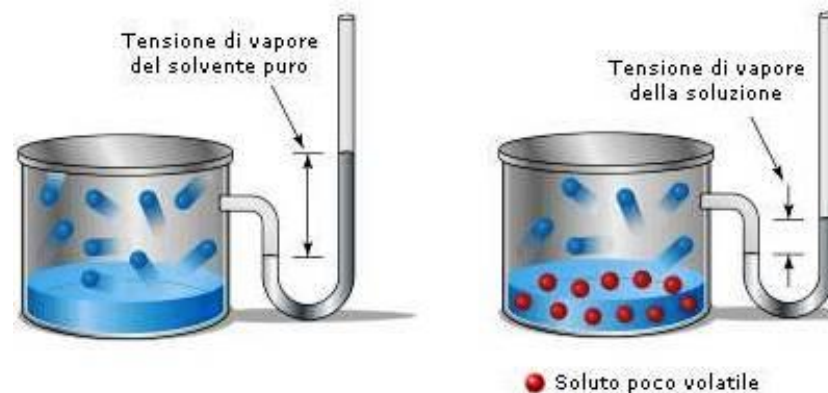
- *L'abbassamento della tensione di vapore*
- *L'innalzamento del punto di ebollizione*
- *L'abbassamento del punto di congelamento*
- *La pressione osmotica*

# L'abbassamento della tensione di vapore: legge di Raoult

La tensione di vapore (o di vapor saturo) di un liquido è la pressione che il suo vapore esercita ad una data temperatura in condizioni di equilibrio. Può essere facilmente misurata attraverso la procedura descritta in figura:



F.-M. Raoult (1830 – 1901) si accorse per primo che *l'aggiunta di un soluto provoca una diminuzione della tensione di vapore del solvente* e che, se la soluzione è diluita, *tale diminuzione è in prima approssimazione proporzionale alla concentrazione del soluto*.



# L'abbassamento della tensione di vapore: legge di Raoult

Più in particolare, si evidenzia una proporzionalità diretta tra la tensione di vapore del solvente nella soluzione  $P_A$  e la sua frazione molare  $\chi_A$  attraverso la tensione di vapore del solvente puro  $P_A^\circ$ :

$$\text{Legge di Raoult: } P_A = P_A^\circ \chi_A$$

Ci proponiamo ora di ricavare la variazione di energia libera conseguente alla formazione della soluzione.

All'equilibrio la variazione di energia libera del solvente per aggiunta del soluto deve uguagliare la variazione di energia libera del suo vapore derivante dall'abbassamento della tensione di vapore.

$$\Delta G_A(\text{soluzione}) = \Delta G_A(\text{vapore})$$

Conosciamo già la legge che lega  $G$  e  $P$ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Quindi per un processo isotermico che avviene tra la  $P_1$  e la  $P_2$  si ha, separando le variabili:

$$dG = V dP \quad T = \text{costante}$$

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 V dP$$

Per un gas ideale si ha:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = \int_1^2 \frac{nRT}{P} dP$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

# L'abbassamento della tensione di vapore

Dividendo l'ultima relazione per  $n$ ,  $\Delta G/n$  diventa la variazione di *energia libera molare* associata al cambiamento di pressione da  $P_1$  a  $P_2$ . Nel nostro caso la pressione iniziale ( $P_1$ ) è la tensione di vapore del solvente puro  $P^\circ_A$  (a 25 °C) e quindi  $G \equiv G^\circ_A$ :

$$G_A - G^\circ_A = RT \ln P_A/P^\circ_A$$

Ma per la legge di Raoult:

$$P_A/P^\circ_A = \chi_A$$

e quindi:

$$G_A = G^\circ_A + RT \ln \chi_A$$

l'energia libera del solvente diminuisce mano a mano che si aggiunge il soluto

In campo biologico la concentrazione dei soluti è generalmente piccola e quindi la frazione molare del solvente (spesso l'acqua) prossima a uno. In queste condizioni  $G_{H_2O} = G^\circ_{H_2O}$ , condizione che fa sì che la frazione molare dell'acqua non compaia tra le variabili, semplificando la descrizione.

Si noti che:

- attraverso la legge di Raoult, che fa riferimento alla pressione di vapore (proprietà della fase gassosa) possiamo ricavare la dipendenza dell'energia libera di Gibbs dalla frazione molare del soluto (che altro non è che  $1 - \chi_A$ ), e quindi avere informazioni sulle proprietà della soluzione!
- L'energia libera di una soluzione è minore di quella del solvente puro. Questo perché la presenza del soluto rende il solvente più 'disordinato', aumentandone l'entropia. Dato che l'entropia della soluzione è > di quella del solvente puro, la 'spinta entropica' all'evaporazione diminuisce.

# Legge di Raoult: sistemi ideali e non ideali

Consideriamo il caso di una miscela due liquidi (A e B) entrambi volatili.

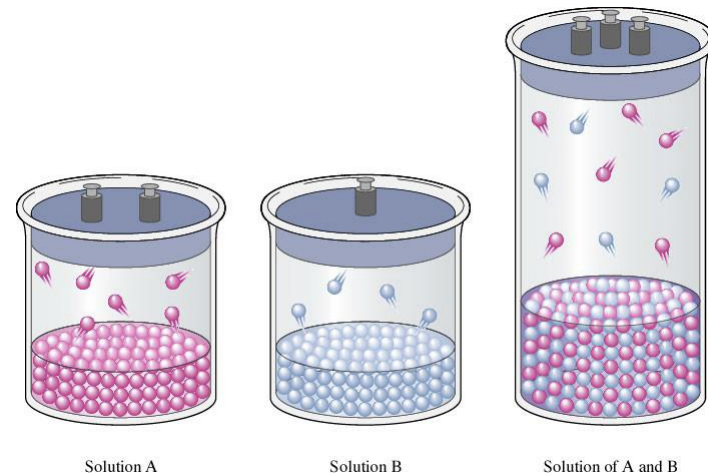
Ciascuno avrà una propria pressione di vapore che può essere calcolata dalla legge di Raoult:

$$P_A = P_A^\circ \chi_A$$

$$P_B = P_B^\circ \chi_B$$

Ci si aspetterebbe che la pressione totale sia data dalla somma delle pressioni parziali:

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = P_A^\circ \chi_A + P_B^\circ \chi_B$$

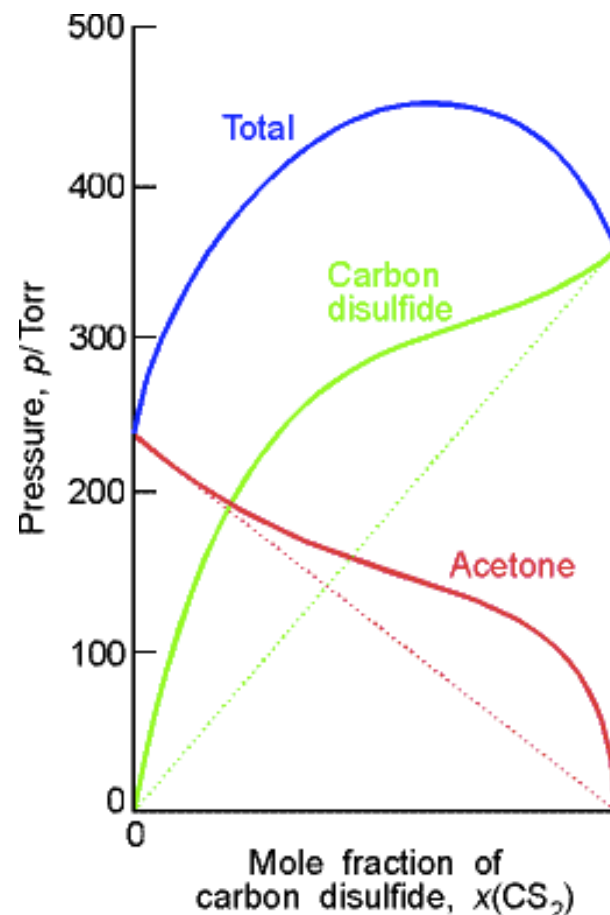
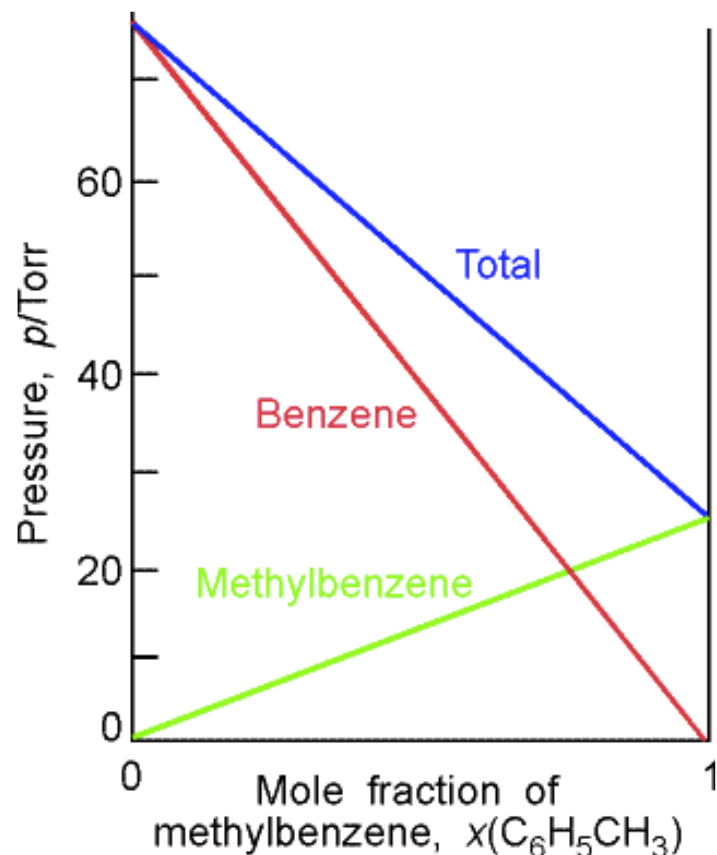


In realtà questo si verifica solo nel caso delle cosiddette **soluzioni ideali**. In molti casi (**soluzioni non ideali**) si osservano invece notevoli deviazioni.

# Legge di Raoult: sistemi ideali e non ideali

Per esempio, le soluzioni di toluene in benzene seguono il comportamento ideale, contrariamente alle soluzioni di solfuro di carbonio e acetone.

La ragione è che benzene e toluene hanno struttura chimica molto simile e la presenza del soluto influisce poco sulle proprietà del solvente derivanti dalle interazioni tra le sue molecole. Nel caso invece, le interazioni tra le molecole del soluto e quelle del solvente sono decisamente diverse da quelle che si hanno nei liquidi puri.



# Il punto di vista del soluto: legge di Henry

La legge di Raoult descrive bene il comportamento del solvente ma non quello del soluto, la cui concentrazione è in genere così piccola da rendere difficile immaginare che le sue proprietà nella soluzione siano in qualche modo riferibili alla sostanza pura.

Per il soluto vale la **legge di Henry**, che stabilisce che:

**La tensione di vapore di un soluto volatile B è  
proporzionale alla sua frazione molare attraverso una costante (empirica)  $K_B$**

$$P_B = K_B \chi_B$$

Per le applicazioni pratiche la legge di Henry viene normalmente espressa attraverso la **molalità** del soluto (**moli di soluto per 1000 g di solvente**) piuttosto che attraverso la sua frazione molare:

$$P_B = K_B m_B$$

La legge di Henry è molto utile per calcolare la solubilità dei gas, per esempio in solventi quali l'acqua o il sangue.

Per esempio, la solubilità molare dell'ossigeno in acqua ( $K_B = 7.9 \times 10^4 \text{ kPa mol}^{-1}$ ) a 25 °C e 1 atm, condizioni in cui la sua pressione parziale è pari a 21 kPa, è:

$$m_{O_2} = P_{O_2} / K_{O_2} = 21 \text{ kPa} / 7.9 \times 10^4 \text{ kPa mol}^{-1} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$



# Legge di Henry e la solubilità dei gas

La tabella a lato fornisce la costante di Henry per alcuni gas in acqua da cui, come visto nell'esempio, è facile calcolarne la solubilità

**Table 5.1\*** Henry's law constants for gases in water at 298 K

	$K/(\text{kPa kg mol}^{-1})$
$\text{CO}_2$	$3.01 \times 10^3$
$\text{H}_2$	$1.28 \times 10^5$
$\text{N}_2$	$1.56 \times 10^5$
$\text{O}_2$	$7.92 \times 10^4$

\* More values are given in the *Data section*.

Un modo alternativo di interpretare la legge di Henry  $P_B = K_B \chi_B$  è: *a T costante, la solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla P che il gas esercita sulla soluzione.*

Ad ogni  $P$  si raggiunge una situazione di equilibrio, in cui il liquido si definisce saturo del gas (a quella  $P$ ). Lo stato di equilibrio permane fino a quando la  $P$  esterna del gas rimane inalterata. Se essa aumenta, altro gas entrerà in soluzione; se diminuisce, il liquido si troverà in una situazione di sovrassaturazione e parte del gas verrà liberata fino a raggiungere una nuova concentrazione di equilibrio. Se la pressione viene ridotta velocemente, il gas può essere rilasciato in modo quasi istantaneo e molto turbolento (come quando si stappa una bibita gasata).

Il controllo della solubilità dell'azoto nel sangue è vitale per i subacquei. Questo gas, che è il componente maggioritario dell'atmosfera, in condizioni normali (1 atm) è poco solubile nei liquidi e quindi normalmente è presente nel sangue solo in piccola concentrazione. Nel caso di un sub, invece, sia perché l'aria delle bombole è compressa, sia perché la pressione esterna dovuta all'acqua aumenta significativamente con la profondità, il sangue diventa rapidamente sovrassaturo di azoto. Una risalita troppo rapida, e quindi una diminuzione troppo veloce della pressione esterna, può provocare il rilascio violento dell'azoto dalla soluzione sovrassatura con formazione di bollicine (emboli) che possono ostruire i vasi sanguigni, con conseguente embolia.

# Dipendenza della $G$ di un soluto dalla sua concentrazione

Partiamo anche in questo caso dalla relazione che lega l'energia libera molare riferita allo stato standard e la pressione:

$$G_B - G_B^\circ = RT \ln P_B / P_B^\circ$$

Sfruttando la legge di Henry ( $P_B = K_B \chi_B$ ) la si può riscrivere come:

$$G_B - G_B^\circ = RT \ln \chi_B / \chi_B^\circ = RT \ln m_B / m_B^\circ$$

Ovviamente per il soluto puro  $m_B^\circ = 1 \text{ mol Kg}^{-1}$  e se, come spesso succede, il solvente è l'acqua:

$$G_B = G_B^\circ + RT \ln [B]$$

Le relazioni ricavate fino a questo punto sono state sempre riferite ad un soluto gassoso. In realtà lo stato fisico del soluto (sia esso un gas, un liquido o un solido) è poco rilevante e possiamo quindi, con buona approssimazione, estenderne la validità ai soluti in generale.

## Soluzioni ideali binarie

Hip: **calore di mescolamento nullo**: le molecole non interagiscono (cf. gas ideali)

$$\Delta H = 0$$

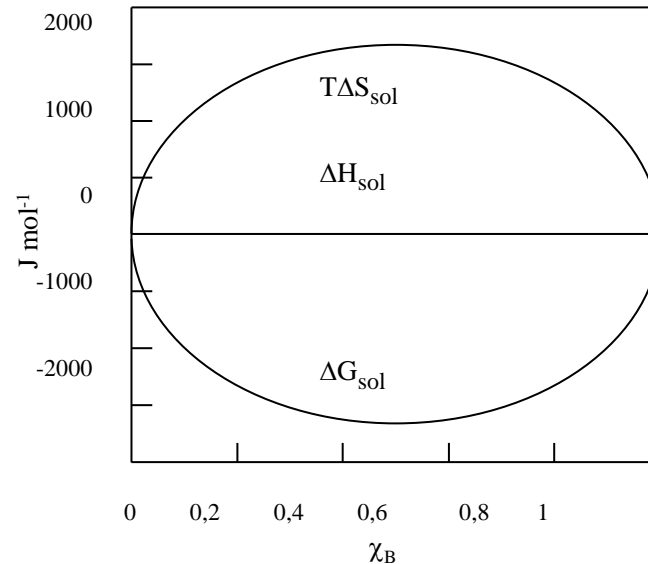
Variazione di entropia associata al mescolamento (**positiva**)

$$\Delta S = -R (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

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

$$\Delta G_{\text{sol}} = RT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad [2]$$

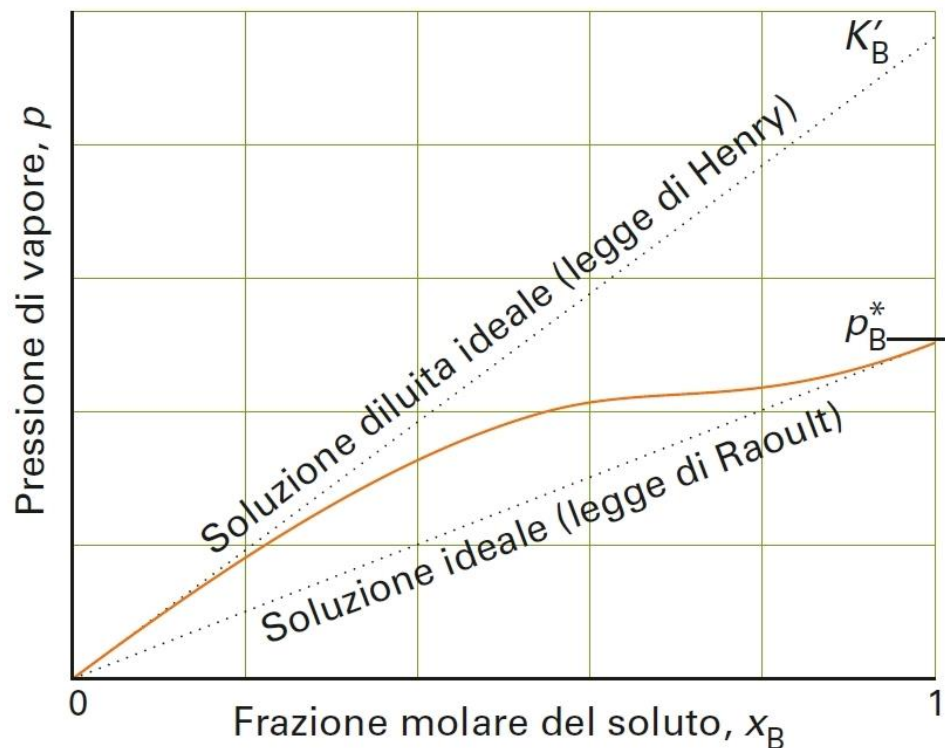
$$\Delta G_{\text{sol}} = RT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad \Delta S = -R (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$



## Formazione di soluzione ideale

- processo spontaneo
- non dipende dal termine entalpico

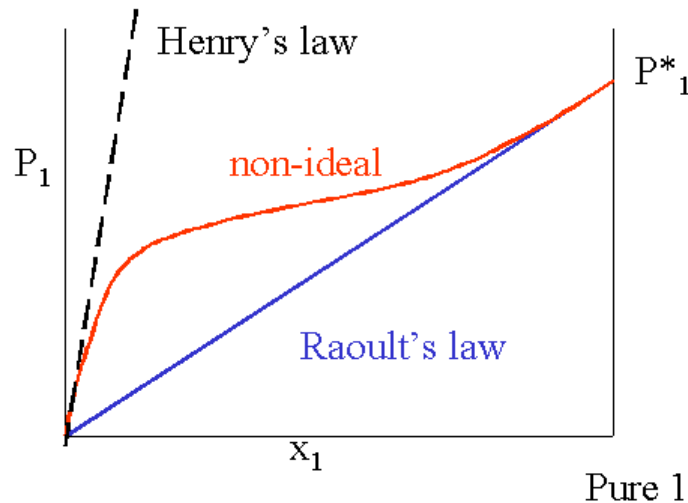
$\chi = 0.5$ : minimo per  $\Delta G$  , massimo disordine



**Figura 7** Quando un componente (il solvente) è quasi puro, si comporta in accordo con la legge di Raoult e presenta una pressione di vapore proporzionale alla frazione molare del liquido nella miscela e una pendenza pari a  $p^*$ , la pressione di vapore della sostanza pura. Quando la stessa sostanza è il componente minoritario (il soluto), la sua pressione di vapore è sempre proporzionale alla sua frazione molare, ma la costante di proporzionalità è in questo caso  $K'_H$  (cioè per il soluto B,  $K'_B$ ).

## Soluzioni diluite ideali

Soluzioni in cui il solvente segue la legge di Raoult ed il soluto la legge di Henry



**Henry (soluto):**

$$P_2 = K_2 \chi_2$$

**Raoult (solvente):**

$$P_1 = P_1^\circ \chi_1$$

Concentrazione  
espressa come  
frazione molare

# L'energia libera delle soluzioni

- Energia libera del solvente
  - La tensione di vapore
  - Legge di Raoult
- Energia libera del soluto
  - Legge di Henry
  - Energia libera standard di formazione
  - Le soluzioni ideali
- Soluzioni reali
  - L'attività e il coefficiente di attività
  - Il coefficiente di attività di elettroliti
  - La forza ionica

## Soluzioni Non Ideali di soluti non elettroliti

### Attività (a) e Coefficienti di attività ( $\gamma$ )

**Soluzioni ideali:**

$$G = G^\circ + RT \ln C$$

**Soluzioni reali: concetto di attività:**

$$a = \gamma C$$

$\gamma$  è il coefficiente di attività



**soluzioni reali:**

$$G = G^\circ + RT \ln a \quad \text{e quindi}$$

$$G = G^\circ + RT \ln \gamma C$$

**$\gamma$  tende ad 1 al crescere della diluizione**

**al limite della diluizione infinita:**

$$G = G^\circ + RT \ln C$$

**NB:  $G^\circ$  è il valore di  $G$  quando  $a = 1$ .**

**$G^\circ$  è uno stato standard ipotetico:**

**soluzione con concentrazione unitaria e  
comportamento ideale**

# L'energia libera delle soluzioni

- Energia libera del solvente
  - La tensione di vapore
  - Legge di Raoult
  - Le soluzioni ideali
- Energia libera del soluto
  - Legge di Henry
  - Energia libera standard di formazione
- Soluzioni reali
  - L'attività e il coefficiente di attività
  - Il coefficiente di attività di elettroliti
  - La forza ionica

## Soluzioni non ideali di Elettroliti

Es l'HCl:

$$\Delta G_{f(H^+)_{aq}} = \Delta G^\circ_{f(H^+)_{aq}} + RT \ln \gamma_{H^+} C_{H^+}$$

$$\Delta G_{f(Cl^-)_{aq}} = \Delta G^\circ_{f(Cl^-)_{aq}} + RT \ln \gamma_{Cl^-} C_{Cl^-}$$

Il problema è valutare i coefficienti di attività per ogni specie ionica individualmente.

**Non idealità di  $H^+$  e di  $Cl^-$  nella stessa soluzione connesse.**

$$\Delta G_{(HCl)_{aq}} = \Delta G_{f(H^+)_{aq}} + \Delta G_{(Cl^-)_{aq}}$$

$$\Delta G_{(HCl)_{aq}} = \Delta G^\circ_{f(H^+)_{aq}} + \Delta G^\circ_{f(Cl^-)_{aq}} + RT \ln (\gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} C_{H^+} C_{Cl^-})$$

Utilizzo una **media geometrica**,  
per HCl utilizzo per  $\gamma_{Cl-}$  e  $\gamma_{H+}$

$$\sqrt{\gamma_{H+}\gamma_{Cl-}}$$

in generale per un elettrolita **1:1**

per elettroliti **1:2 e 2:1:**

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+}\gamma_{-}}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}\gamma_{-}^2)^{1/3}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^2\gamma_{-})^{1/3}$$

# L'energia libera delle soluzioni

- Energia libera del solvente
  - La tensione di vapore
  - Legge di Raoult
  - Le soluzioni ideali
- Energia libera del soluto
  - Legge di Henry
  - Energia libera standard di formazione
- Soluzioni reali
  - L'attività e il coefficiente di attività
  - Il coefficiente di attività di elettroliti
  - La forza ionica

## Forza Ionica di una Soluzione

Coefficiente di attività: ← presenza di altre specie cariche.

Generalizzazione empirica: i coefficienti di attività degli ioni dipendono dalla forza ionica

La non-idealità di una specie ionica dipende dalla concentrazione delle altre specie cariche e in modo rilevante da quelle con carica elevata.

Forza Ionica  $\mu = 1/2 \sum_i C_i z_i^2$

Es. soluzione 0,5 M di NaCl

$$\mu = 1/2 [0,5 (1)^2 + 0,5 (1)^2] = 0,5$$

Aggiungo  $\text{CaCl}_2$  fino a renderla 0,5 M anche in questo componente,

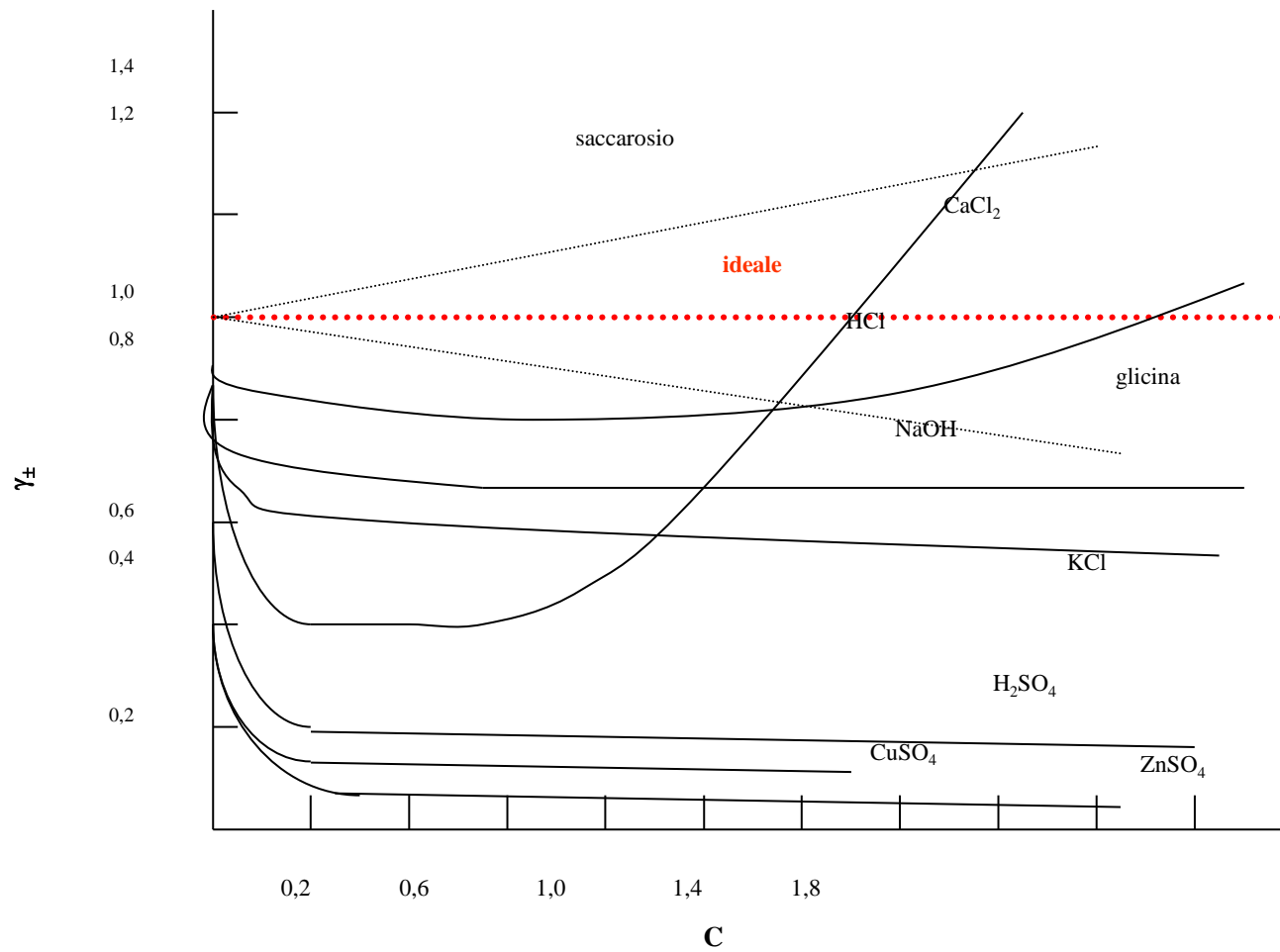
$[\text{Na}^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ M}$

$$\mu = 1/2 [0,5 (1)^2 + 0,5 (2)^2 + 1,5 (1)^2] = 2,0$$

la forza ionica è una caratteristica della soluzione e non dello specifico elettrolita o ione

Elettroliti in soluzioni acquose con forza ionica tendente a zero si comportano idealmente.

$$\gamma \rightarrow 1$$





# Il Potenziale Chimico

Finora abbiamo sempre considerato miscele (soluzioni) contenenti un solo componente (soluti) oltre al solvente.

Se sono presenti più componenti, possiamo almeno in prima approssimazione immaginare che ciascuno contribuisca all'energia libera totale della miscela con un termine proporzionale alla sua concentrazione:

$$G = G_1 + G_2 + G_3 + \dots = \sum_i G_i^\circ + RT \ln c_i$$

Scelto un generico componente  $i$ , una variazione infinitesima del suo numero di moli  $dn_i$  provocherà quindi una variazione infinitesima  $dG$  dell'energia del sistema.

Si definisce come **Potenziale Chimico** dell' $i$ -esimo componente della miscela la **derivata parziale dell'energia libera fatta rispetto al suo numero di moli mantenendo costanti tutte le altre variabili**:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Il **potenziale chimico**, come tutte le grandezze definite attraverso derivate calcolate rispetto al numero di moli, è una **grandezza molare parziale**, nella fattispecie **l'energia libera di Gibbs molare parziale**.

# Potenziale Chimico: alcune importanti considerazioni.

L'idea di 'potenziale' è comune a molti campi della fisica. Lo studente ha ad esempio sicuramente già sentito parlare di potenziale elettrico (che è un'espressione della carica elettrica), di potenziale idraulico (espressione della pressione) o di potenziale gravitazionale (espressione della massa).

Ancora più importanti dei potenziali in quanto tali sono le loro differenze, perché queste sono l'origine di *flussi* (correnti) di una qualche proprietà; ad esempio:

- la differenza di potenziale elettrico origina un flusso di carica (corrente elettrica)
- la differenza di potenziale idraulico origina un flusso di volume (corrente di volumi di liquidi, gas e, in generale di fluidi)
- possiamo persino interpretare un flusso di calore (corrente di entropia) come qualcosa originato da una differenza di potenziale termico (a sua volta espressione della temperatura)

A questo punto l'ovvia domanda è:

**a che tipo di flusso danno origine le differenze di potenziale chimico?**

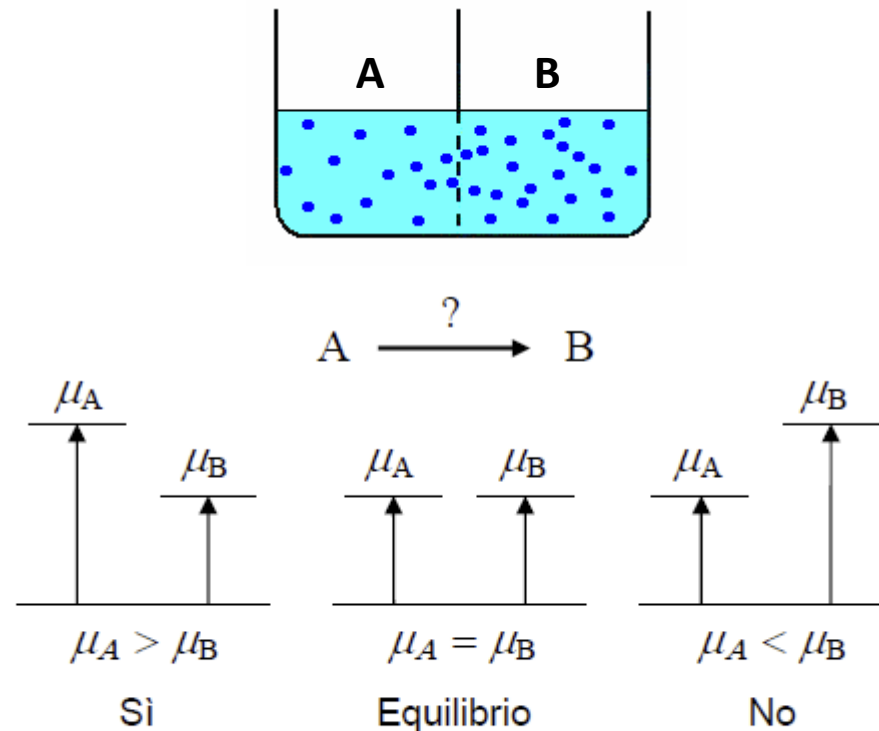
La risposta è nella definizione stessa di potenziale chimico; esso è infatti definito attraverso le variazioni del numero di moli di una certa sostanza e, più in generale, attraverso le quantità di materia. E' quindi ovvio che:

**le differenze di potenziale chimico sono all'origine di 'flussi di materia'**

Si è qui scelto di virgolettare l'espressione 'flussi di materia' (che si esprimono attraverso variazioni di concentrazione di una sostanza in un sistema) perché assume un carattere molto generale: la quantità di un componente può variare o per **diffusione**, come avviene in un sistema aperto, ma anche perché prende parte ad una **reazione chimica**!

# Potenziale Chimico: alcune importanti considerazioni.

L'introduzione del potenziale chimico è importante perché permette di trattare fenomeni molto diversi quali la diffusione di materia e le reazioni chimiche (ma anche il trasporto di carica, di calore, ecc.) come se fossero facce diverse di uno stesso fenomeno. Come per tutti i potenziali, la direzione spontanea delle trasformazioni associate alle loro differenze è sempre quella che va dal potenziale maggiore a quello minore.



*Figura 1. Per stabilire se una trasformazione da A a B possa o meno avvenire spontaneamente basta confrontare i rispettivi potenziali chimici. Nel caso in cui le situazioni A e B sono caratterizzate dal medesimo valore del potenziale chimico si ha uno stato di equilibrio chimico.*

# Potenziale Chimico: alcune importanti considerazioni.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Per come l'abbiamo definito, il potenziale chimico è il contributo che un componente dà alla variazione di energia libera di un sistema per una variazione unitaria nel suo numero di moli a seguito di un qualche processo. Quelli a siamo qui più interessati sono i processi 'chimici' quali la diffusione di materia e le reazioni.

Possiamo anche scrivere:

$$dG_i = \mu_i dn_i$$

Se abbiamo più componenti, il contributo 'chimico' totale alla variazioni di energia libera sarà dato da:

$$dG^{\text{ch}} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots = \sum_i \mu_i dn_i$$

Come sappiamo, altri contributi alle variazioni di energia libera sono associati a fattori entropici (scambi termici) ed entalpici (lavoro di espansione):  $dG = VdP - SdT$ .

Mettendo in conto anche gli scambi di materia (contributo chimico) otteniamo l'equazione più completa possibile per l'energia libera:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

# Forme generali delle eq. termodinamiche fondamentali

Estendendo i ragionamenti fin qui fatti per l'energia libera alle altre funzioni termodinamiche, otteniamo le equazioni fondamentali della termodinamica nella loro formulazione più generale, valida anche per i sistemi aperti e/o per quelli in cui hanno luogo delle reazioni chimiche.

$$\text{I) } dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{II) } dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{III) } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{IV) } dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

# Ancora sul potenziale chimico: dipendenza da $P$ , $T$ e $conc.$

Sappiamo che:

$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

Dividendo per il numero di moli i termini  $G$  e  $G^\circ$  assumono il significato di energie libere di Gibbs molari:

$$G/n = G^\circ/n + RT \ln P$$

Ma  $G/n$  è ciò che abbiamo definito potenziale chimico!

Possiamo quindi anche scrivere:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P$$

equazione che rivela la dipendenza diretta del potenziale chimico di un gas (ideale) dalla pressione.

In questa equazione  $\mu^\circ$  è il cosiddetto *potenziale chimico standard*, cioè il potenziale chimico a 25 °C e 1 atm.

Si noti come questa stessa equazione evidenzia anche una diretta dipendenza del potenziale chimico dalla  $T$ .

Con analoghe considerazioni si arriva a dimostrare che:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln c$$

evidenziando così la dipendenza diretta del potenziale chimico di una specie in soluzione dalla sua concentrazione  $c$ .