

Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



Le soluzioni e la regola delle fasi



Dr. Laura Orian
Dipartimento di Scienze chimiche
Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 1 35129 Padova
Tel. 0498275140
E-mail laura.orian@unipd.it

Soluzioni

La **soluzione** è un sistema *multicomponente*, cioè formato da sostanze con diversa composizione chimica.

Si definisce omogenea una soluzione monofasica.

In generale in una soluzione possiamo avere diverse fasi che coesistono ad una data temperatura e pressione; una soluzione di questo tipo viene definita eterogenea.

Le soluzioni binarie sono sistemi a due componenti (**solvente** e **soluto**).

Concentrazione

La concentrazione di una specie in soluzione può essere espressa in vari modi, tra cui:

- **Molarità**: è il numero di moli di una data sostanza in una miscela per litro di miscela; si indica con M (mol l^{-1}).

- **Frazione molare**: è il rapporto tra il numero di moli di una sostanza e la somma del numero di moli di tutte le sostanze della miscela; si indica con χ (adimensionale).

- **Molalità**: è il numero di moli di una sostanza per Kg di solvente; si indica con m (mol/Kg solvente).

Grandezze parziali molari

Una grandezza molare parziale è definita come:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

Esprime la variazione di una funzione di stato termodinamica al variare del numero di moli di un componente, a parità di pressione, temperatura e numero di moli degli altri componenti.

Per un sistema binario vale la relazione differenziale:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} dn_2$$

Che integrando diventa:

$$X = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2$$

Equazione di Gibbs-Duhem

Relazione tra le moli dei componenti di una miscela:

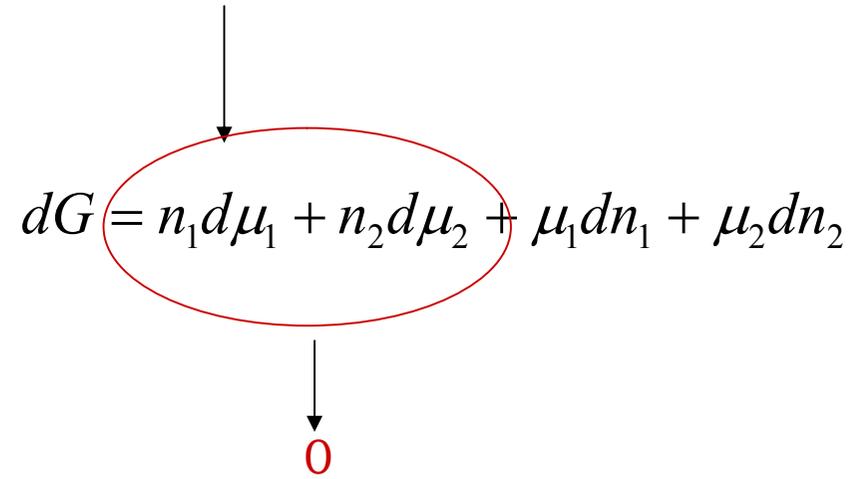
$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Infatti a P e T costanti:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Da cui

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$


$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

0

Regola delle fasi

La **regola delle fasi** è una relazione generale tra il numero di gradi di libertà (cioè di variabili intensive che si possono variare liberamente) e il numero di fasi e componenti chimici di un sistema multifasico/multicomponente.

$$V = C - F + 2$$

Spiegazione

Si può generalizzare il bilancio di variabili intensive e vincoli di equilibrio, per trovare il numero di gradi di libertà di un sistema formato da varie fasi e diversi componenti chimici.

Consideriamo dapprima il caso di un sistema in equilibrio termodinamico formato da F fasi e C componenti non reagenti fra loro. Ammettiamo che tutti i componenti siano presenti in ogni fase. Lo stato di ciascuna fase è definito dai potenziali chimici, dalla temperatura e dalla pressione, ovvero da $C+2$ variabili, che devono essere le stesse in tutte le fasi per la condizione di equilibrio meccanico (pressione), termico (temperatura) e chimico (potenziali chimici).

Quindi anche tutto il sistema viene descritto da $C+2$ variabili

Ma per ogni fase deve anche valere una relazione di Gibbs-Duhem; di conseguenza il numero di gradi di libertà o varianza V è dato dal numero di variabili ($C+2$) meno i vincoli (pari al numero di fasi F).

La regola delle fasi deve essere modificata in presenza di vincoli aggiuntivi, come per esempio una pressione totale imposta dall'esterno, o dalla presenza di membrane semi-impermeabili, che consentono il passaggio solo di alcuni componenti chimici, od infine dalla presenza di reazioni chimiche indipendenti. In effetti, una reazione chimica si traduce in una relazione aggiuntiva tra i potenziali chimici; di conseguenza, se sono R le reazioni chimiche indipendenti, la regola delle fasi risulta modificata

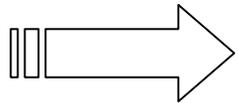
$$V = C - F - R + 2$$

In definitiva il numero effettivo dei componenti è il **numero minimo di specie indipendenti** necessario a definire la composizione di tutte le fasi presenti, cioè è il numero delle specie chimiche meno il numero delle relazioni che sussistono fra esse (C-R).



Dire quante sono le fasi dei seguenti sistemi:

- a) una miscela di 3 gas
- b) 2 liquidi perfettamente miscibili
- c) una lega di 2 metalli

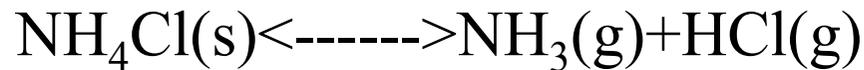


a) 1 b) 1 c) 1

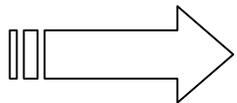
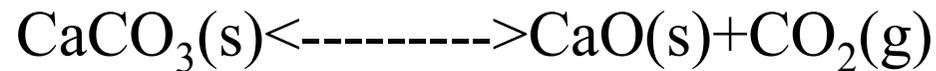


Dire quanti sono i componenti dei seguenti sistemi:

- a) miscela di acqua ed etanolo
- b) cloruro di ammonio in equilibrio con il suo vapore



- c) carbonato di calcio in equilibrio con il suo vapore



a) 2

b) 1. Infatti tra i tre componenti esiste un vincolo stechiometrico. Se si aggiunge HCl il numero dei componenti del sistema diventa 2 in quanto il rapporto NH_3/HCl diventa arbitrario.

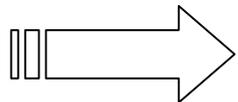
c) 2. CaCO_3 non riflette la composizione del vapore che è composto di sola anidride carbonica. Tuttavia CaO non è indipendente perché è vincolato a CaCO_3 dalla stechiometria della reazione.



Dire quanti sono i componenti dei seguenti sistemi:

a) NaCl in acqua

b) Acido acetico in acqua

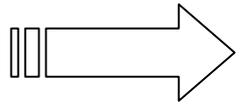


a) 2. Le specie chimiche sono 3 (il sale e i due ioni), ma sono in rapporto stechiometrico.

b) 2. Anche in questo caso le specie chimiche sono 3, ma legate dalla reazione di dissociazione acida dell'acido acetico.



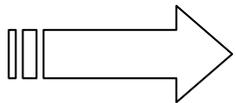
I cristalli di solfato di rame idrato $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eliminano H_2O se scaldati. Quante fasi e quanti componenti caratterizzano il sistema?



2 fasi
2 componenti



Dire quanti sono i componenti, le fasi, i gradi di libertà di una soluzione satura di Na_2SO_4 con eccesso di solido in equilibrio con i suoi vapori.



I componenti sono 2, le fasi sono 3. Pertanto i gradi di libertà del sistema sono 1.