

Chimica Fisica: miscele semplici

Emanuele Coccia

Volume molare parziale

Esempio della miscela acqua/etanolo a 25 C°

$$n = n_A + n_B$$

$$\chi_A = \frac{n_A}{n}$$

Il volume totale e' la somma dei volumi molari parziali, pesati dal numero di moli del componente

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

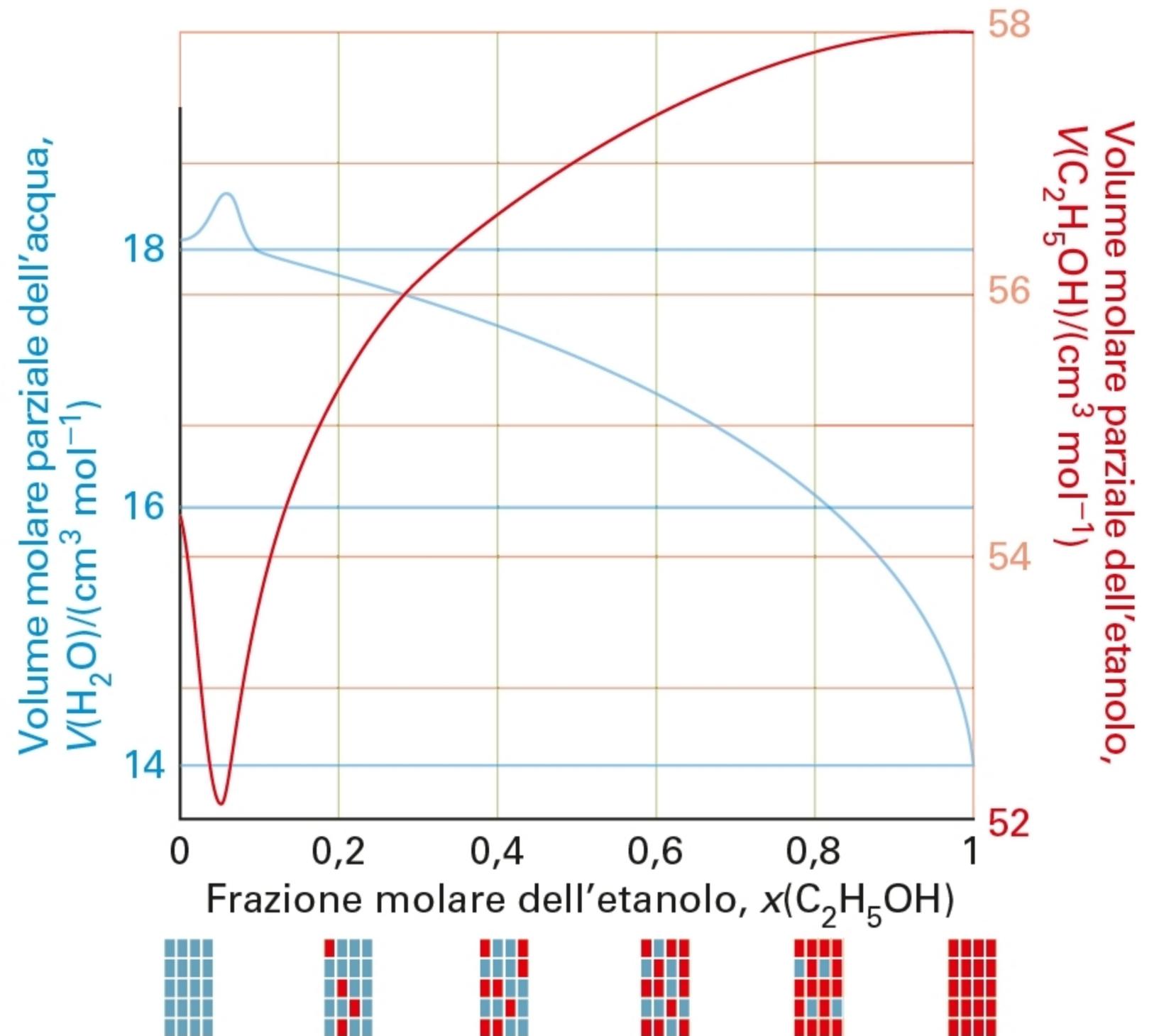


Figura 1 I volumi molari parziali d'acqua ed etanolo a 25 ° C. Si noti che le due scale sono diverse (acqua a sinistra, etanolo a destra).

Potenziale chimico

$$\begin{aligned} G &= n_A G_A + n_B G_B \\ &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \end{aligned}$$

In una miscela di gas ideali

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln \frac{P_J}{P^0}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_J &= \left(\mu_J^0 + RT \ln \frac{P_{J,f}}{P^0} \right) - \left(\mu_J^0 + RT \ln \frac{P_{J,i}}{P^0} \right) \\ &= RT \ln \frac{P_{J,f}}{P_{J,i}} \end{aligned}$$

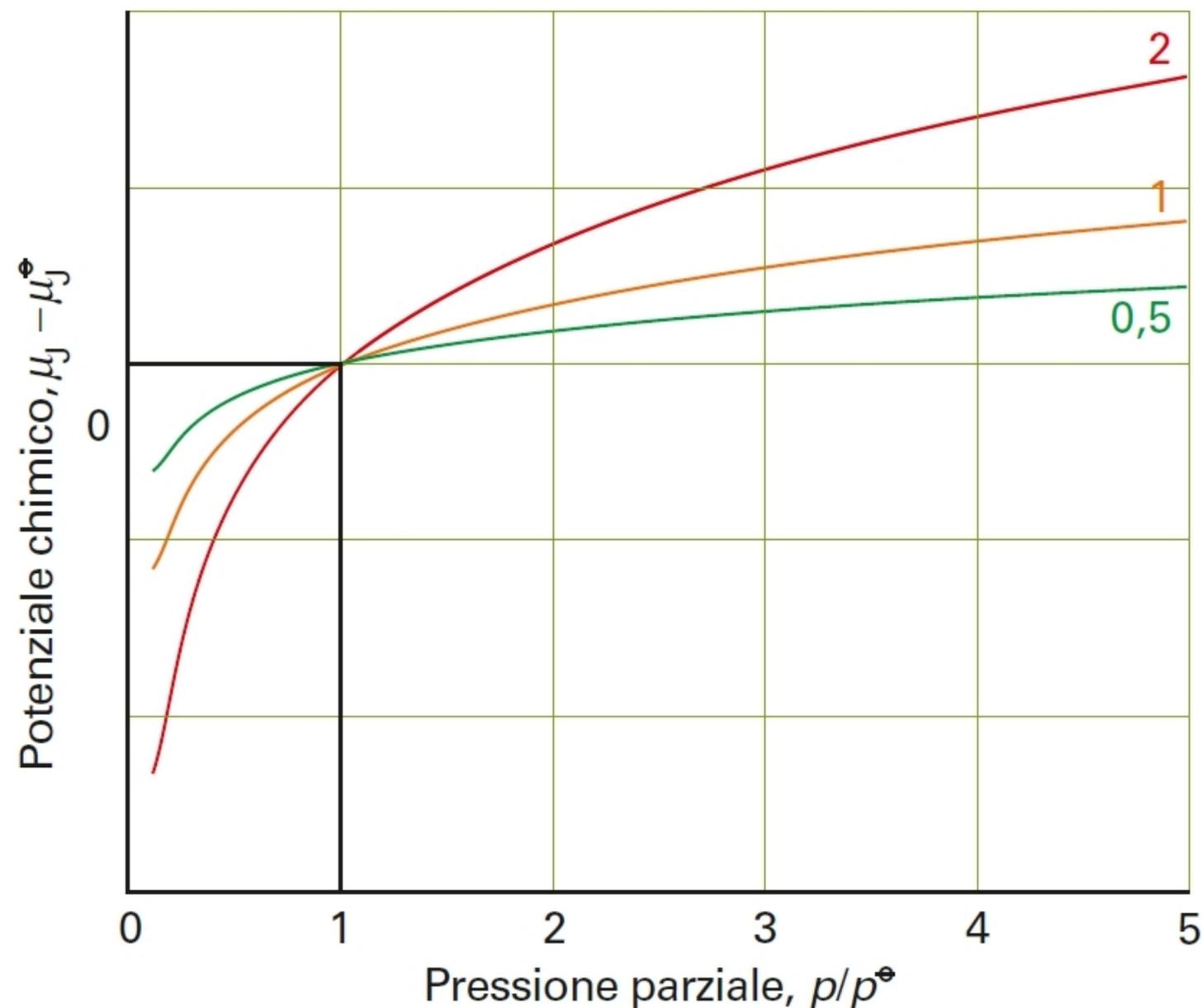


Figura 2 Variazione del potenziale chimico di un gas perfetto in funzione della pressione parziale a tre diverse temperature (in rapporto 0,5:1:2). Si noti che il potenziale chimico aumenta con la pressione e, a una determinata pressione superiore a p^0 , con la temperatura.

Miscelamento spontaneo

Affinché una sostanza sia all'equilibrio in tutto il sistema, il suo potenziale chimico deve essere lo stesso in ogni fase

Energia libera di Gibbs di mescolamento per gas ideali

$$\Delta_{mix}G = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S \Rightarrow \Delta_{mix}H = 0$$

$$\Delta_{mix}S = -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

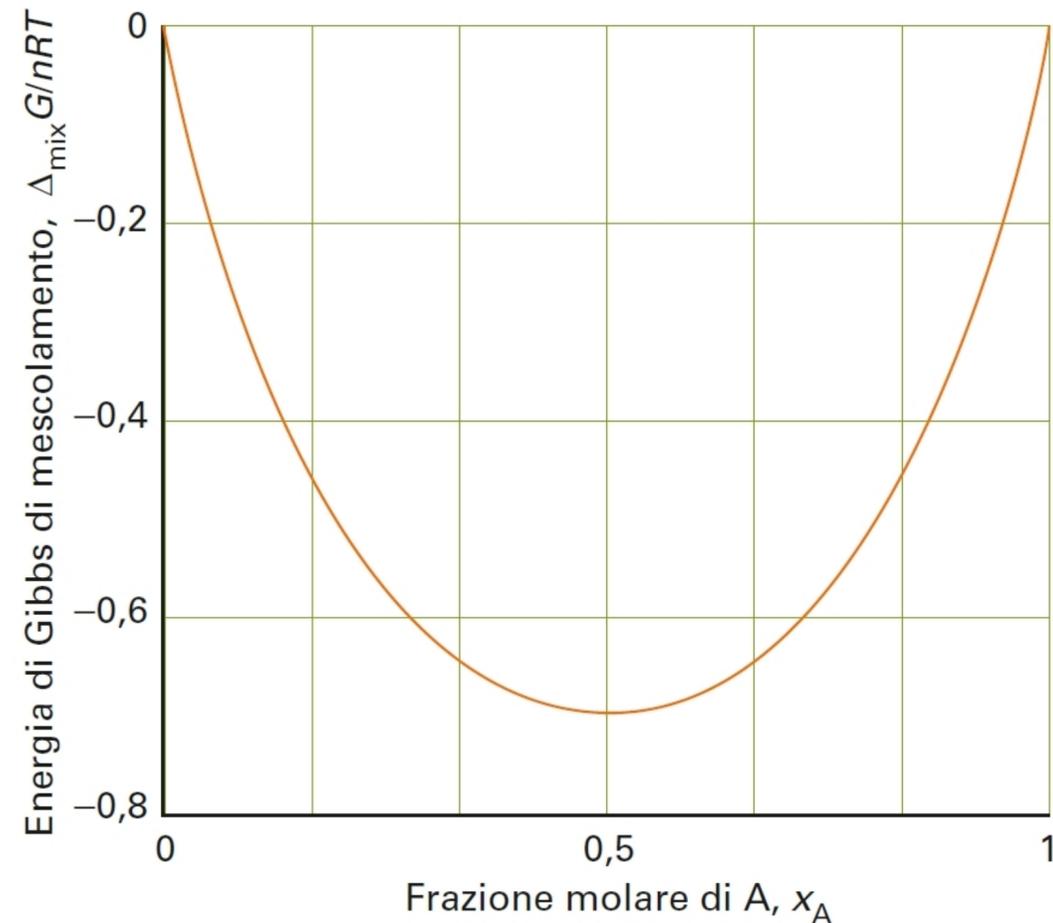


Figura 3 Variazione dell'energia di Gibbs di mescolamento in funzione della composizione, per due gas perfetti a temperatura e pressione costanti. Si noti che $\Delta G < 0$ qualsiasi sia la composizione, ciò indica che due gas si mescolano spontaneamente in tutte le proporzioni.

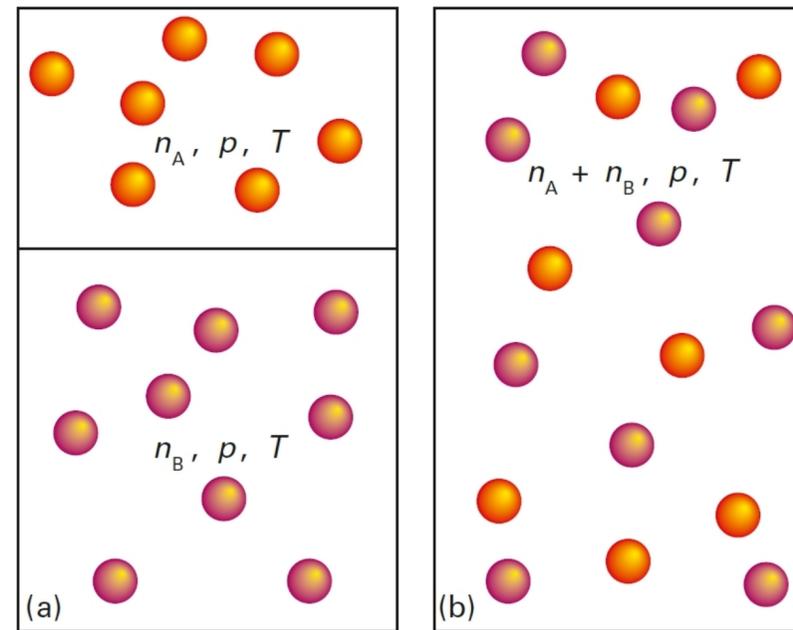


Figura 4 Gli stati (a) iniziale e (b) finale di un sistema in cui si mescolano due gas perfetti. Le molecole non interagiscono, quindi l'entalpia di mescolamento è zero. Tuttavia, poiché lo stato finale è più disordinato dello stato iniziale, vi è un aumento di entropia.

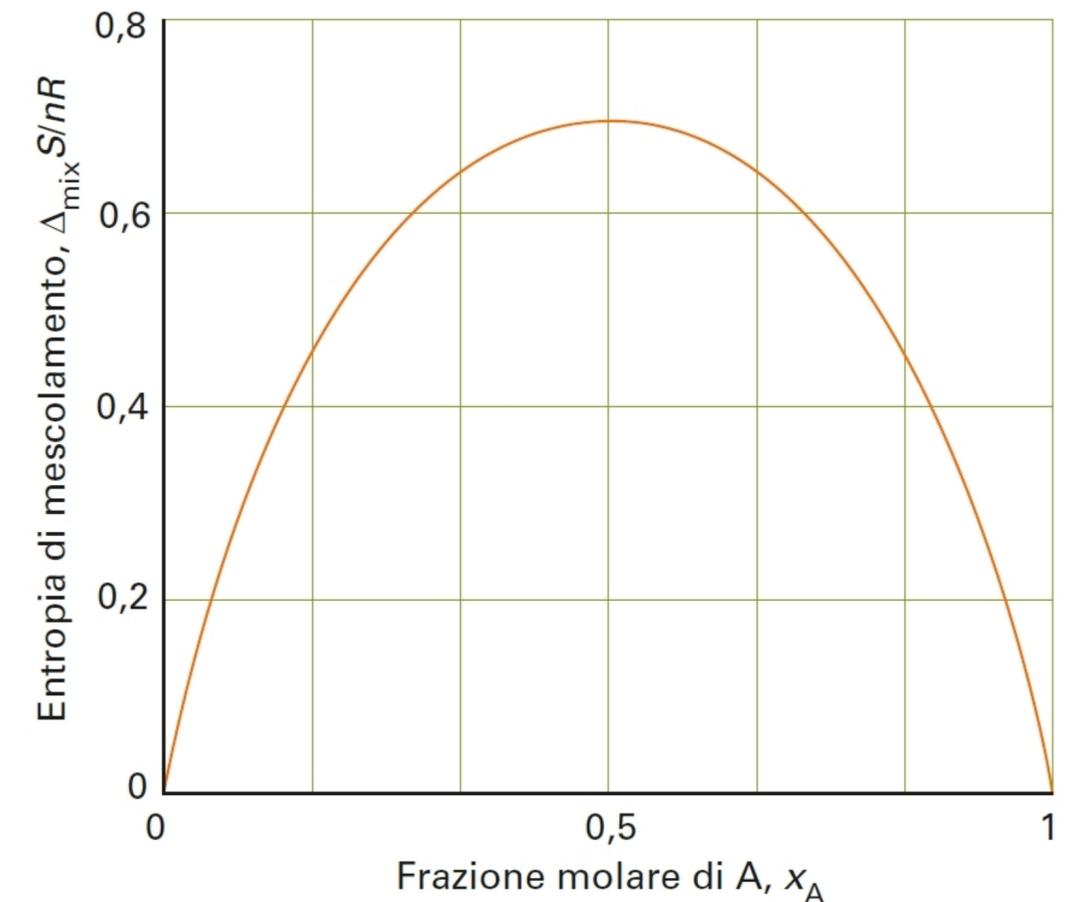
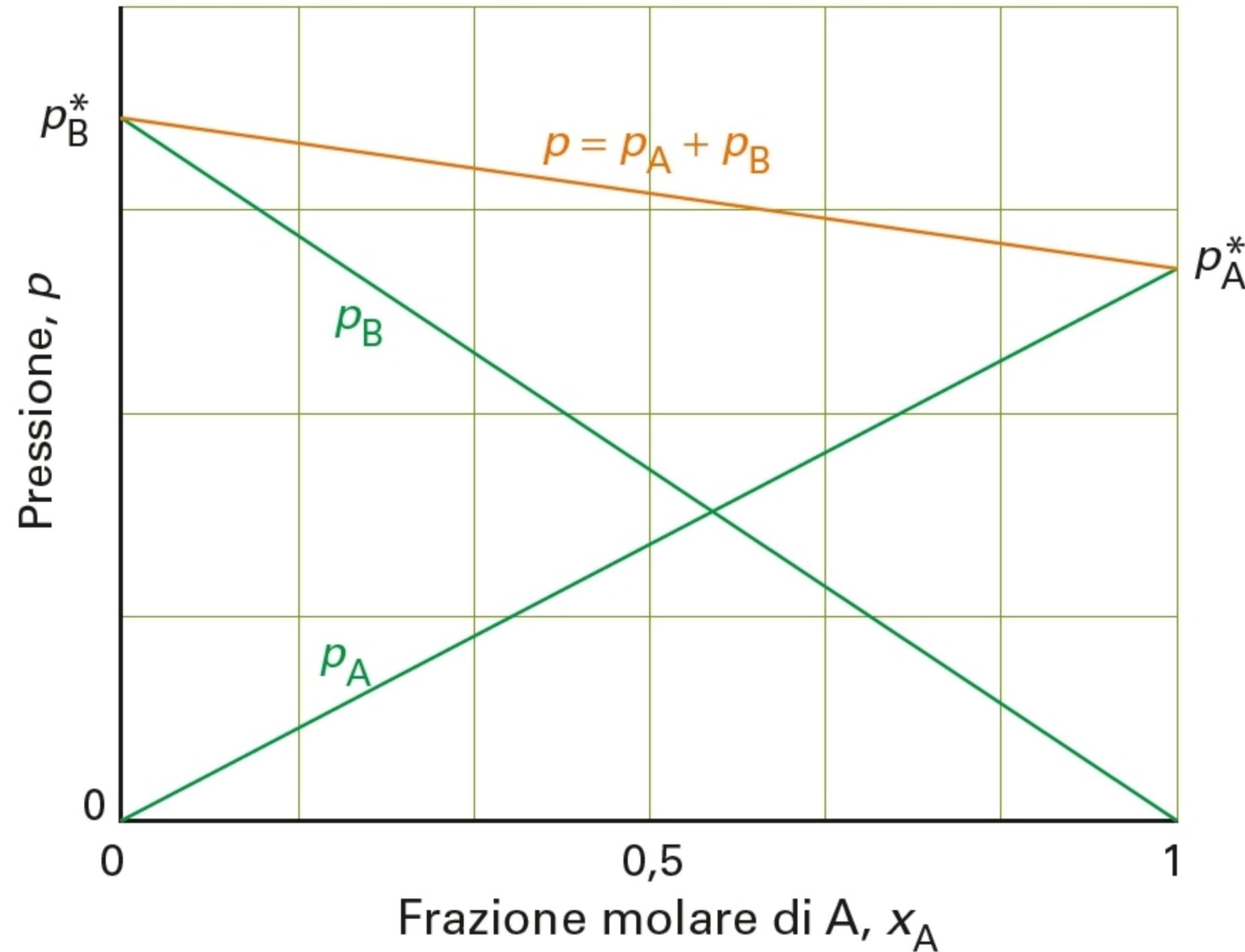


Figura 5 Variazione di entropia di mescolamento in funzione della composizione per due gas perfetti a temperatura e pressione costanti.

Soluzioni ideali

Legge di Raoult: la pressione di vapore parziale di una sostanza in una soluzione e' proporzionale alla pressione di vapore della sostanza pura, attraverso la sua frazione molare (nella soluzione)

Soluzione ideale se soddisfa la legge di Raoult

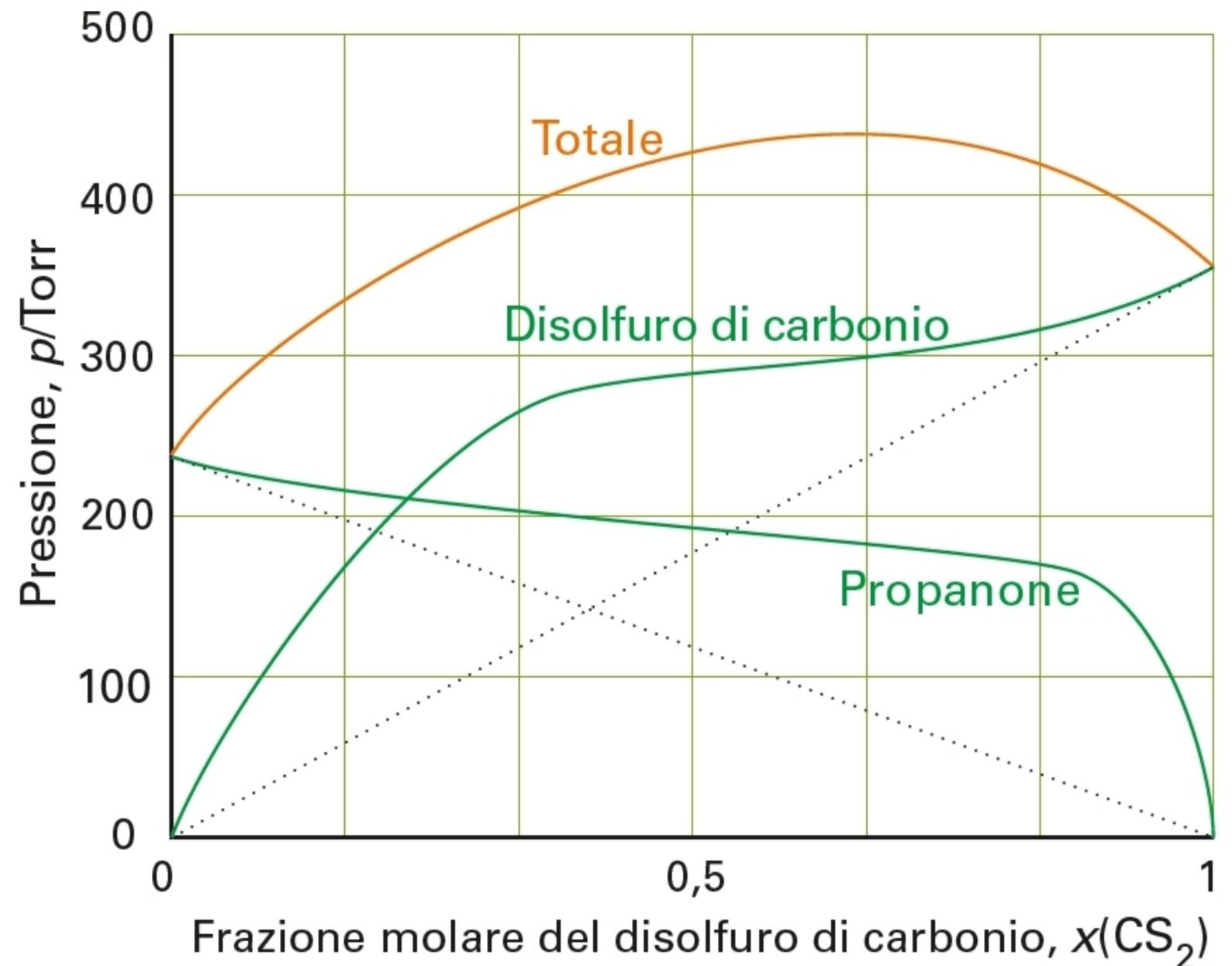
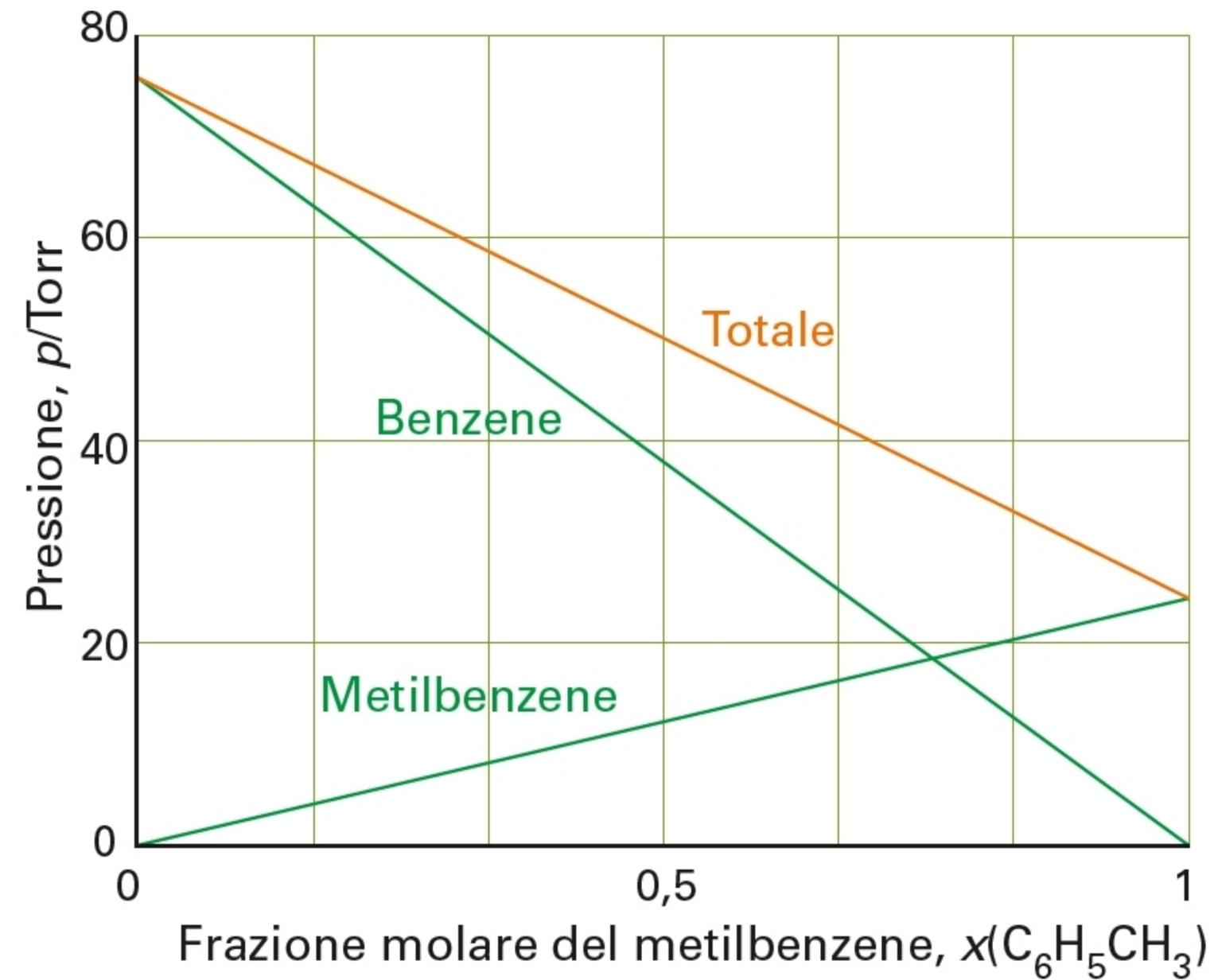


Soluzioni ideali

La legge di Raoult e' una legge limite, sempre vera quando la concentrazione del soluto tende a zero

Facilmente verificata per sostanze simili

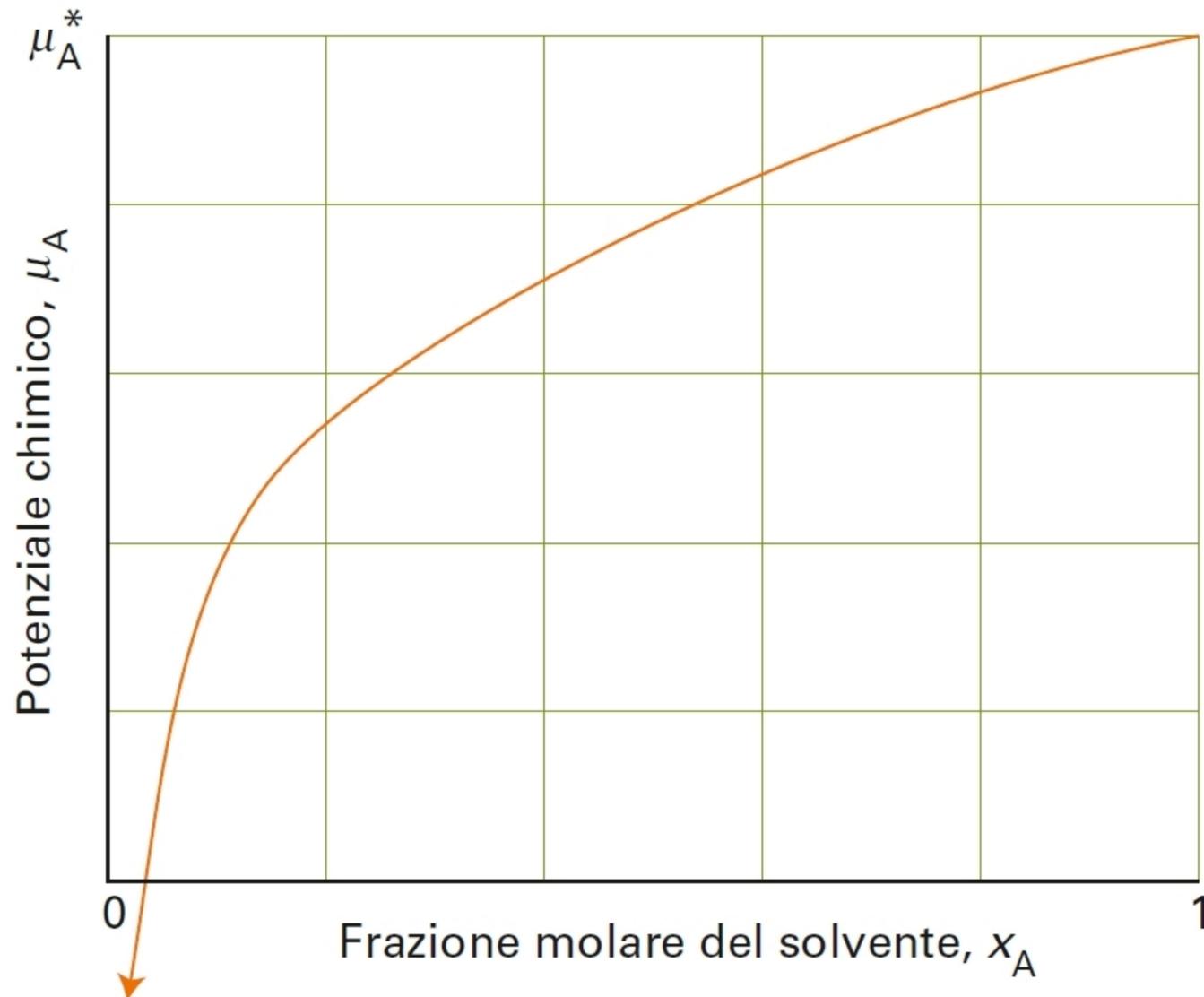
Verificata in generale solo per basse concentrazioni del soluto



Potenziale chimico del solvente

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \chi_A$$

$$\mu_A^* = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{P_A^*}{P^0}$$



Vapore di J

Liquido di J

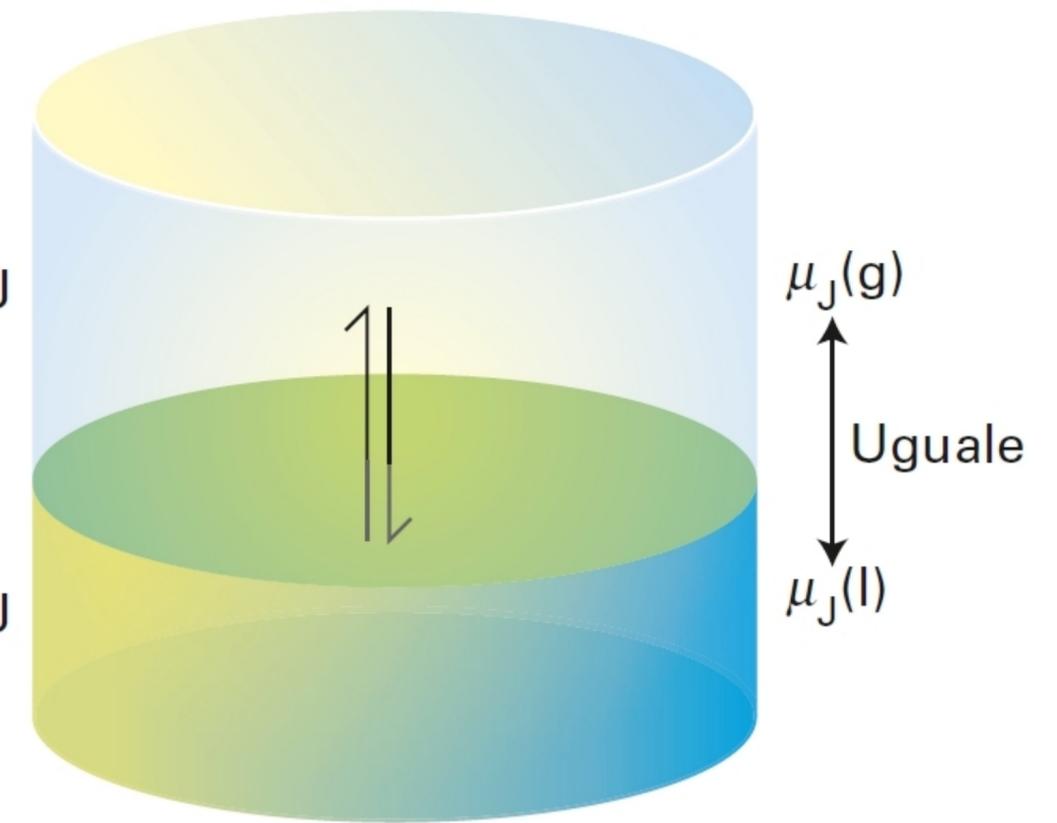


Figura 6 All'equilibrio, il potenziale chimico di una sostanza nella fase liquida è uguale al potenziale chimico della sostanza nella fase vapore.

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^* = RT \ln \chi_A$$



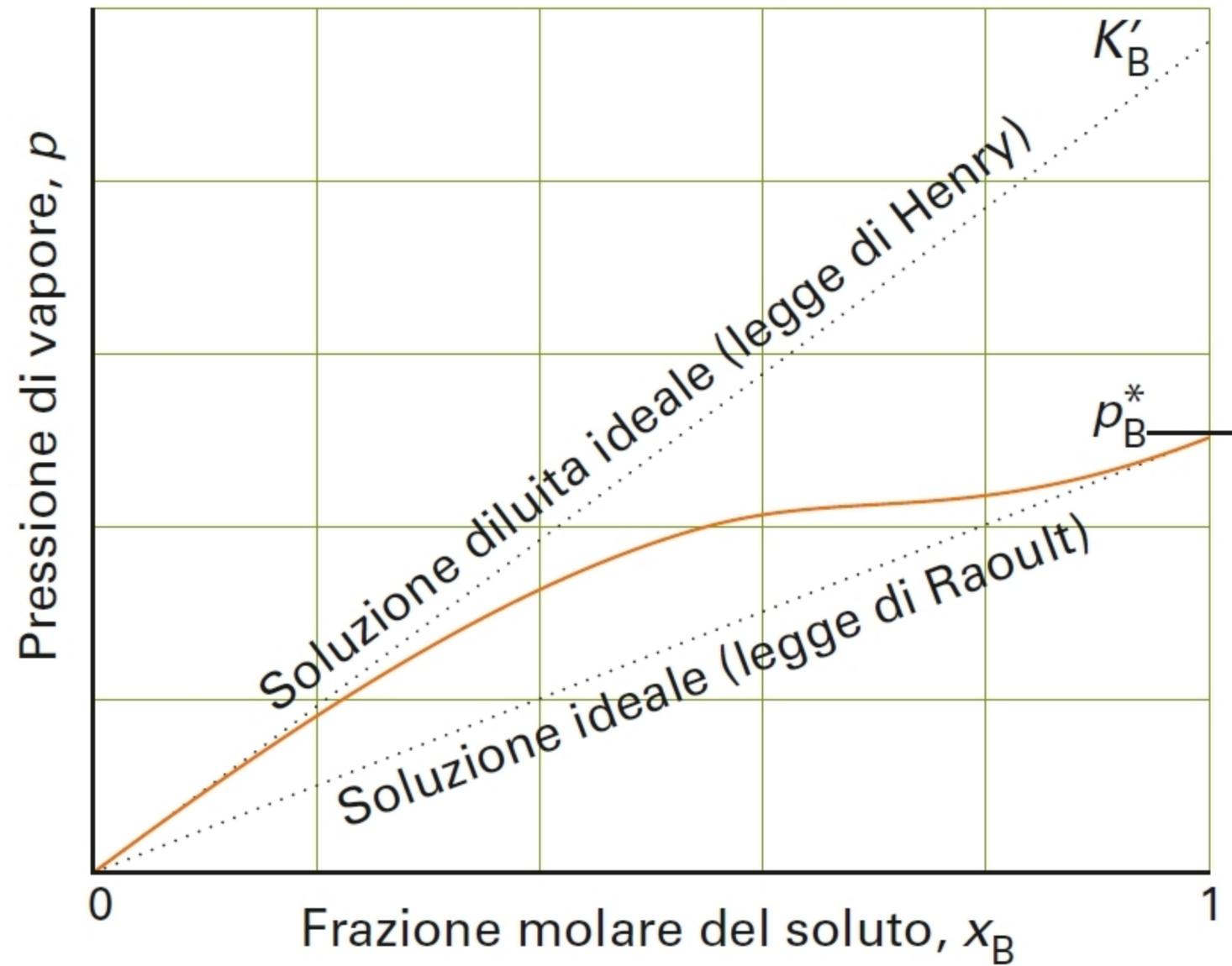
Variazione del potenziale chimico del solvente causata dal soluto

Soluzioni ideali

Il soluto si sceglie spontaneamente nel solvente, $\Delta G < 0$

Legge di Henry (per un soluto J): $P_J = K'_H \chi_J$

$$C_J = K_H P_J$$

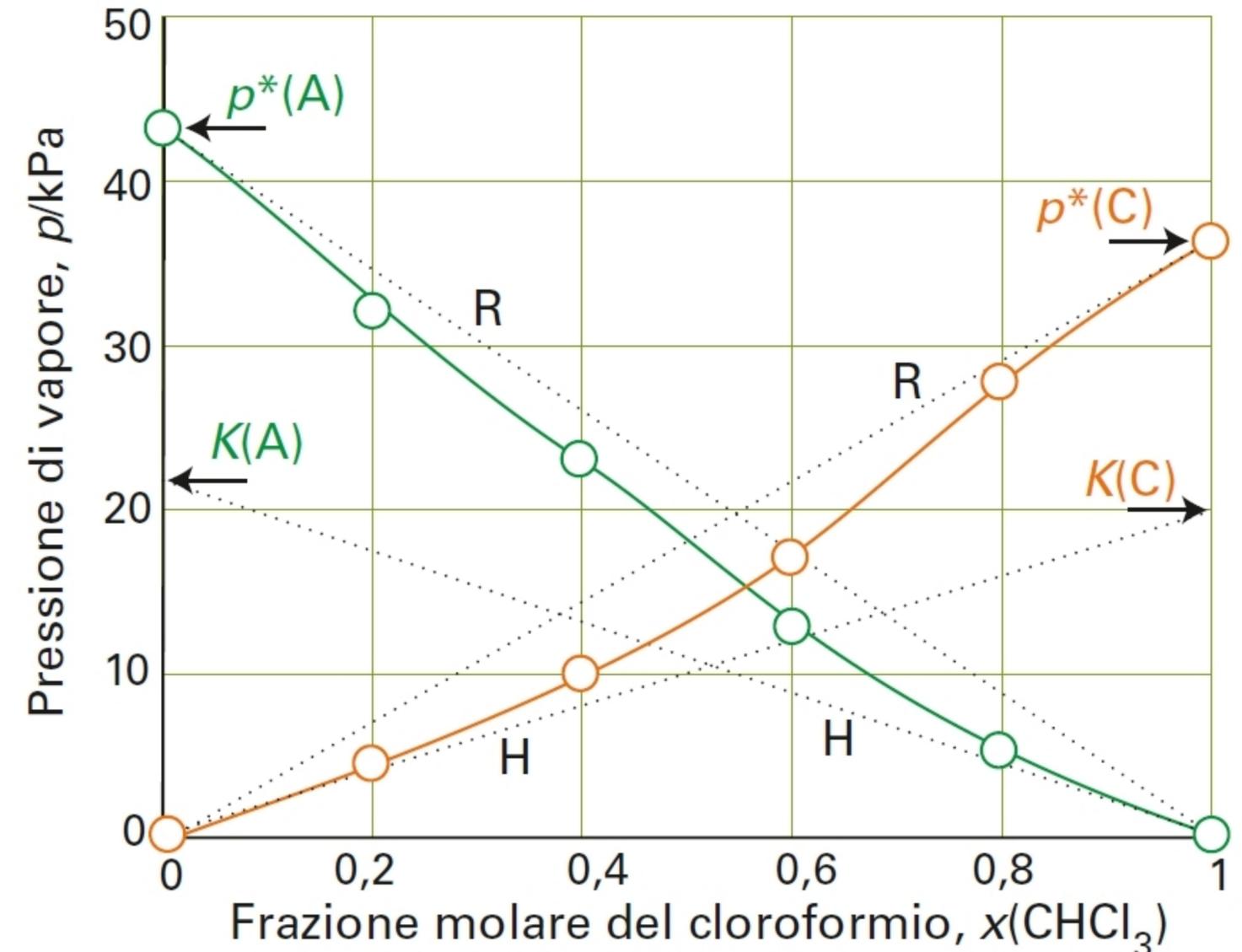


$$\Delta G = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$$\Delta H = 0$$

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

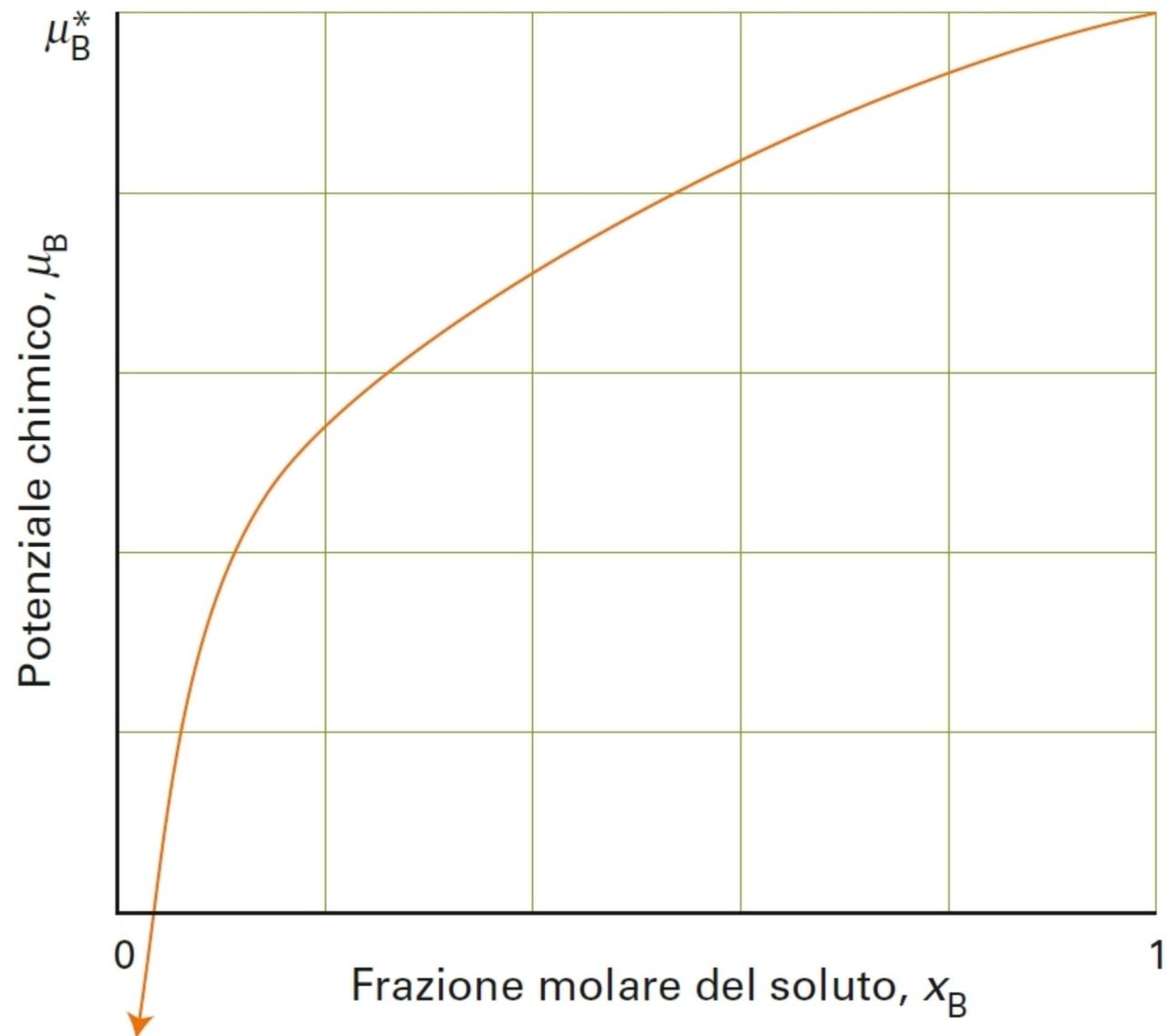
Esempio: miscela di acetone (A) e cloroformio (C)



Potenziale chimico del soluto

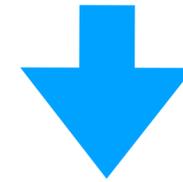
$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln \chi_J$$

$$\mu_J^* = \mu_J^0(g) + RT \ln K'_H$$

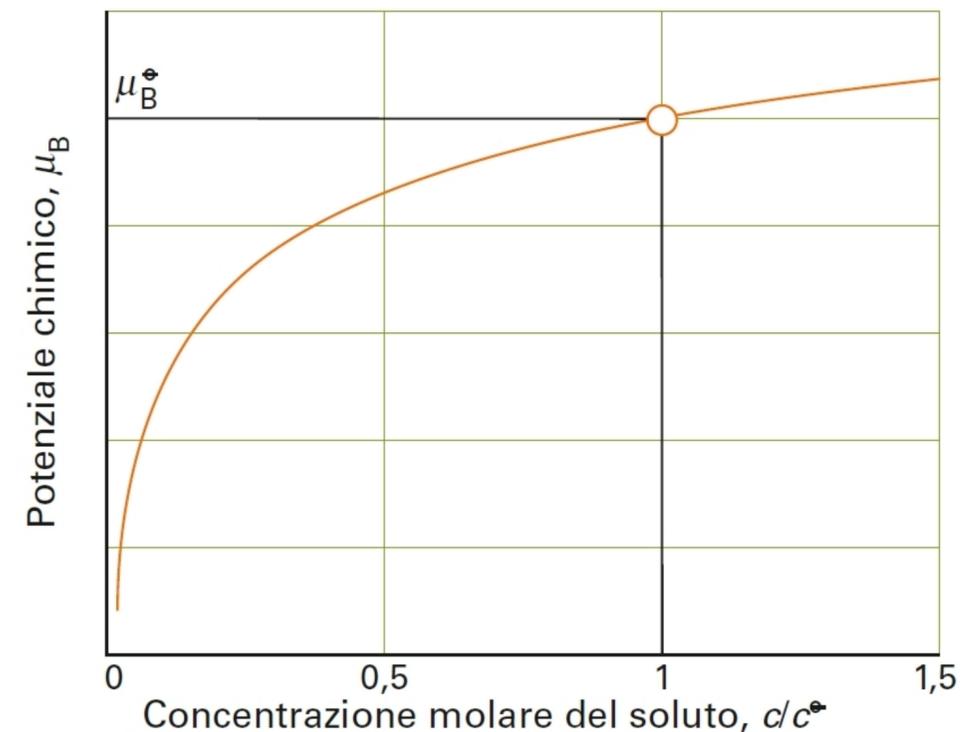


In termini di concentrazione molare C_J

Per soluzioni diluite $\chi_J \propto \frac{C_J}{C^0}$



$$\begin{aligned}\mu_J &= \mu_J^* + RT \ln\left(\alpha \frac{C_J}{C^0}\right) \\ &= \mu_J^* + RT \ln \alpha + RT \ln \frac{C_J}{C^0} \\ &= \mu_J^0 + RT \ln \frac{C_J}{C^0}\end{aligned}$$



Attività a

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J$$

Tabella 4D.2

*Attività e stati standard**

Sostanze	Stato standard	Attività, a
Solidi	Solido puro, 1 bar	1
Liquido	Liquido puro, 1 bar	1
Gas	Gas puro	p/p^\ominus
Soluto	Concentrazione molare di 1 mol dm ⁻³ , 1 bar	c_J/c^\ominus
Solvente	Liquido puro, 1 bar	x_J

$p^\ominus = 1 \text{ bar} (= 10^5 \text{ Pa})$, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

*Le attività riportate qui sono per i gas perfetti e le soluzioni diluite ideali; tutte le attività sono adimensionali.

Per soluzioni reali:

solvente: $a_J = \gamma_J x_J$

soluto: $a_J = \gamma_J \frac{C_J}{C^0}$

γ_J coefficiente di attività

$\gamma_J \rightarrow 1$ per il solvente quando la legge di Raoult e' valida

$\gamma_J \rightarrow 1$ per il soluto quando la soluzione e' diluita (legge di Henry)

Proprietà colligative

Innalzamento del punto di ebollizione T_b , $\Delta T_b = K_b b_B$

con b_B la molalità del soluto B

Abbassamento del punto di congelamento T_c , $\Delta T_c = K_c b_B$

soluto non volatile e insolubile
nel solvente solido

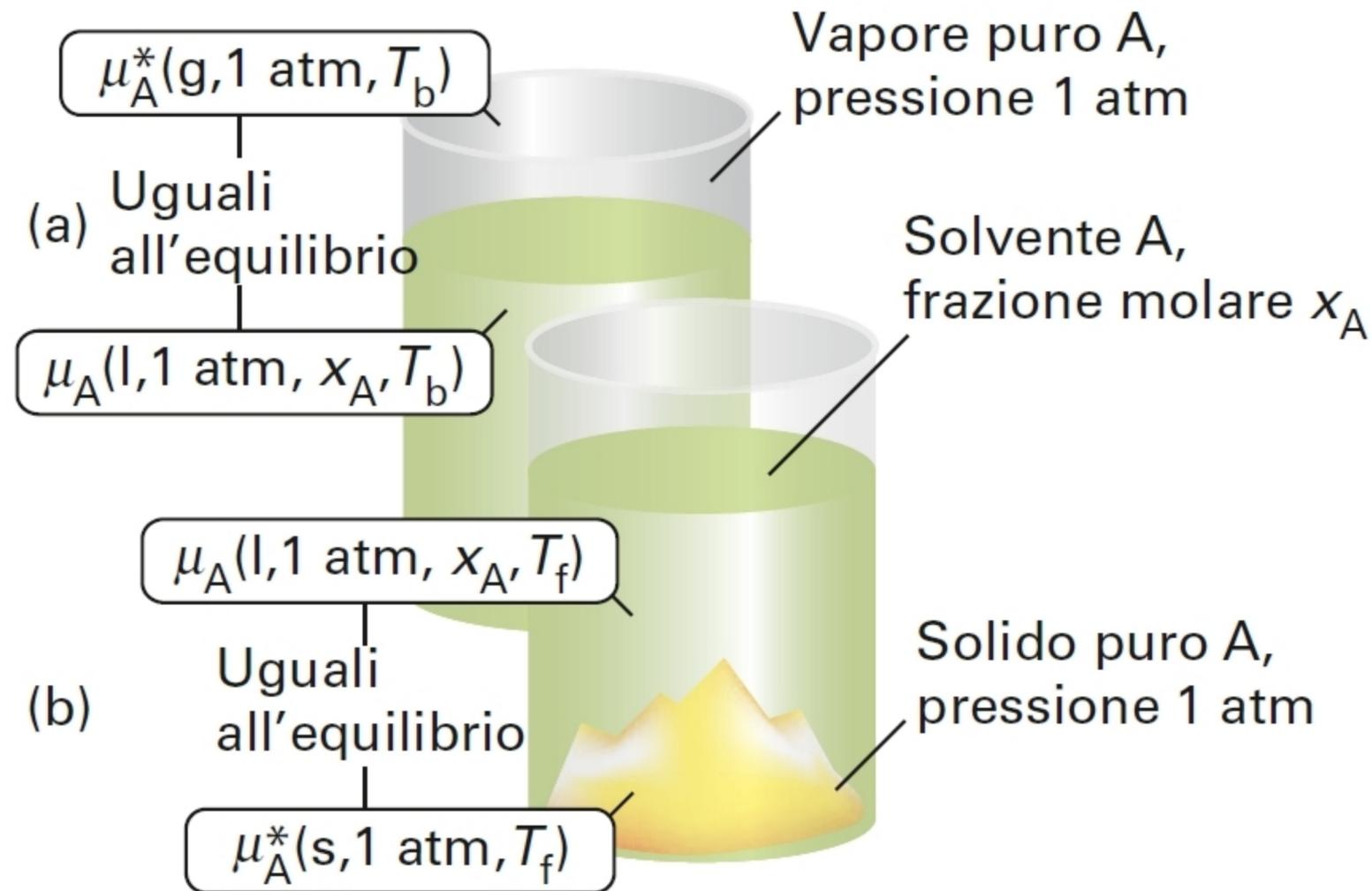
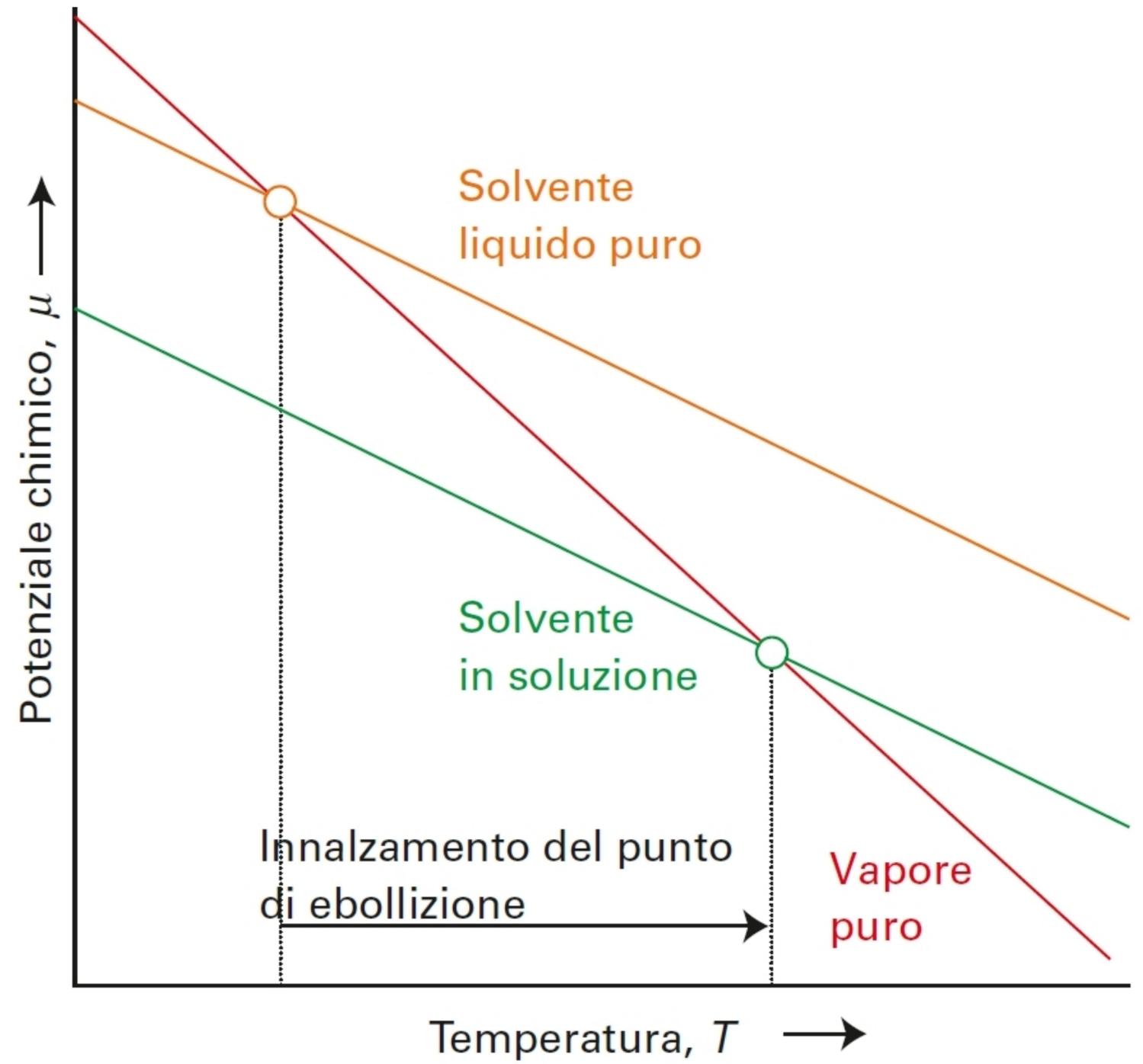
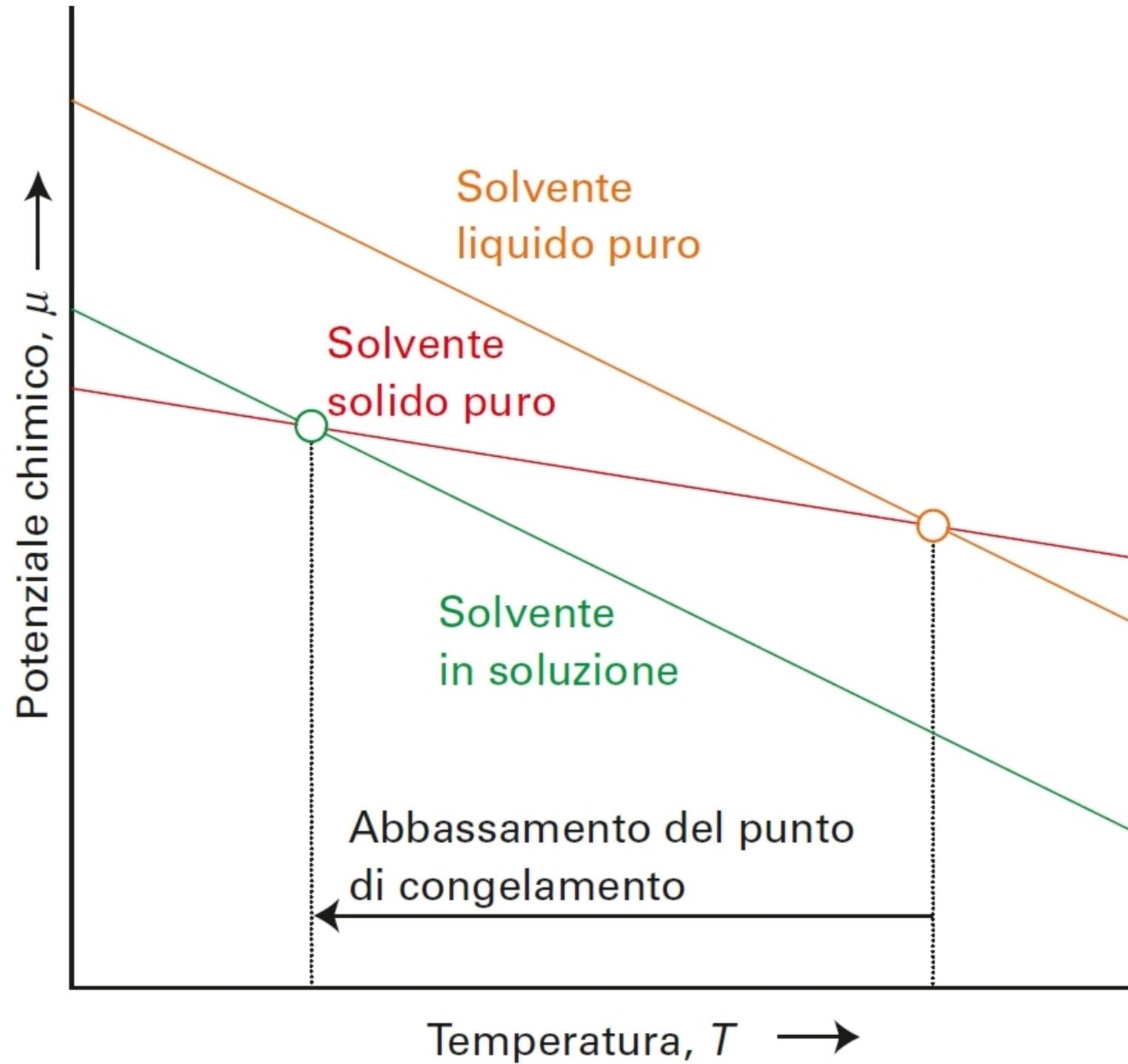


Figura 3 Gli equilibri tra le fasi e la corrispondente relazione fra i potenziali chimici del solvente in soluzione al (a) punto normale di ebollizione e (b) al punto normale di congelamento.

Proprietà colligative



Proprietà colligative: osmosi

$$\Pi V = n_B RT$$

equazione di van't Hoff

$$\Pi = C_B RT$$

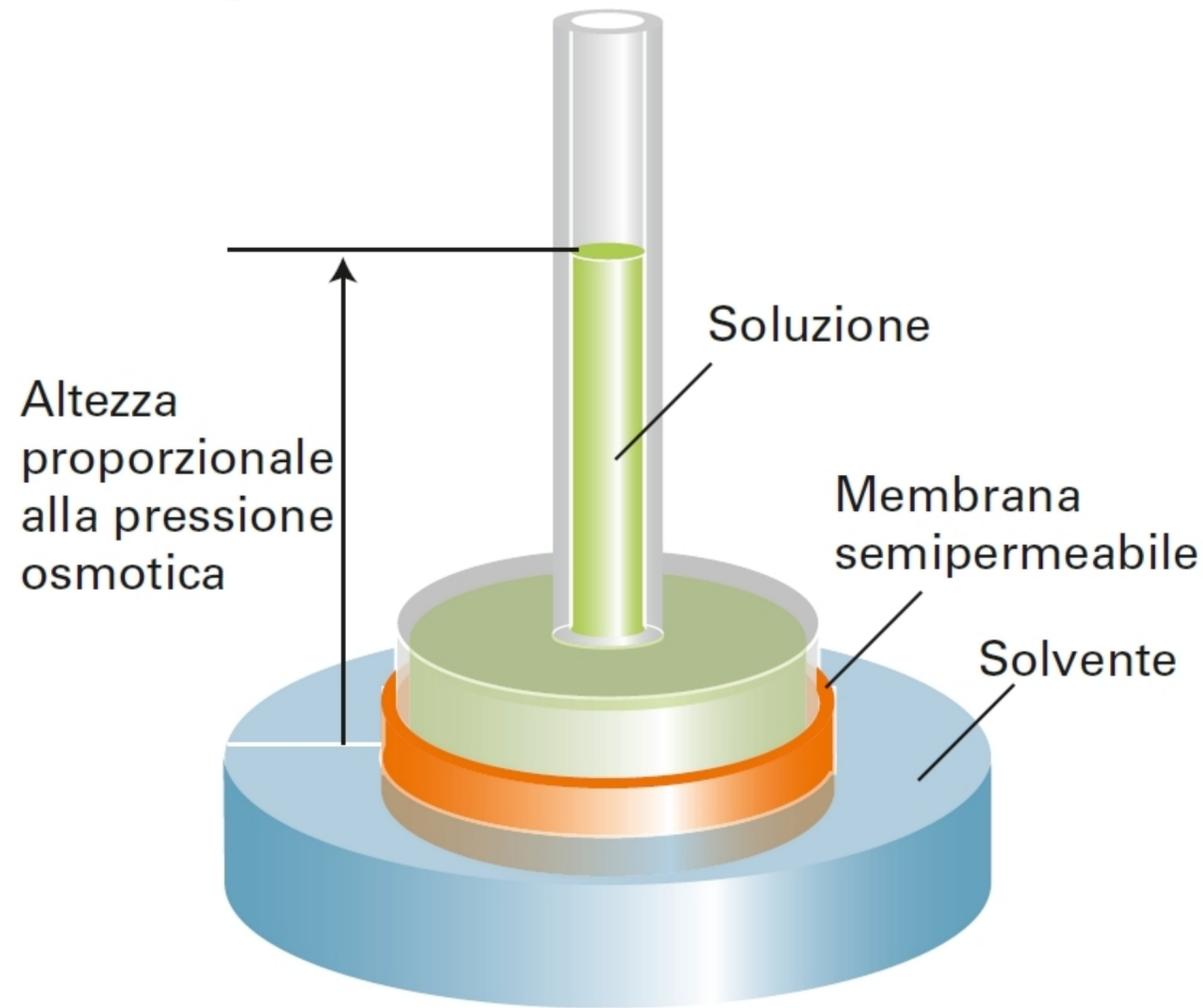


Figura 4 In un semplice esperimento di osmosi, una soluzione viene separata dal solvente puro con una membrana semipermeabile. Il solvente puro passa attraverso la membrana e la soluzione sale all'interno del tubo. Il flusso cessa quando la pressione esercitata dalla colonna di liquido è uguale alla pressione osmotica della soluzione.

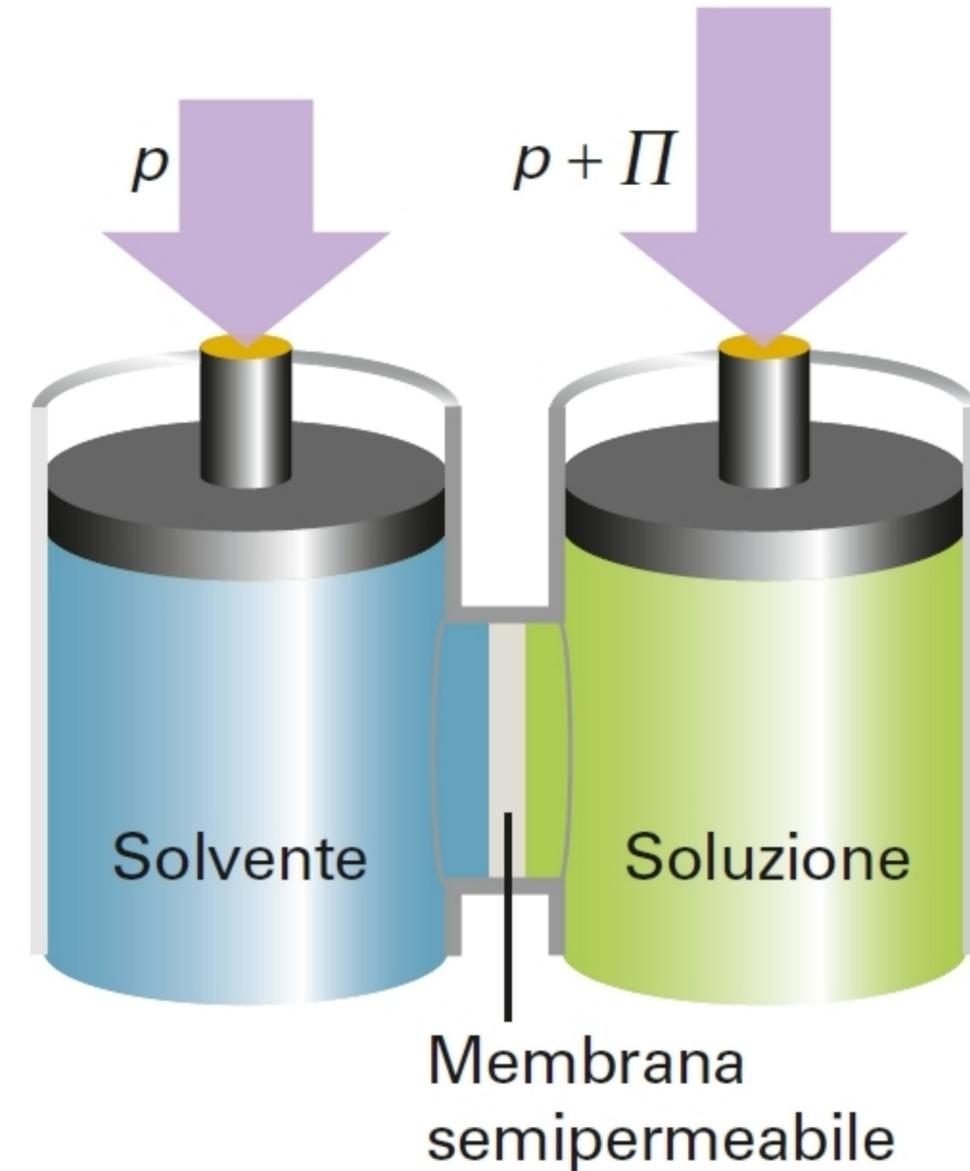


Figura 5 La base del calcolo della pressione osmotica. La presenza di un soluto riduce il potenziale chimico del solvente nel compartimento di destra, ma l'applicazione di una pressione lo aumenta. La pressione osmotica è la pressione necessaria per uguagliare il potenziale chimico del solvente nei due compartimenti.

Diagramma di fase delle miscele

$$F = C - P + 2$$

$$C = 2 \rightarrow F = 4 - P$$

$$P \text{ costante, } F' = 3 - P$$

Diagramma temperatura/composizione

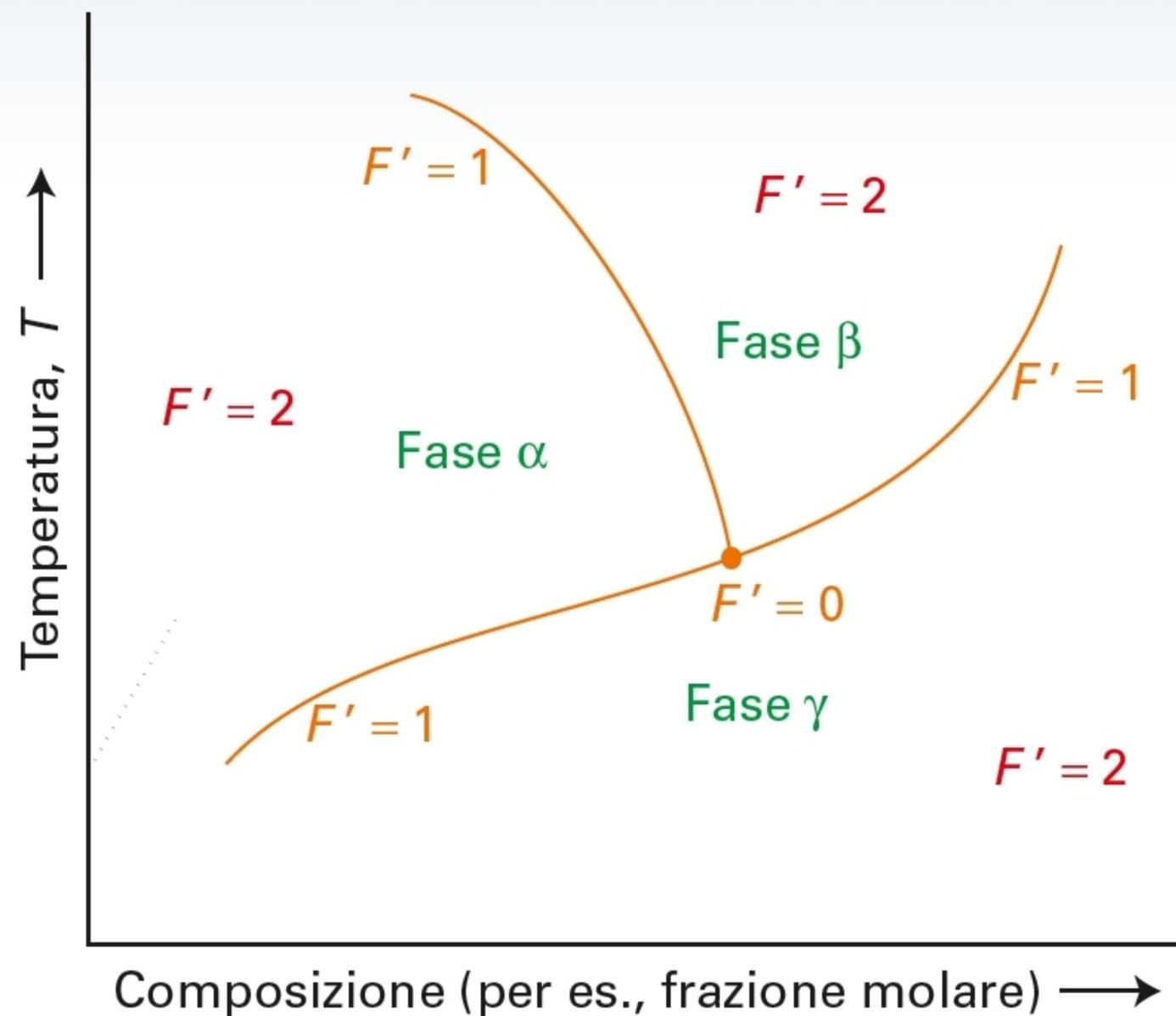


Figura 1 Interpretazione di un diagramma temperatura-composizione a pressione costante. In una regione in cui è presente solo una fase, $F' = 2$, sia la composizione sia la temperatura possono essere variate. Su un confine di fase, dove due fasi sono in equilibrio, $F' = 1$ e solo una variabile può essere modificata in modo indipendente. In corrispondenza del punto in cui sono presenti tre fasi in equilibrio, $F' = 0$, e la temperatura e la composizione sono fisse.

Miscele di liquidi volatili

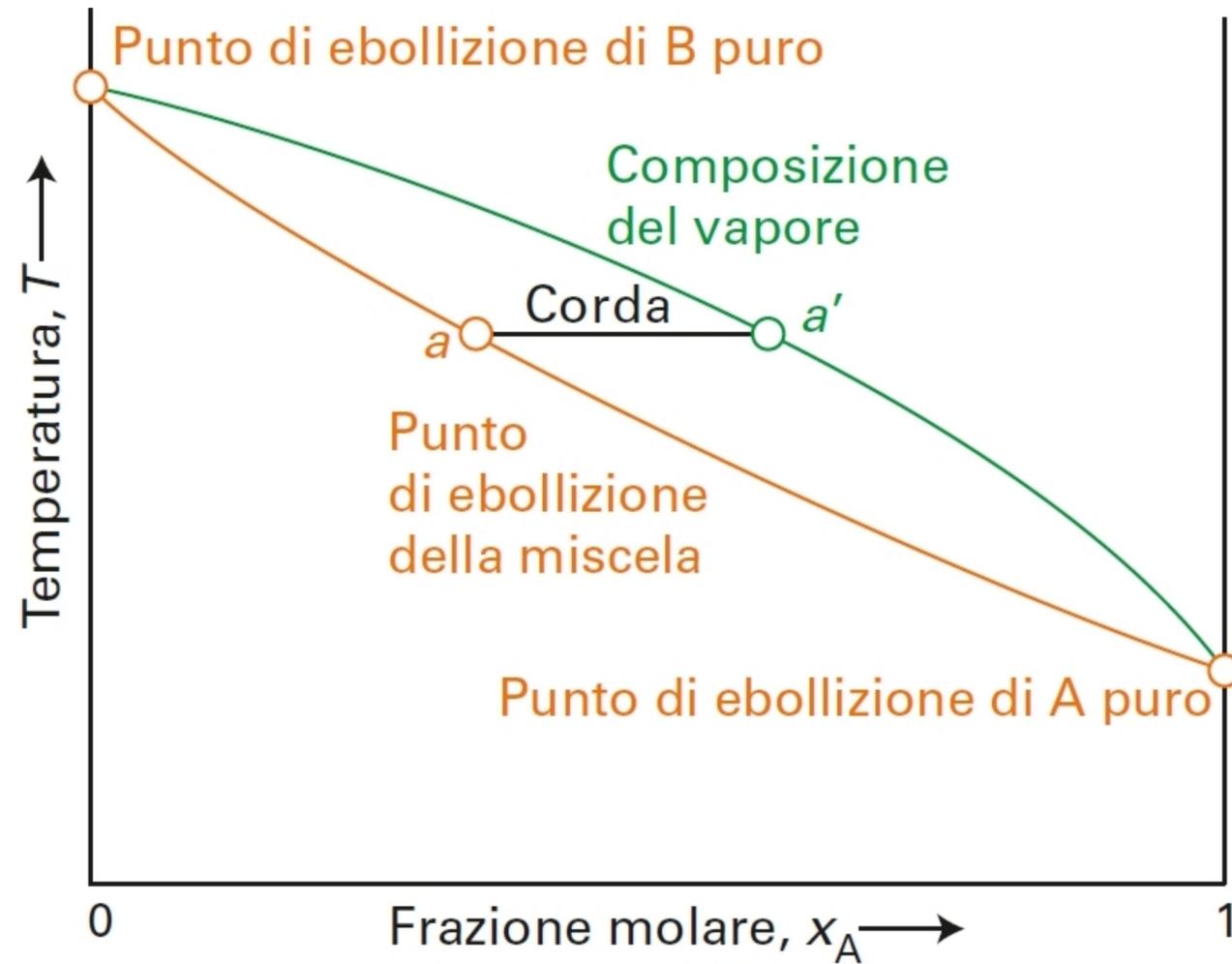
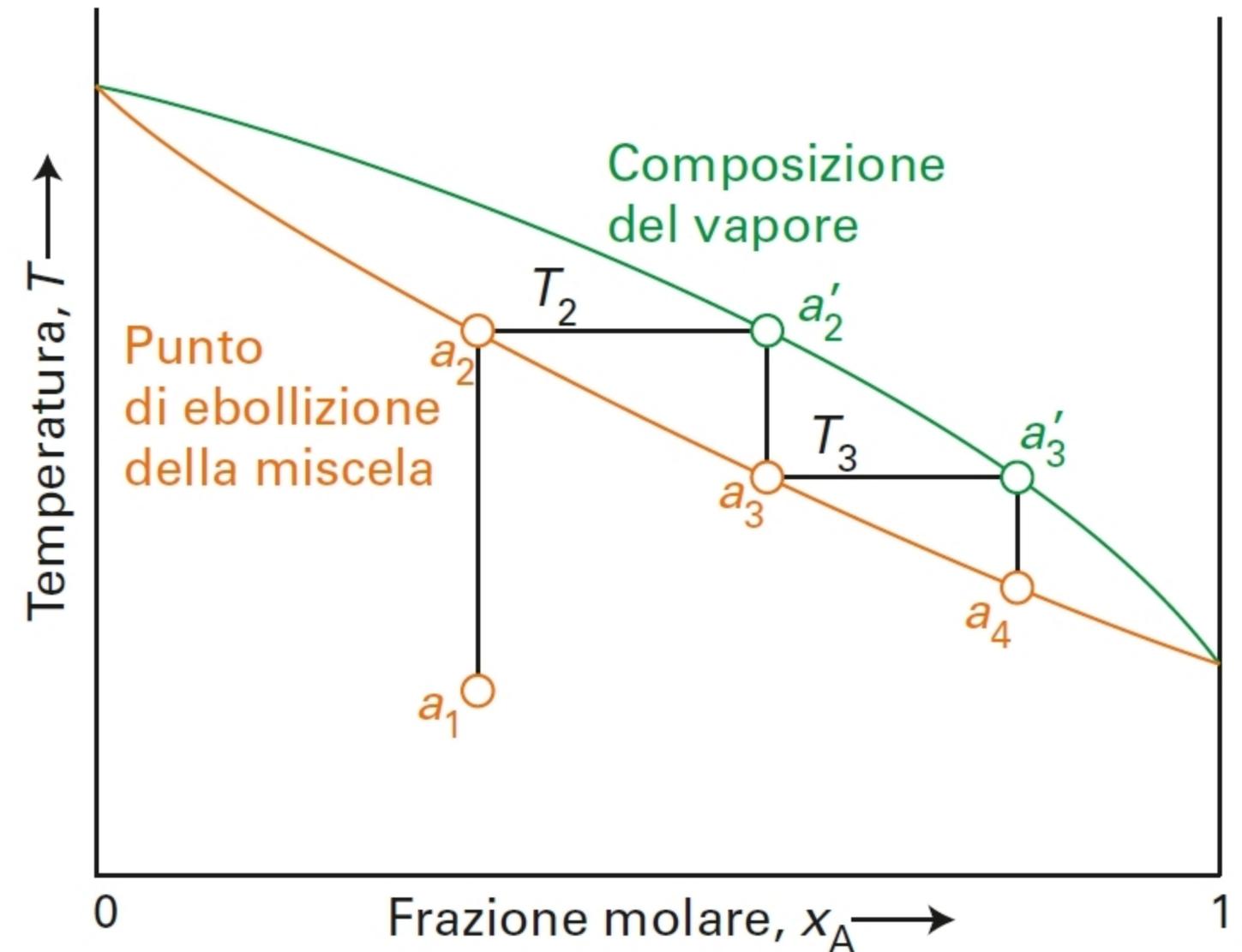


Figura 2 Diagramma temperatura-composizione di una miscela binaria di liquidi volatili. La corda collega i punti che rappresentano le composizioni di liquido e vapore in equilibrio a ogni temperatura. La curva inferiore è una rappresentazione della variazione del punto di ebollizione della miscela in funzione della composizione.

Distillazione frazionata

Cicli riscaldamento/raffreddamento per separare i due componenti

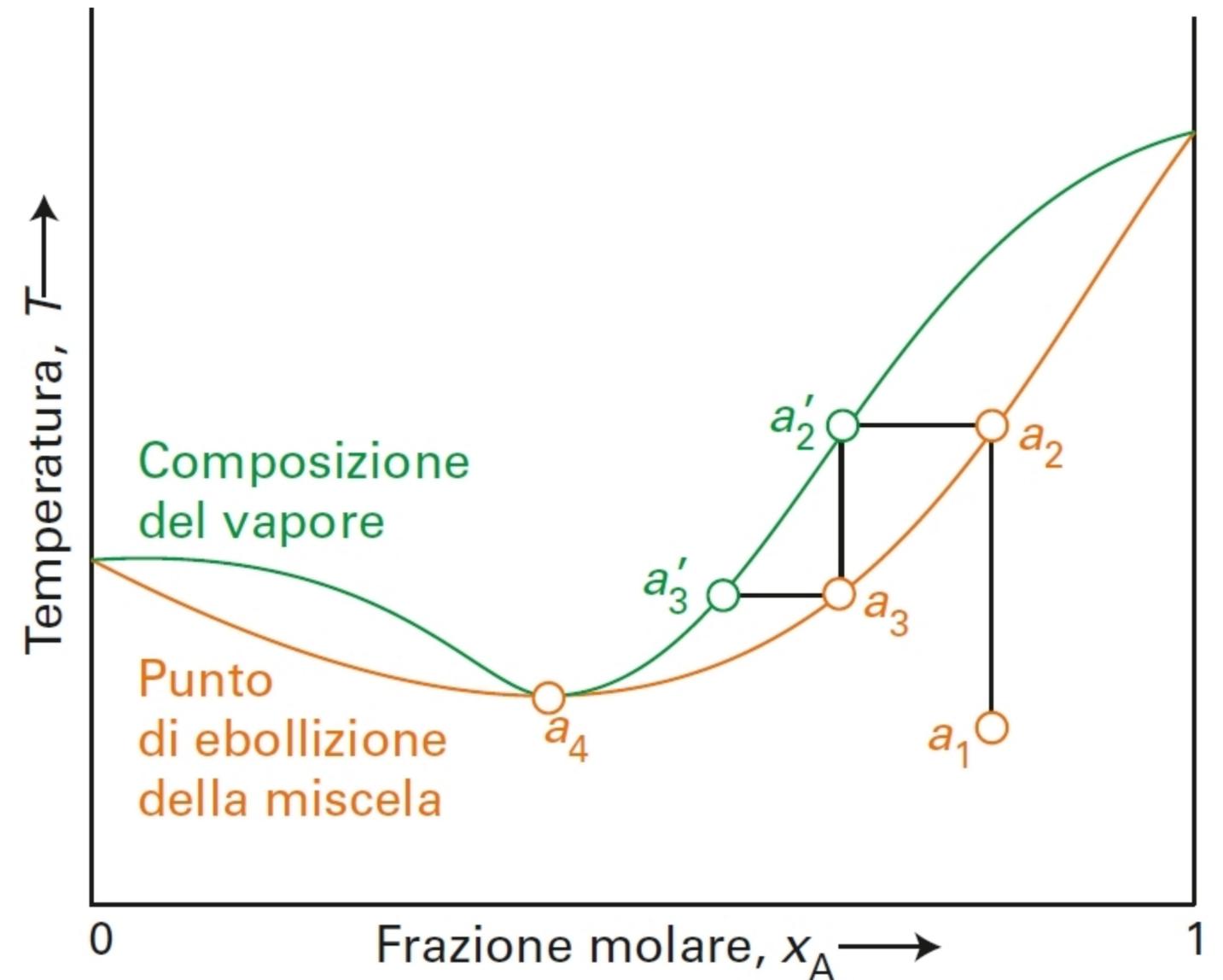
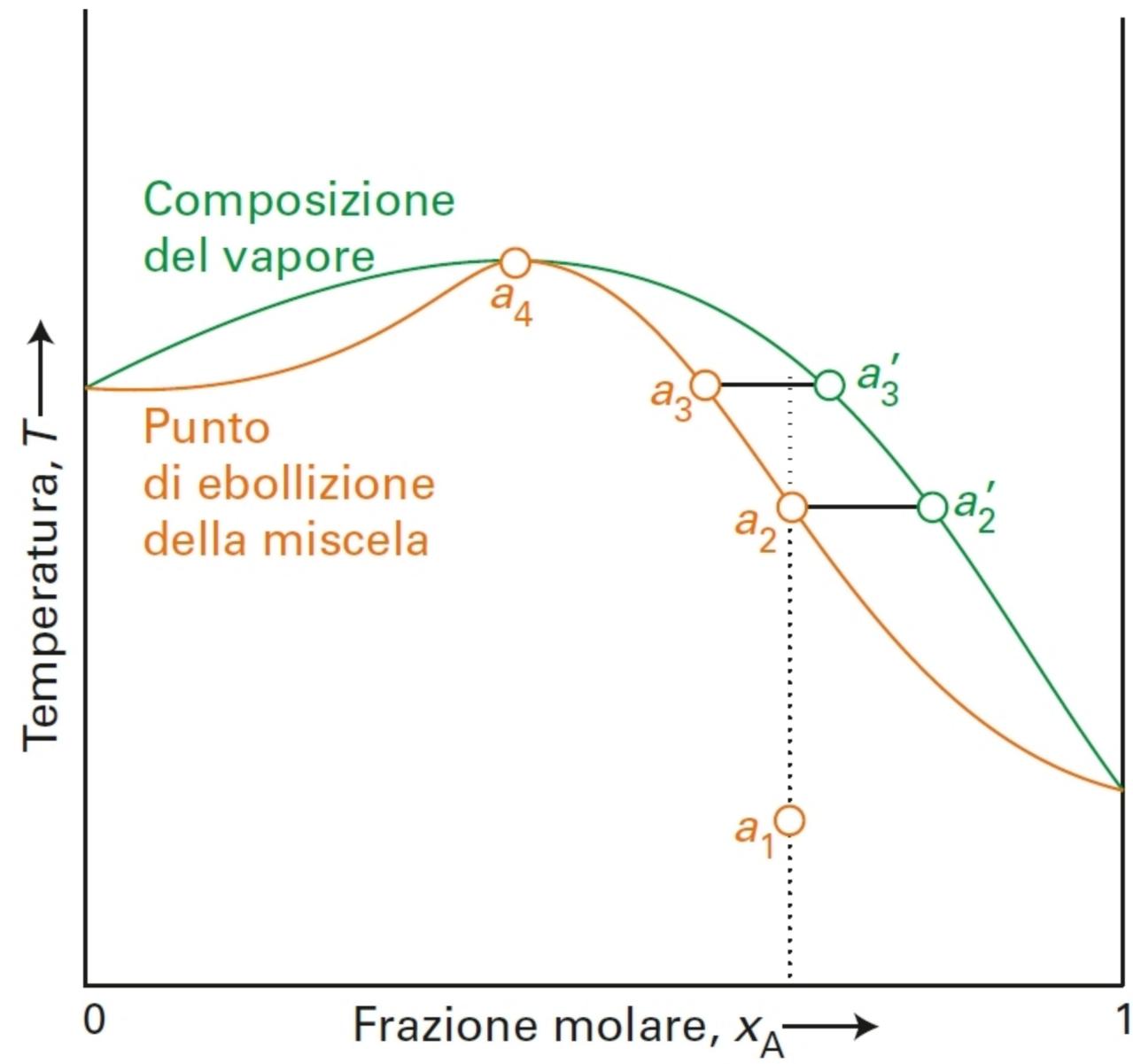


Miscele di liquidi volatili

massimo: interazioni favorevoli tra A e B
triclorometano/acetone

minimo: interazioni sfavorevoli tra A e B
etanolo/acqua

azeotropo (a_4): composizione non modificata



Diagrammi di fase liquido-liquido

Regola della leva:

$$\frac{\text{quantità fase } a''}{\text{quantità fase } a'} = \frac{l'}{l''}$$

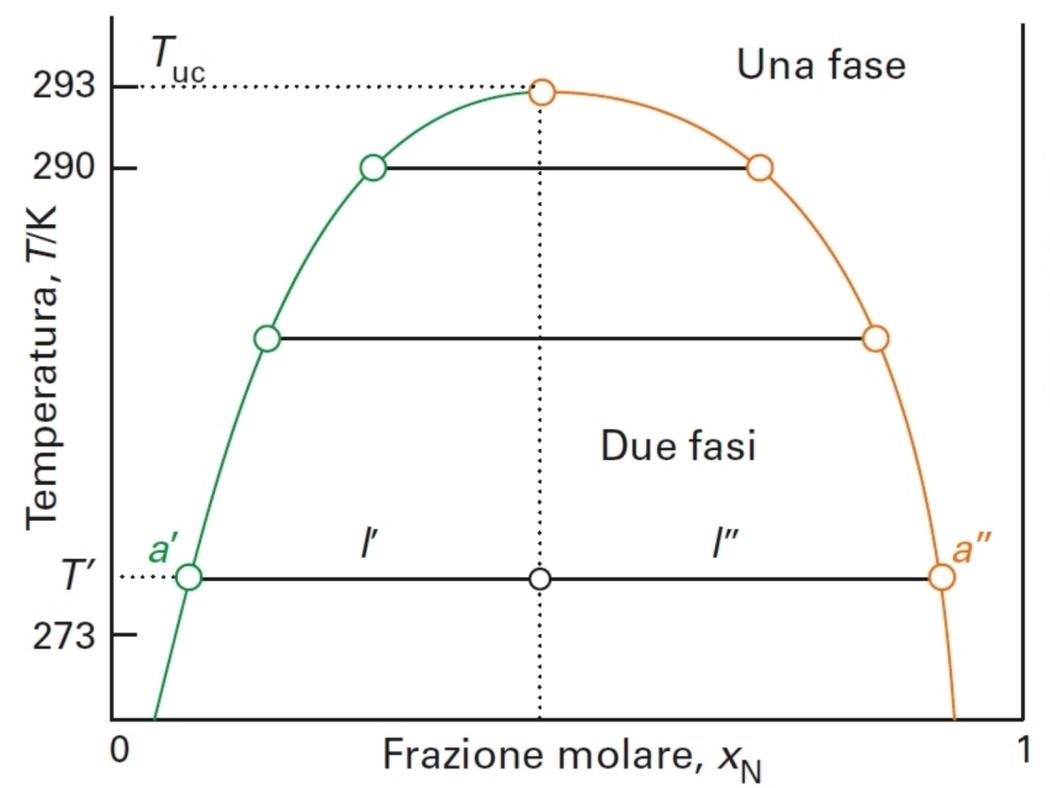


Figura 6 Il diagramma temperatura-composizione di esano e nitrobenzene a 1 atm. La temperatura critica di soluzione superiore, T_{uc} , è la temperatura al di sopra della quale non si assiste ad alcuna separazione di fase. Per questo sistema si verifica a 293 K (quando la pressione è pari a 1 atm).

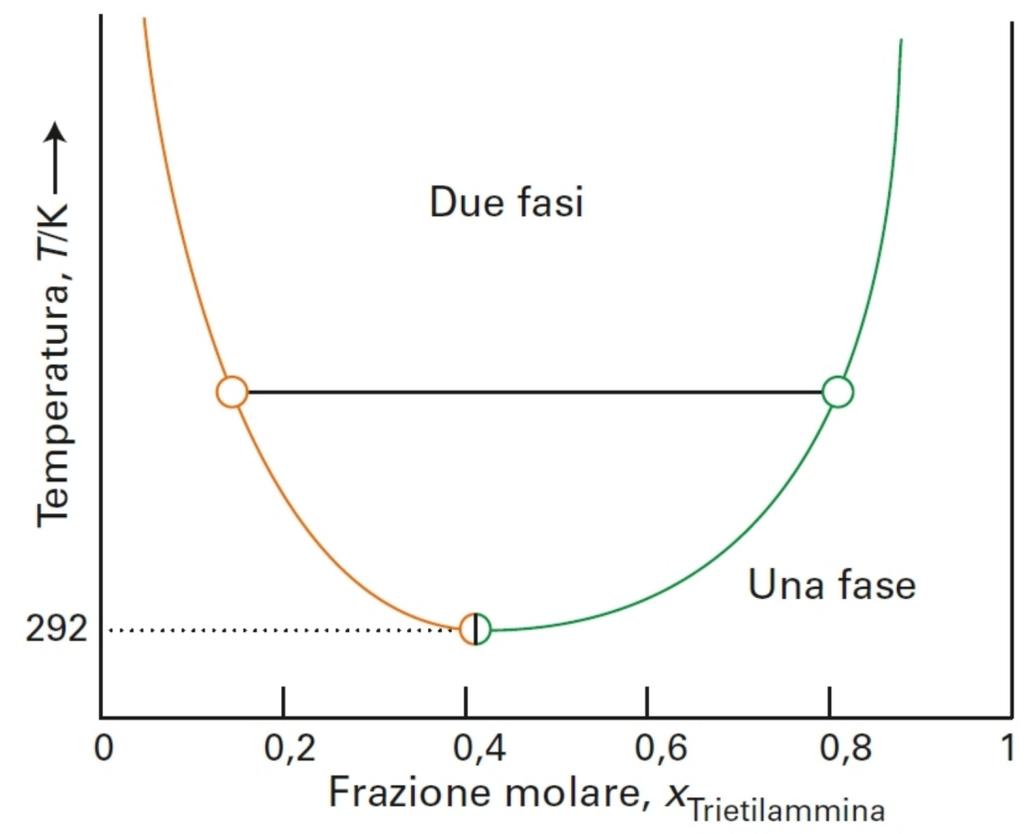


Figura 8 Il diagramma temperatura-composizione della miscela acqua-trietilammina. La temperatura critica di soluzione inferiore, T_{lc} , è la temperatura al di sotto della quale non si verifica alcuna separazione di fase. Per questo sistema si trova a 292 K (quando la pressione è di 1 atm).

Parzialmente miscibili

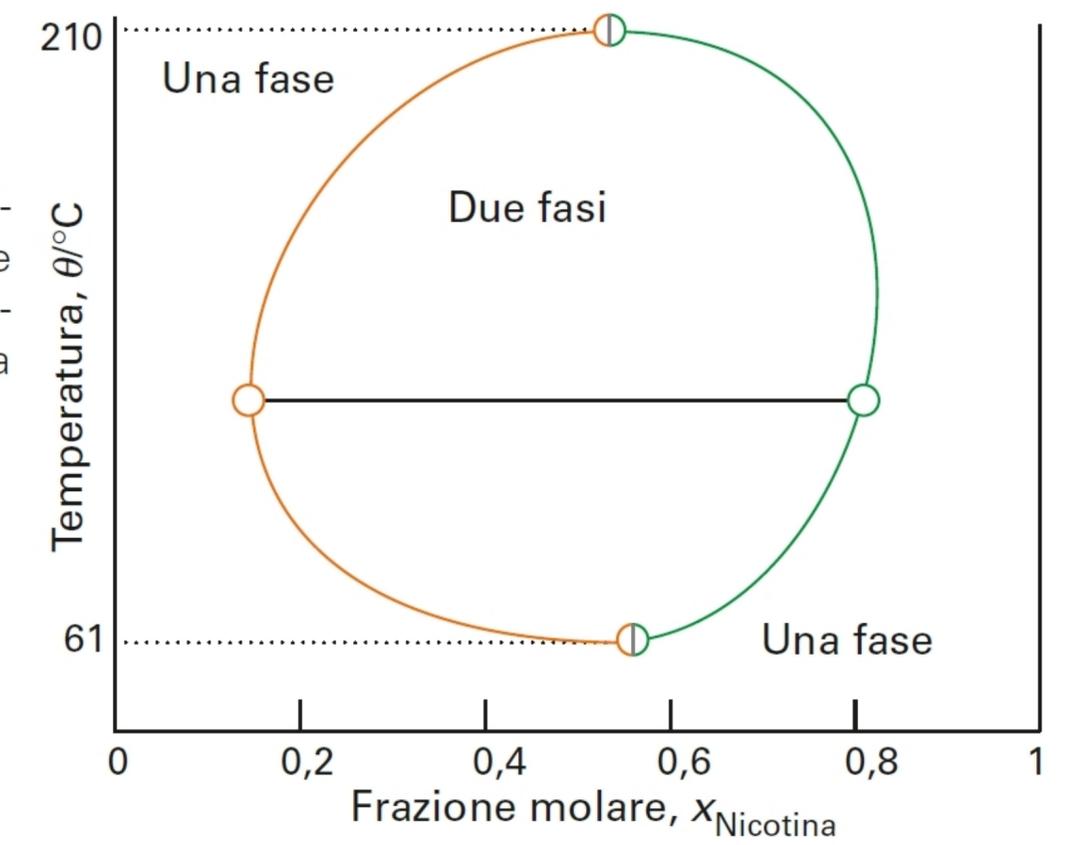
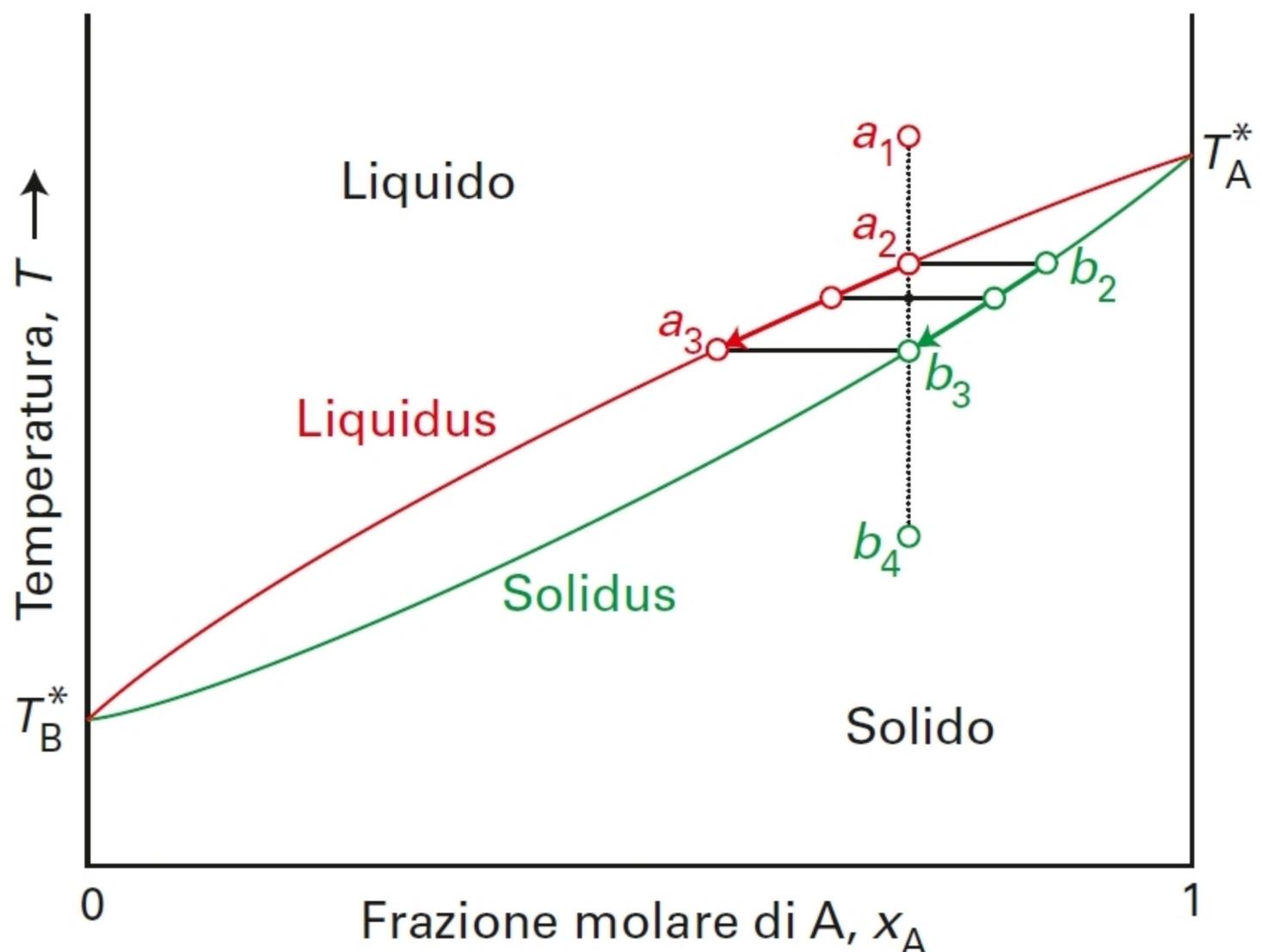


Figura 9 Il diagramma temperatura-composizione della miscela acqua-nicotina, che presenta una temperatura critica di soluzione sia superiore sia inferiore. Si osservino le alte temperature nel grafico: il diagramma corrisponde a quello di un campione sotto pressione.

Diagrammi di fase liquido-solido

Due metalli miscibili



Due metalli quasi immiscibili

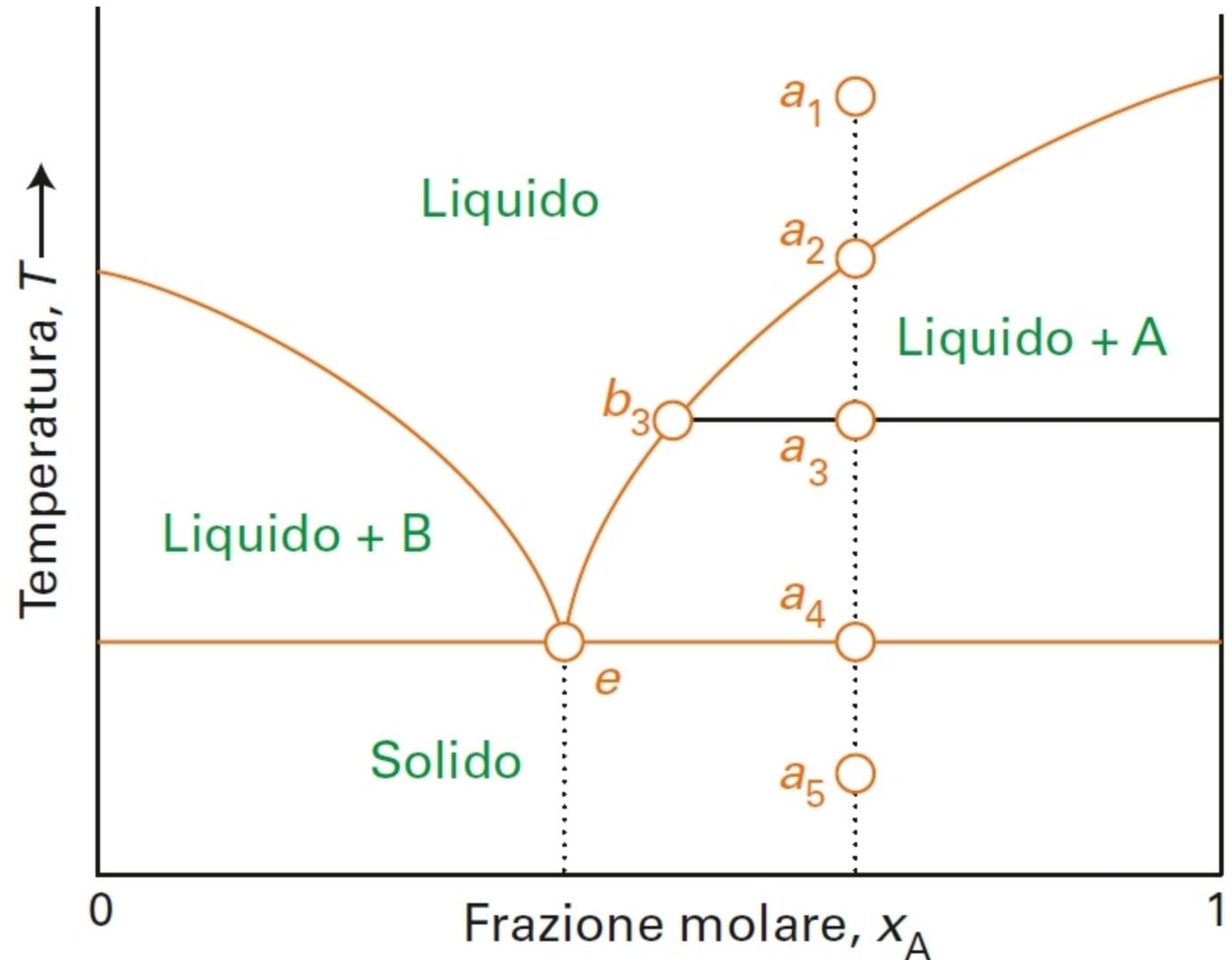


Figura 10 Diagramma di fase di una lega formata da due metalli (con i punti di fusione normali T_A^{*} e T_B^{*} nella loro forma pura) che sono miscibili in tutte le proporzioni nelle fasi liquide e solide.

Figura 13 Diagramma temperatura-composizione per due solidi quasi immiscibili e i corrispondenti liquidi completamente immiscibili. La linea verticale passante per e corrisponde alla composizione eutettica, la miscela con il punto di fusione più basso.