

# Miscibilità parziale

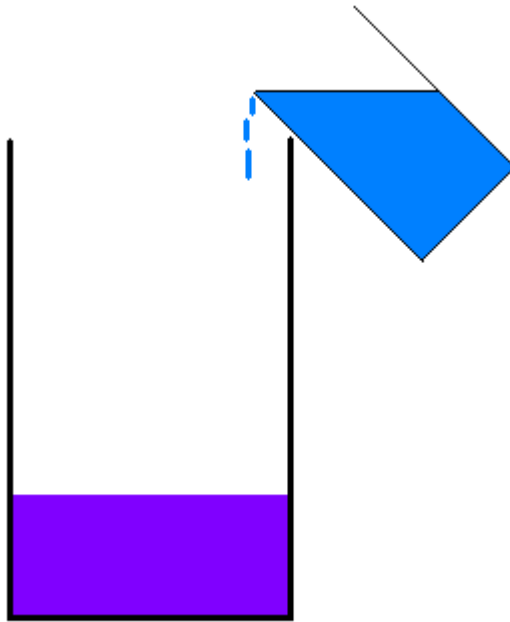
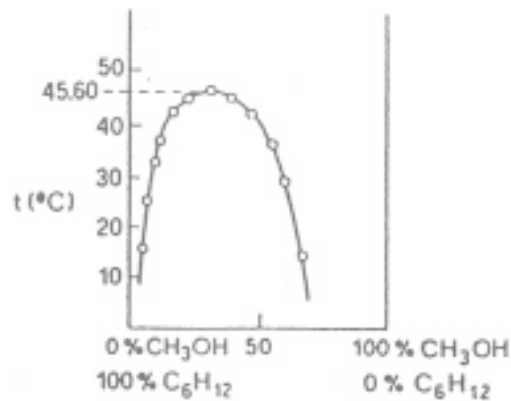
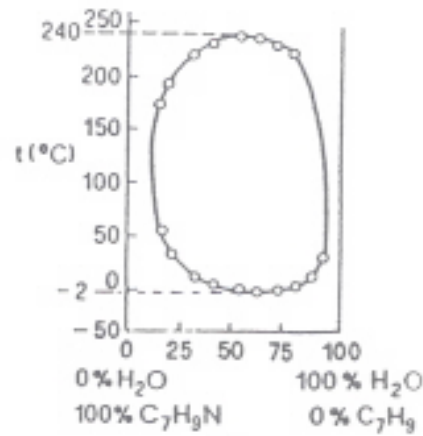


Figura - Diagramma (isobaro) di miscibilità parziale; ogni punto interno alla *lacuna* rappresenta un sistema bifasico (2 fasi liquide), ogni punto esterno un sistema monofasico (una fase liquida).  $A = 100\%$  di  $A$ ;  $B = 100\%$  di  $B$ .

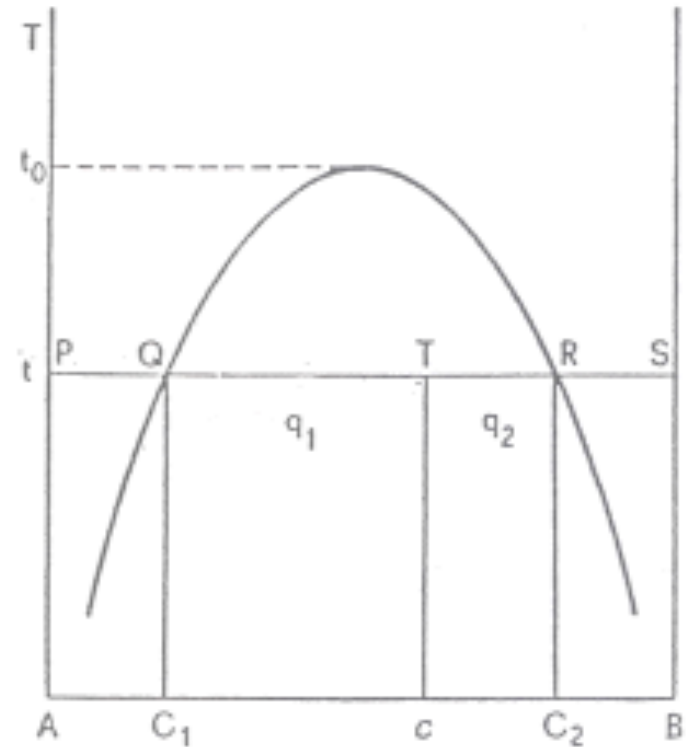
- a) Diagramma isobaro (a pressione atmosferica) delle miscibilità alcool metilico/cicloesano  
 b) Diagramma delle miscibilità acqua/2-etilpiridina (in recipiente chiuso)



a)



b)



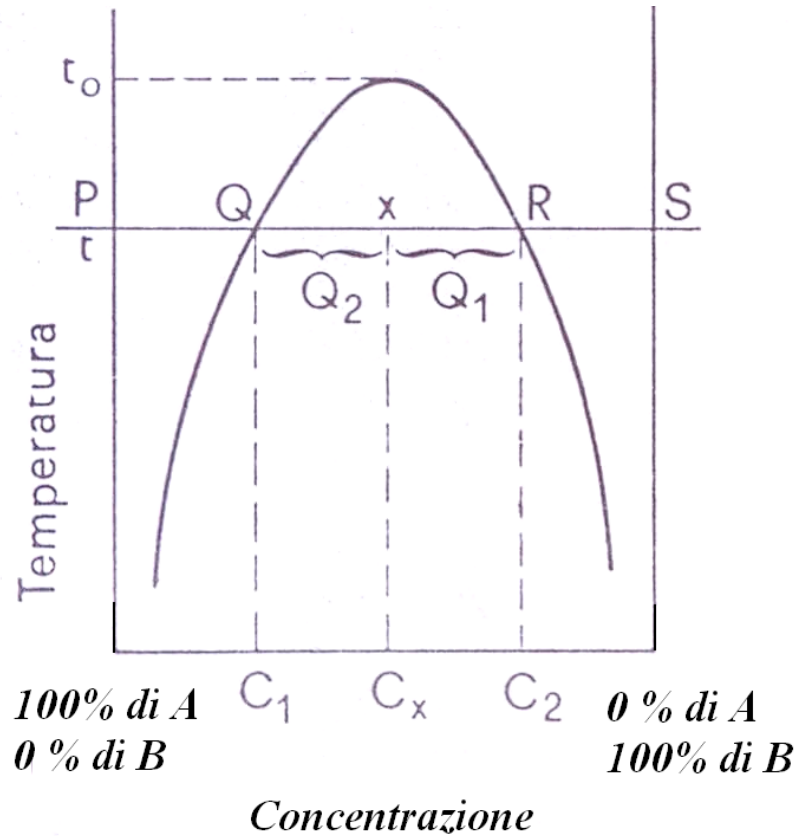


Diagramma (isobarico) di miscibilità parziale

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\overline{xR}}{\overline{xQ}}$$

Regola della leva

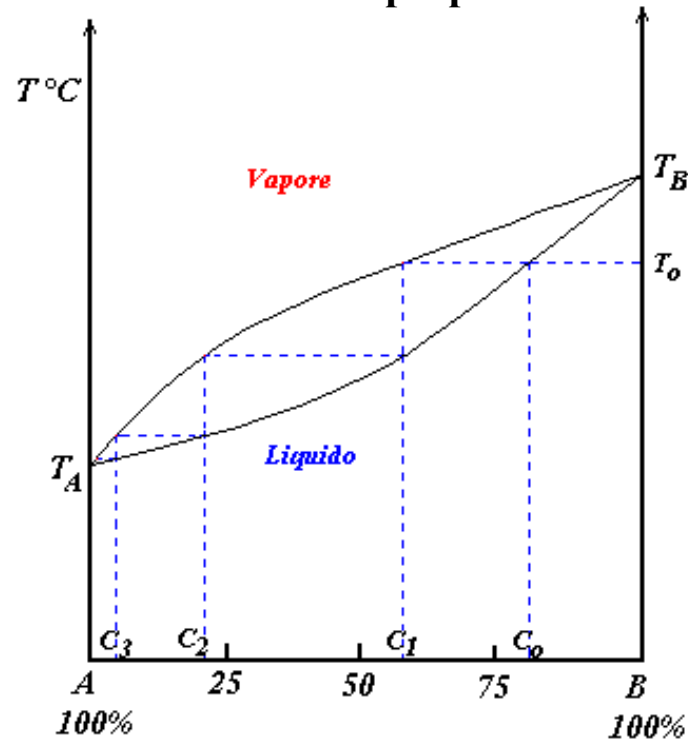
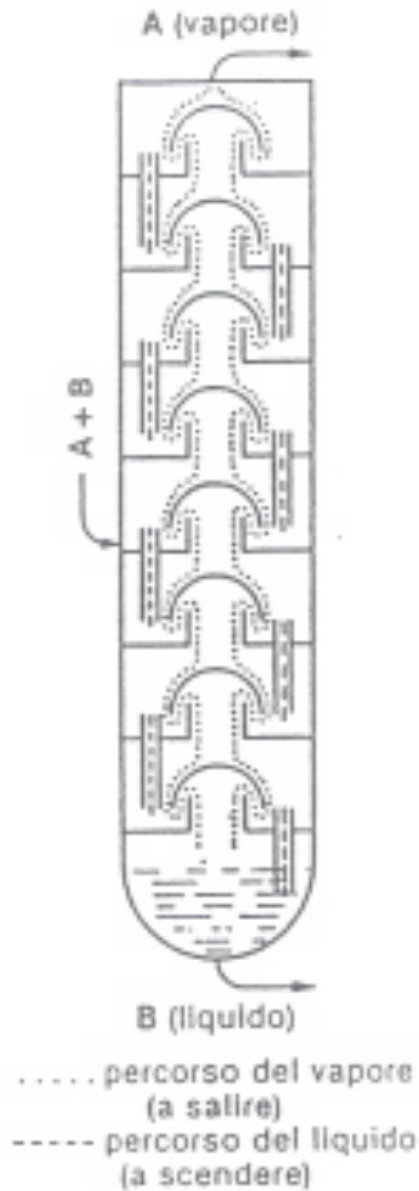
Un generico sistema con composizione  $C_x$  è costituito da due fasi una è la Soluzione di A satura di B che ha composizione  $C_1$  e l'altra è la soluzione B satura di A che ha concentrazione  $C_2$ .

La quantità  $Q_1$  di soluzione A satura di B che ha composizione  $C_1$  è proporzionale al segmento  $xR$  mentre la soluzione B satura di A che ha concentrazione  $C_2$  è proporzionale ad segmento  $xQ$ .

# Distillazione

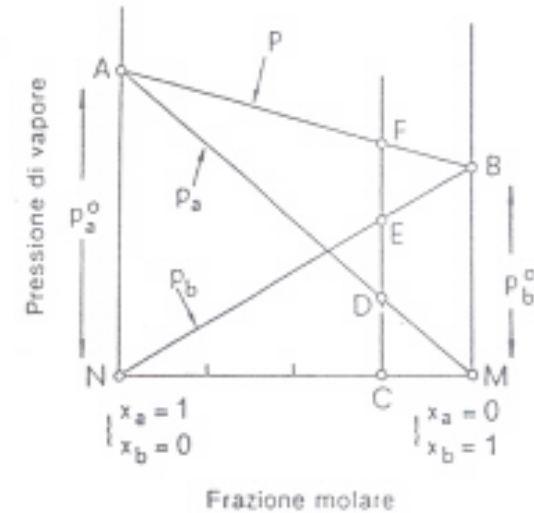
Liquidi miscibili che seguono la legge di Raoult  $\Delta H = 0$ .

$\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4$   
Benzene/toluene  
 $\text{Br}^-$  etilene/ $\text{Br}^-$  propilene



Relazione fra composizione della soluzione A +B, temperatura di ebollizione e composizione del vapore (La Pressione è costante)

Figura - Pressione di vapore di soluzioni ideali di due liquidi (la temperatura è costante).



# Distillazione

Etere etilico/ HCl  
 Cloroformio/Acetone  
 H<sub>2</sub>O / HCl  
 H<sub>2</sub>O / HNO<sub>3</sub>  
 H<sub>2</sub>O / HClO<sub>4</sub>  
 Piridina / CH<sub>3</sub>COOH

**Liquidi miscibili che hanno deviazioni negative rispetto alla legge di Raoult  $\Delta H < 0$ .**

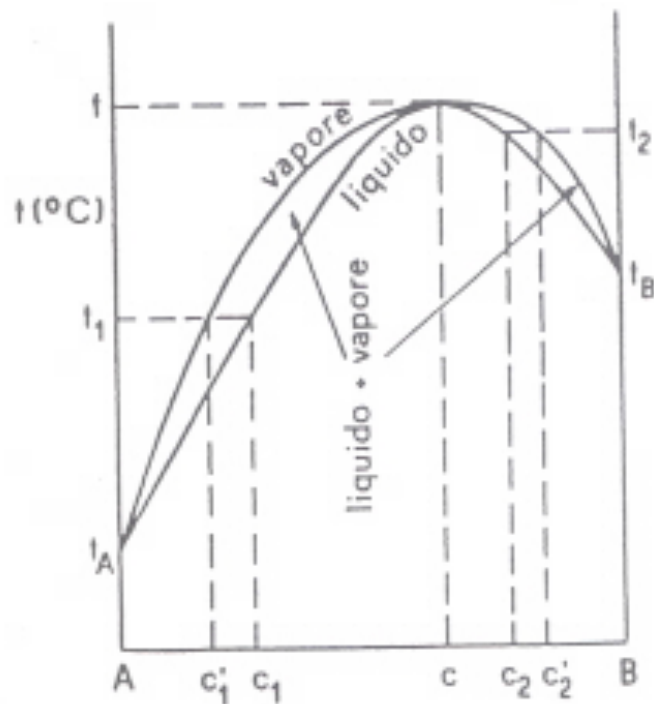
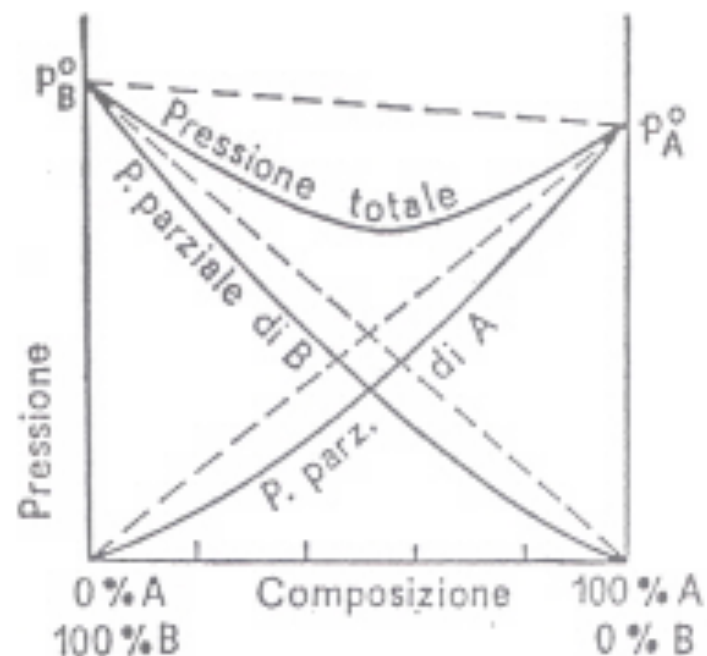


Figura - Temperature di ebollizione e composizioni della soluzione e del vapore a tali temperature, di miscele di due liquidi *A* e *B* che danno soluzione azeotropica con temperatura di ebollizione massima (la pressione è costante; cioè il diagramma è isobaro). *A* = 100% *A* e *B* = 100% *B*.

Figura - Pressione di vapore di soluzioni che presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult (la temperatura è costante).



# Distillazione

H<sub>2</sub>O / Alcool etilico

Cloroformio / Alcool etilico

Benzene / Alcool etilico

CCl<sub>4</sub> / Eptano

**Liquidi miscibili che hanno deviazioni positive rispetto alla legge di Raoult  $\Delta H > 0$ .**

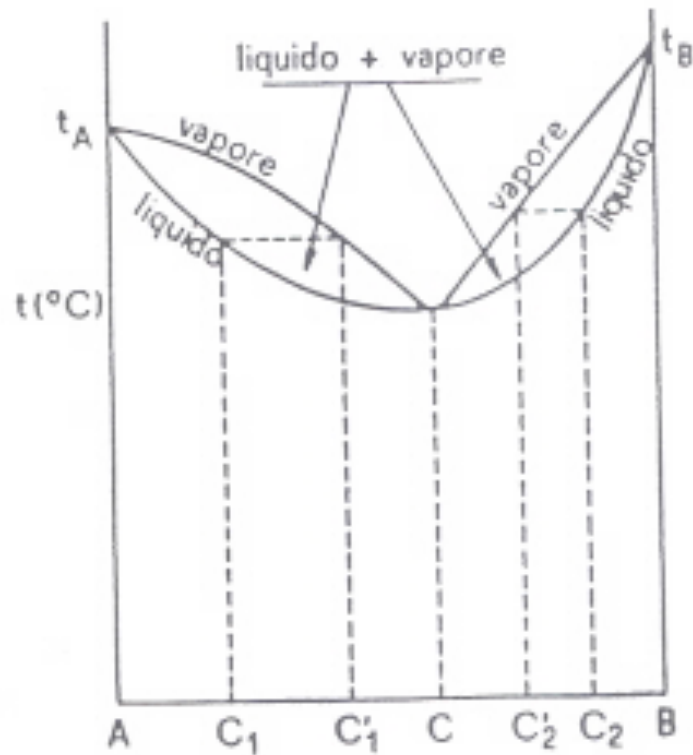


Figura - Temperature di ebollizione e composizioni del vapore a tali temperature, di miscele di due liquidi A e B che danno soluzione azeotropica con temperatura di ebollizione minima (la pressione è costante; cioè il diagramma è isobaro). A indica il 100% di A. B il 100% di B.

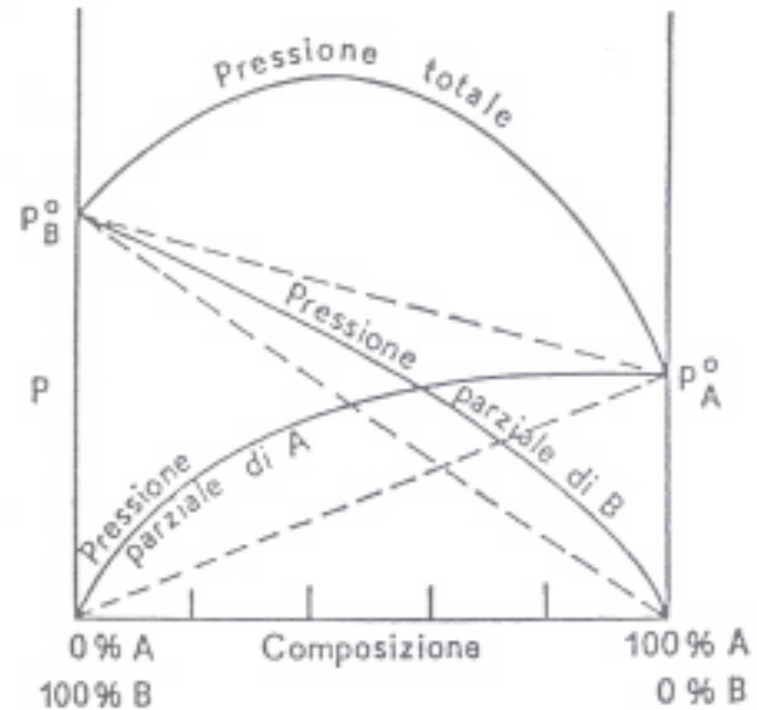


Figura - Pressione di vapore di soluzioni che presentano deviazioni positive dalla legge di Raoult (la temperatura è costante).

Variazione della *pressione di vapore del solvente* nel passaggio da **Solvente puro**  $\longrightarrow$  a **Soluzione di soluto non volatile**

Indicando con **a** il solvente e con **b** il soluto

$$P = x_a P_a^o + x_b P_b^o$$

Essendo il soluto poco volatile  $P_b^o \approx 0$

$$P = x_a P_a^o$$

$$X_a < 1 \quad \text{quindi} \quad P < P_a^o$$

$$P = (1 - x_b) P_a^o \quad \longrightarrow \quad \frac{P_a^o - P}{P_a^o} = x_b$$

$$\frac{P_a^o - P}{P_a^o} = x_b = \frac{n_b}{n_b + n_a} = \frac{\frac{g_b}{MM_b}}{\frac{g_a}{MM_a} + \frac{g_b}{MM_b}}$$

Variazione della *temperatura di ebollizione* nel passaggio da  
**Solvente puro**  $\longrightarrow$  **a Soluzione di soluto non volatile**

**Diminuzione della Pressione di Vapore**  $P = x_a P_a^o$

Passando ai logaritmi e  
differenziando:

$$\ln P = \ln x_a + \ln P_a^o$$

$$d \ln P = d \ln x_a$$

$$d \ln P = d \ln(1 - x_b)$$

Essendo  $x_a + x_b = 1$

Per soluzioni diluite  $x_b \ll 1$  matematicamente si ha:  $\ln(1 \pm \varepsilon) = \pm \varepsilon$  quando  $\varepsilon \ll 1$

$$d \ln P = - dx_b \longrightarrow \frac{dP}{P} = - dx_b$$

$$- dP = dx_b \cdot P$$

Relazione che indica la diminuzione di pressione all' aumentare della frazione molare del soluto

**Aumento della Pressione di Vapore all' aumentare della Temperatura**

Equazione di  
Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{evap}}{RT^2}$$

$$dP = \frac{P \Delta H_{evap}}{RT^2} dT$$

$$dx_b \cancel{P} = \frac{\cancel{P} \Delta H_{evap}}{RT^2} dT$$

Passando dalle concentrazioni infinitesime  $dx_b$  alle concentrazioni finite  $x_b$

$$\int_0^{x_b} dx_b = \int_{T_{eb\ solvente}}^T \frac{\Delta H_{evap}}{RT^2} dT$$

$$x_b = \frac{\Delta H_{evap}}{R} \left( \frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_{evap}}{R} \left( \frac{T - T_{eb}}{T \cdot T_{eb}} \right)$$

Approssimiamo  
 $T \cdot T_{eb} = T_{eb}^2$

$$x_b = \frac{\Delta H_{evap}}{RT_{eb}^2} \Delta T$$

$$x_b = \frac{n_b}{n_b + n_s} \cong \frac{n_b}{n_s}$$

Dalla definizione di molalità e indicando con  $n_s$  il numero di moli contenute in 1000 g di solvente (es per l'acqua  $(1000/18) = 55.5$ ) possiamo scrivere  $n_b : n_s = m : n_s$

$$m \frac{RT_{eb}^2}{n_s \Delta H_{evap}} = \Delta T$$

Costante che dipende  
dalla natura del solvente



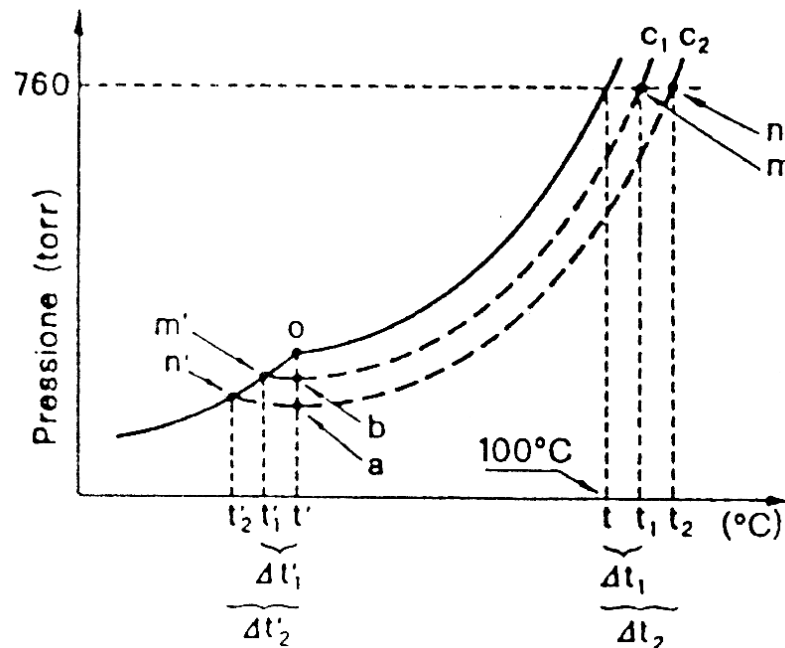
# Proprietà colligative

Ebullioscopia

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

Crioscopia

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m$$



Specie chimica	$T_{\text{fus}}$ (K)	$\Delta H_{\text{fus}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$K_{\text{cr}}$ (K mol <sup>-1</sup> kg)	$T_{\text{eboll}}$ (K)	$\Delta H_{\text{evop}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$K_{\text{eb}}$ (K mol <sup>-1</sup> kg)
Acqua (H <sub>2</sub> O)	273.15	6.02	1.86	373.15	40.67	0.51
Solfuro di carbonio (CS <sub>2</sub> )	161.16	4.28	3.83	318.16	27.33	2.34
Acido acetico (CH <sub>3</sub> COOH)	289.76	11.21	3.74	391.66	24.31	3.15
Cloroformio (CHCl <sub>3</sub> )	209.66	9.34	4.67	334.36	29.50	3.76
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	278.66	10.28	4.90	353.26	31.99	2.53
Nitrobenzene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	278.86	11.34	7.02	483.96	45.75	5.24
Fenolo (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	316.16	10.56	7.40	455.16	45.48	3.56
Cicloesano (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	279.66	2.73	20.0	354.16	31.40	2.79

# Diagramma eutettico

Figura - Curva (isobara) di raffreddamento di una soluzione acquosa, a partire da una temperatura  $t_0$  ( $t_0 > 0$  °C).

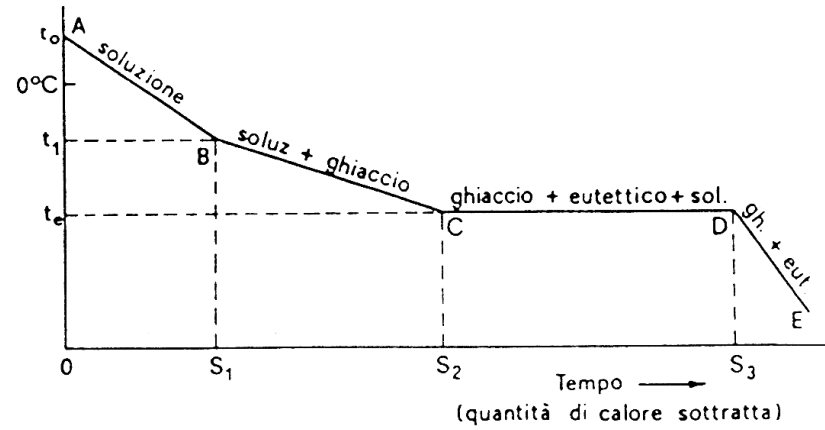


Figura - Costruzione di un diagramma eutettico (isobaro) da curve di raffreddamento ( $C_1 < C_2 < C_e < C_3 < C_4$ ).

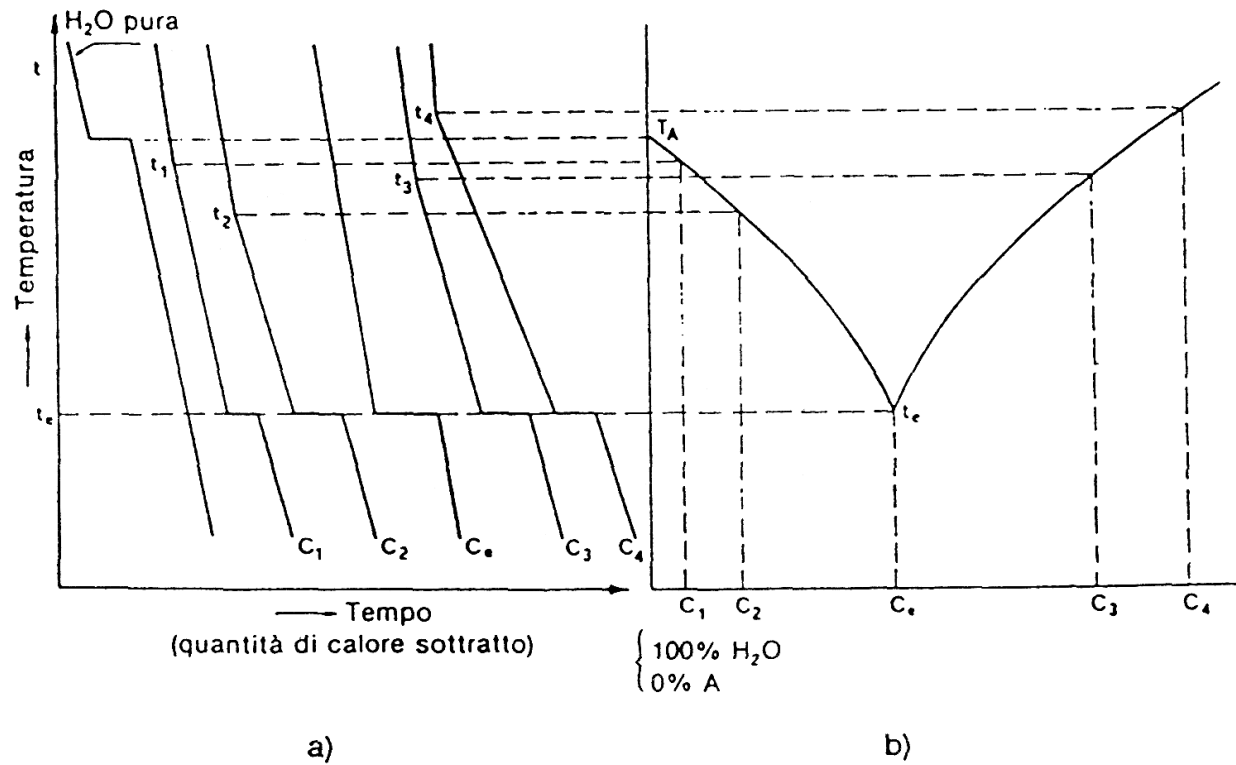


Figura - Diagramma eutettico (isobaro;  $p = 1 \text{ atm}$ )  $H_2O/NaNO_3$ .

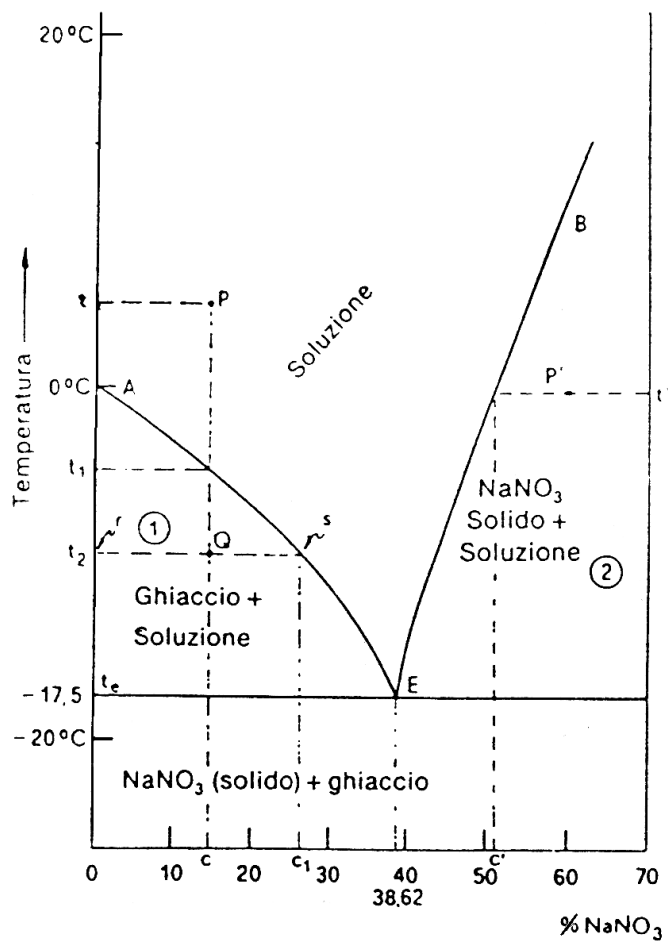
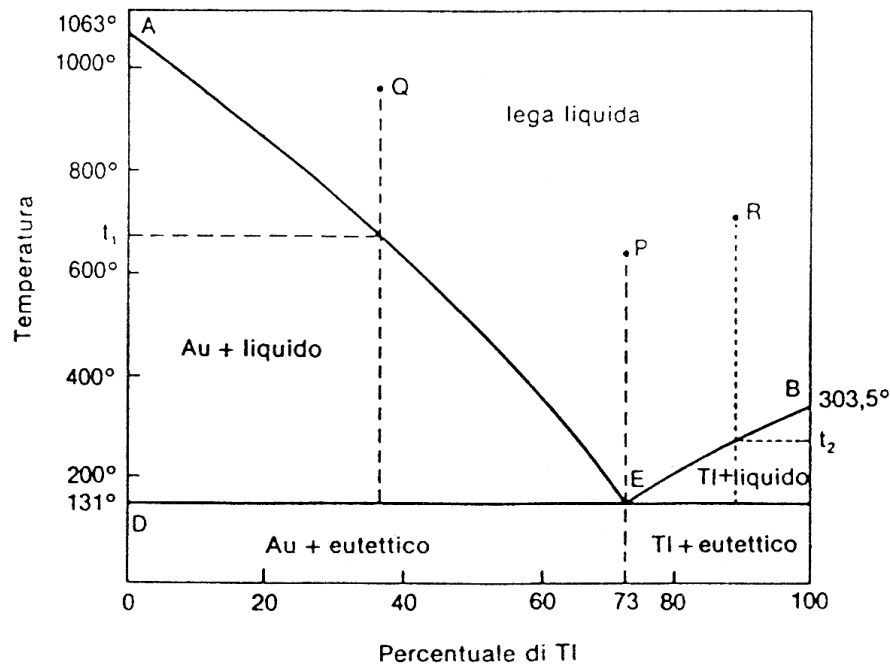


Figura Diagramma eutettico oro-tallio:  $Au(t_{fus} = 1063^\circ\text{C})$ ;  $Tl(t_{fus} = 303,5^\circ\text{C})$ ; composizione dell'eutettico: 73% Tl, 27% Au ( $t_{fus} = 131^\circ\text{C}$ ).



# Pressione osmotica

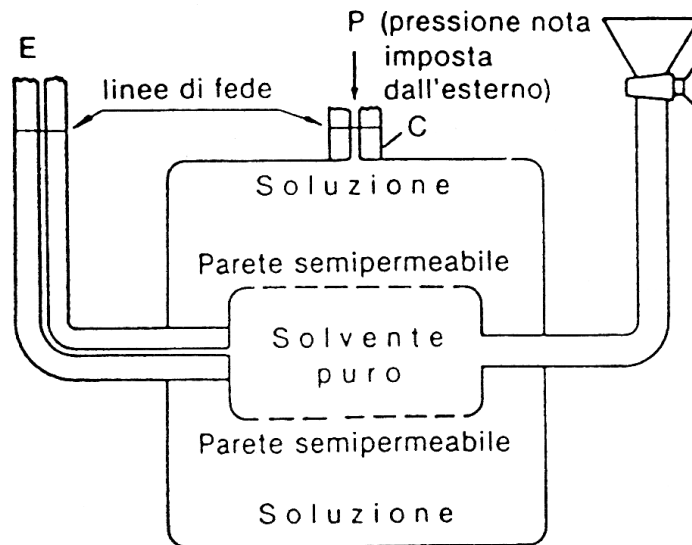
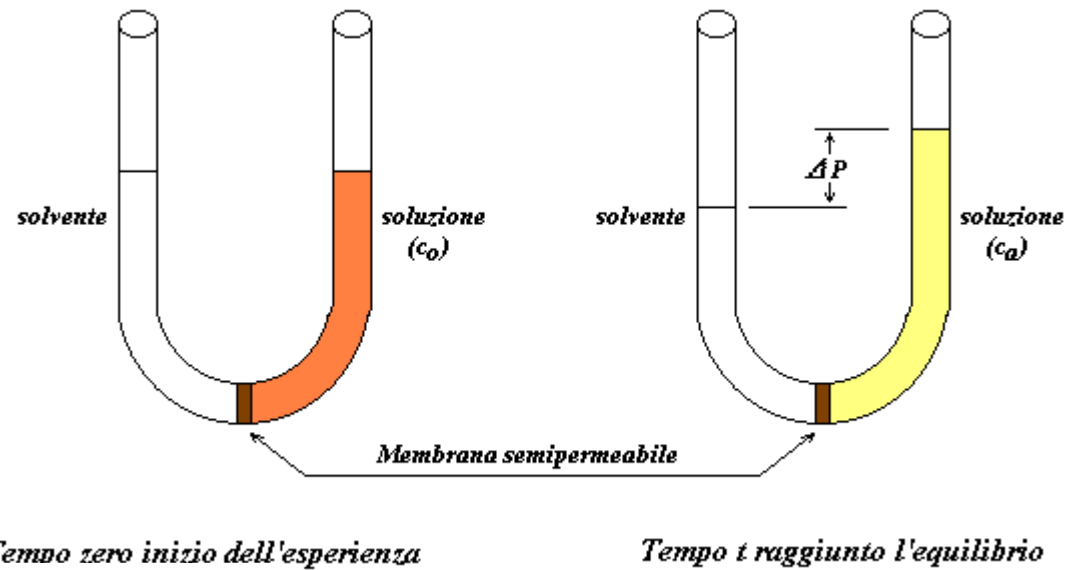
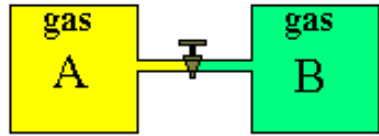


Figura - Schema di apparecchiatura per la misura della pressione osmotica con *metodo di zero* - equilibrio fra pressione osmotica e pressione nota imposta dall'esterno).



$$T_A = T_B \quad \text{e} \quad P_A = P_B$$

$$G = H - TS$$

$$\text{essendo} \quad H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica  $U = Q - L$

$$dU = dQ - dL$$

Per il II° principio della termodinamica  $dQ = TdS$

$$dU = TdS - PdV \quad \text{quindi} \\ dU - TdS + PdV = 0$$

$$dG = VdP - SdT$$

Il sistema evolve spontaneamente nel senso del mescolamento

$$dG = VdP - SdT + R_{\text{composizione del sistema}}$$

$$G = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

$$dG = \left( \frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i$$

$$\left( \frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_i} = V \quad ; \quad \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, n_i} = -S \quad ; \quad \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i$$

Potenziale chimico  $\mu$

Energia libera parziale molare

$$\left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i$$

$$dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{P_i}{P_i^o}$$

Ovvero per le soluzioni ideali

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i$$

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln x_i$$

Per una mole di solvente che passa da solvente puro a soluzione diluita a **T = cost**

$$dG = V_m dP - SdT + RT \ln x_A$$

$$V_m dP + RT \ln x_A = 0$$

$$V_m \pi = -RT \ln (1 - x_B)$$

$$V_m \pi = RT x_B$$

$$\pi = C RT$$

All'equilibrio e a T=cost

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A}$$

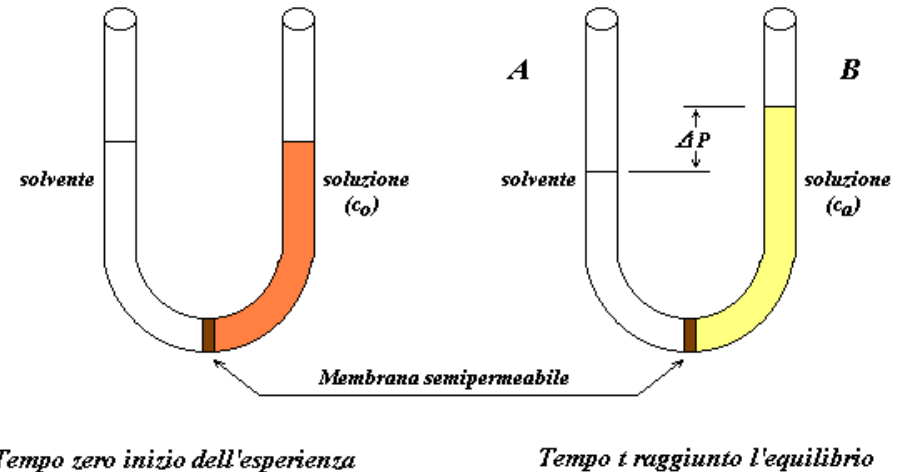
$$V_m \cdot n_A = V$$

## Altro modo

Consideriamo la migrazione di 1 mol di solvente da A a B a  $T = \text{cost}$

1) La mole passa da  $x_A = 1$  a  $x_B$  ( $\Delta G_1$ )

2) La mole passa dalla pressione idrostatica  $P$  a  $P + \Delta P$  ( $\Delta G_2$ )



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad \text{All' equilibrio} \quad \Delta G = 0$$

$\Delta G_1$  è la variazione dell'energia libera nel fenomeno di soluzione (mescolamento)

Per soluzioni ideali

$$\Delta G_{\text{mes}} = n_a \Delta G_{\text{liq } a} + n_b \Delta G_{\text{liq } b}$$

$$\Delta G_{\text{mes}} = RT (n_a \ln x_a + n_b \ln x_b)$$

$$\Delta G_1 = RT \ln x_a$$

a = solvente  
b = soluto

A  $T = \text{cost}$   $\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$  diventa  $\Delta G = V\Delta P$

$$\Delta G_2 = V_m \Delta P$$

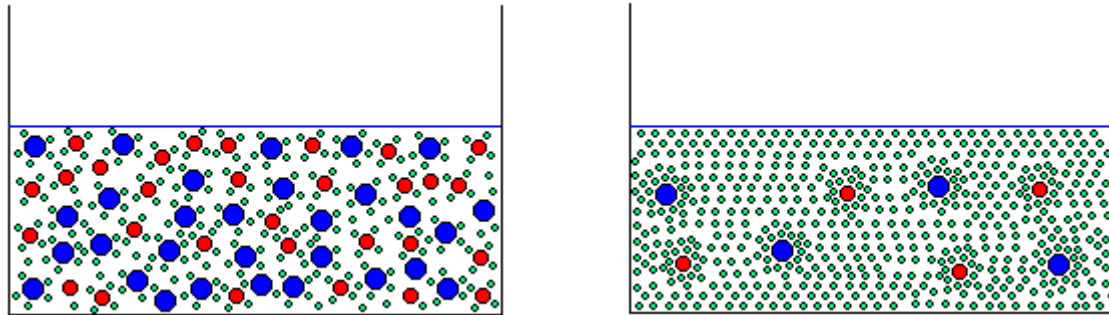
$$RT \ln x_a + V_m \Delta P = 0$$

Molarità	$\pi$ atm calcolata	$\pi$ atm sperimentale
$1.50 \cdot 10^{-3}$	0.034	0.034
$5.90 \cdot 10^{-3}$	0.132	0.134
$2.92 \cdot 10^{-2}$	0.654	0.660
$5.84 \cdot 10^{-2}$	1.309	1.320
$1.31 \cdot 10^{-1}$	2.936	2.970
$8.76 \cdot 10^{-1}$	19.63	26.8
1.63	36.54	71.8
2.19	49.09	134.7



## Soluzioni ideali

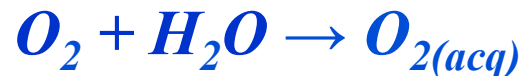
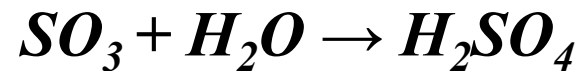
Una soluzione diluita ha lo stesso comportamento delle soluzioni ideali cioè il  $\Delta H_{\text{mesc}}=0$



Una soluzione si dice ideale se la sua **concentrazione** è  $< 10^{-3} \text{ M}$

## Soluzioni dei gas nei liquidi

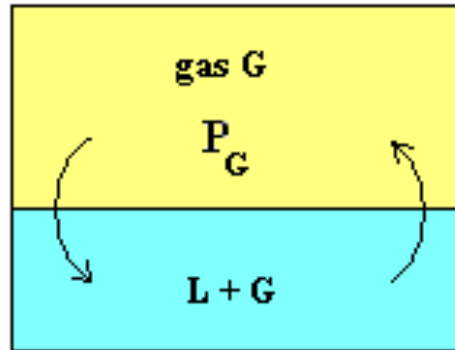
Una specie gassosa, passando in soluzione in un liquido *può reagire con questo* oppure *conservare inalterato il suo stato molecolare*; nel primo caso la solubilità è elevata e la soluzione ha comportamento reale nel secondo la solubilità è bassa e la soluzione ha comportamento (quasi) ideale.



## Legge di Henry

Riferendosi al secondo caso, consideriamo il gas  $G$  che si scioglie nel liquido  $L$  alla temperatura  $t$  e alla pressione  $P$  del gas  $G$  ( $P_G$ )

$x_G$  e  $x_L$  sono le frazioni molari nella fase liquida ed essendo ( $x_G \ll x_L$ ) si ha una soluzione ideale



$$x_G = \frac{P_G}{P_G^o}$$

(dove  $P_G^o$  è la pressione di vapore del gas liquefatto e  $P_G$  è la pressione del gas  $G$  sovrastante la soluzione)

### Per una soluzione ideale di un gas in un liquido

- 1) a temperatura costante la frazione molare del gas disciolto è proporzionale alla pressione  $P_G$  del gas sovrastante la soluzione ( $P_G^o$  è costante a temperatura costante)
- 2) la solubilità di un gas ( $x_G$ ) è indipendente, a temperatura costante, dalla natura chimica del solvente ed è determinata soltanto dal rapporto  $P_G/P_G^o$  ( $P_G^o$  è la pressione di vapore del gas liquefatto)
- 3) la solubilità di un gas ( $x_G$ ) a pressione costante  $P_G$ , diminuisce all'aumentare della temperatura, perché all'aumentare di questa aumenta il valore di  $P_G^o$

## Soluzioni di gas in acqua

**Coefficienti di assorbimento di gas in acqua. Le misure sono state effettuate alla pressione di 1 atm; i valori  $C_a(T\text{ °C})$  sono espresse in cc di gas disciolti in 1 cc di  $H_2O$  alle temperature indicate, riportati a 0 °C.**

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	40 °C
N <sub>2</sub>	0.0235	0.0186	0.0154	0.0118
O <sub>2</sub>	0.0489	0.0380	0.0310	0.0230
H <sub>2</sub>	0.0215	0.0196	0.0182	0.0162
CO	0.0354	0.0282	0.0232	0.0178
NO	0.0738	0.0571	0.0471	0.0351

**Coefficienti di assorbimento di gas in acqua. (stesse condizioni della tabella precedente)**

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	40 °C
CO <sub>2</sub>	1.71	1.19	0.88	0.53
Cl <sub>2</sub>	-	3.15	2.3	1.45
H <sub>2</sub> S	4.67	3.40	2.58	1.66
SO <sub>2</sub>	79.8	56.6	39.4	18.8

## MISCIBILITÀ COMPLETA

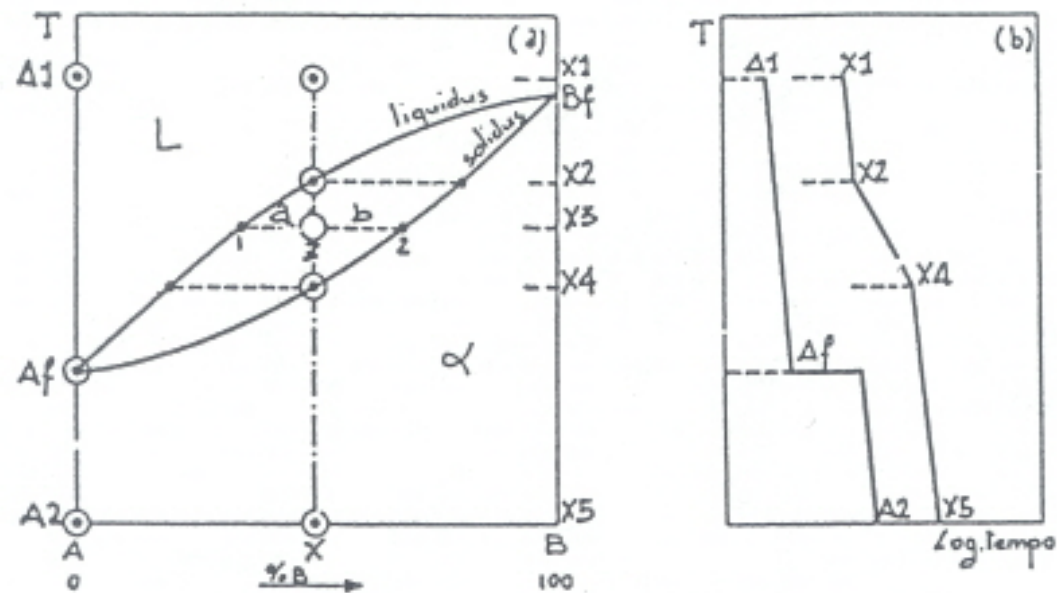


Fig. A – (a) Diagramma di stato dei metalli A e B completamente miscibili allo stato liquido e allo stato solido; (b) curva schematica di raffreddamento del metallo puro A e della lega di composizione chimica X  
(Au – Ag) ; (Cu – Ni)

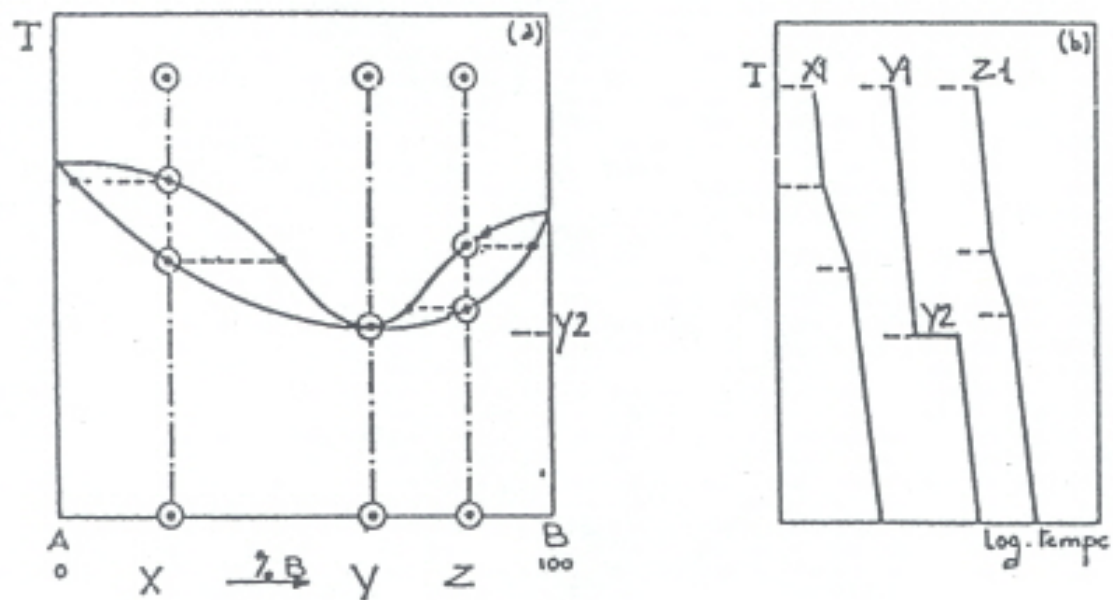


Fig. B – (a) Diagramma di stato dei metalli A e B completamente miscibili allo stato liquido e allo stato solido con presenza di un minimo; (b) curve schematiche di raffreddamento di alcune leghe

(Cr – Mo) ; (Cu – Mn) ; (Fe – Cr)

## MISCIBILITÀ PARZIALE ALLO STATO SOLIDO

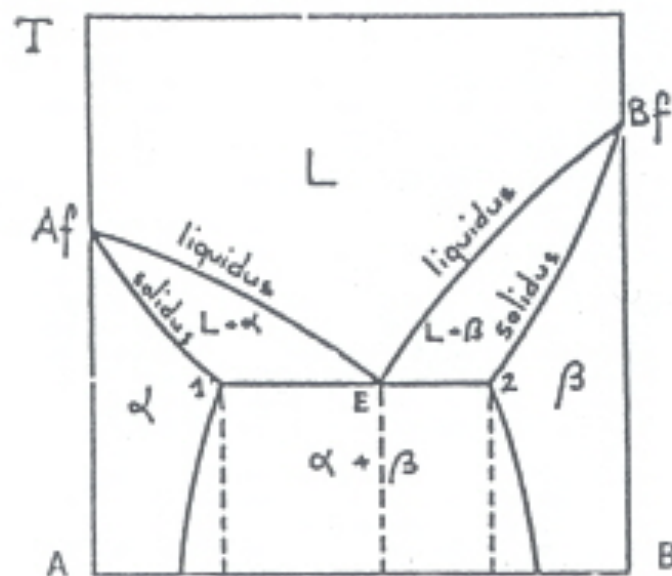


Fig. C – Diagramma di stato dei metalli A e B completamente miscibili allo stato liquido e parzialmente allo stato solido, con presenza di trasformazione eutettica.

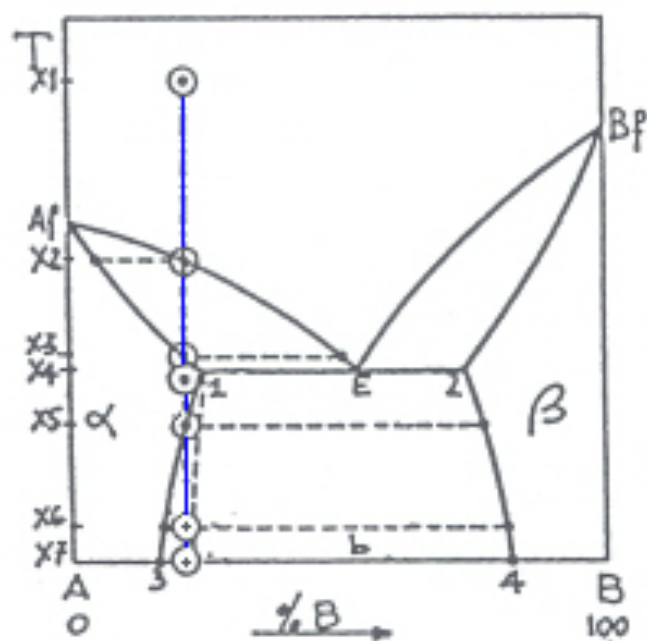
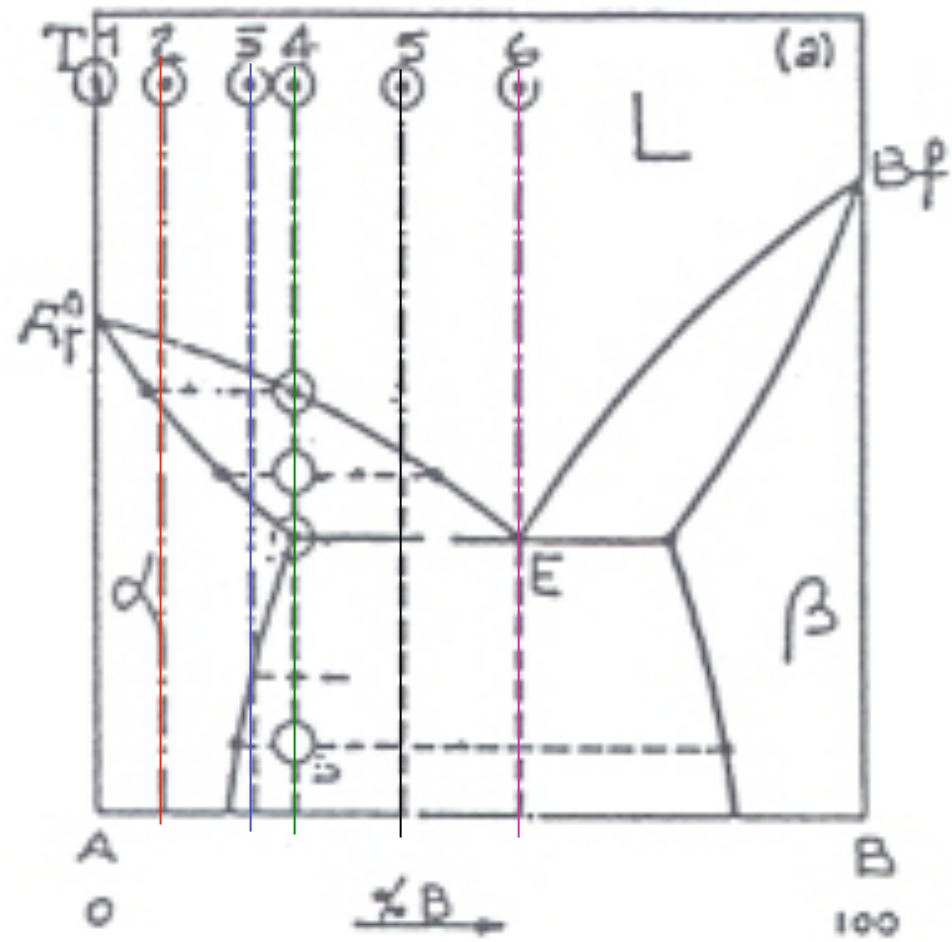


Fig. D – Rappresentazione schematica dei fenomeni al raffreddamento di una lega di composizione chimica X in un diagramma di stato con presenza di una trasformazione eutettica

(Al – Si) ; (Cr – Ni) ; (Pb – Ag) ; (Pb – Sn)





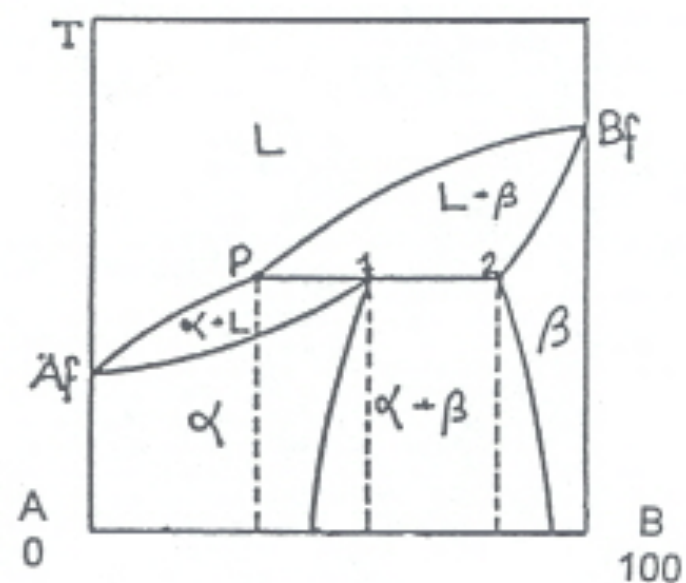
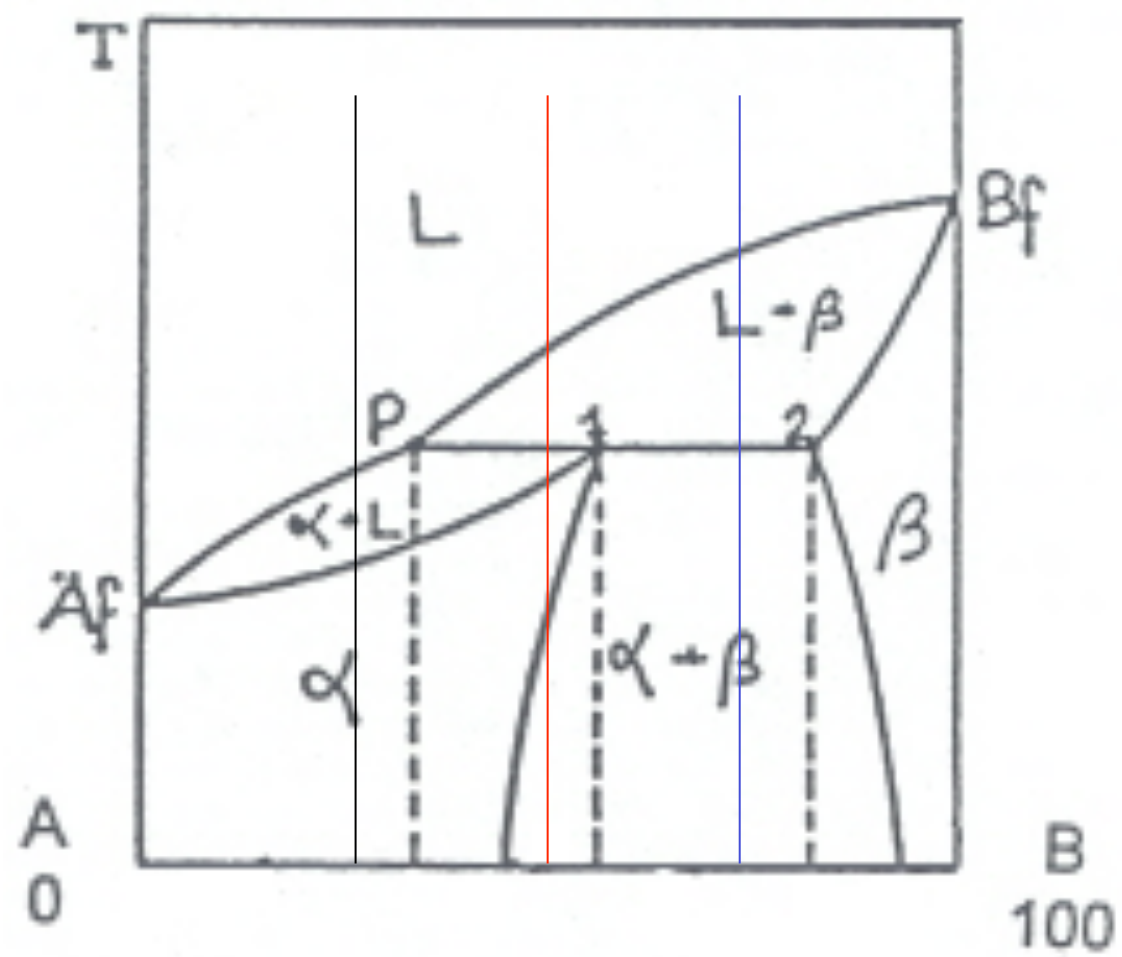


Fig. G – Diagramma di stato dei metalli A e B completamente miscibili allo stato liquido e parzialmente miscibili allo stato solido con presenza di trasformazione peritettica.



## IMMISCIBILITÀ COMPLETA ALLO STATO SOLIDO

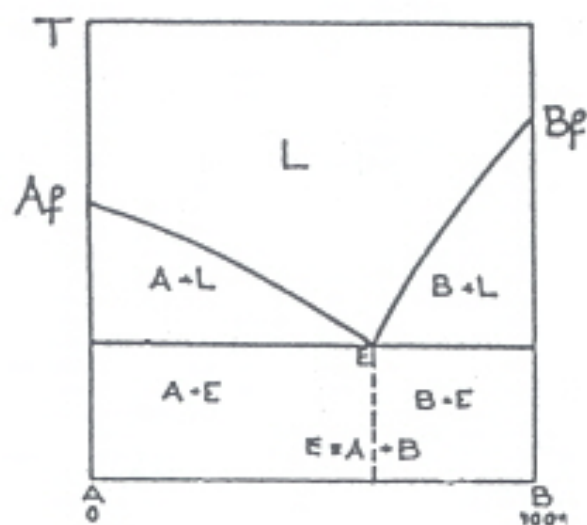


Fig. L – Diagramma di stato dei metalli A e B completamente miscibili allo stato liquido completamente immiscibili allo stato solido.