

Miscibilità parziale

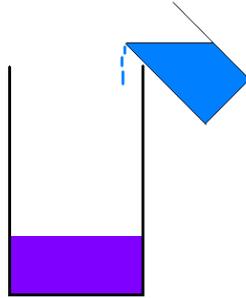
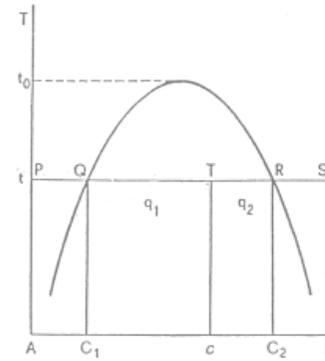
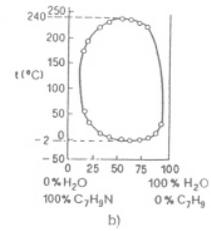
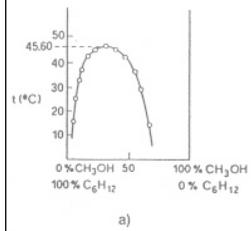


Figura - Diagramma (isobaro) di miscibilità parziale; ogni punto interno alla *lacuna* rappresenta un sistema bifasico (2 fasi liquide), ogni punto esterno un sistema monofasico (una fase liquida). $A = 100\%$ di A ; $B = 100\%$ di B .

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



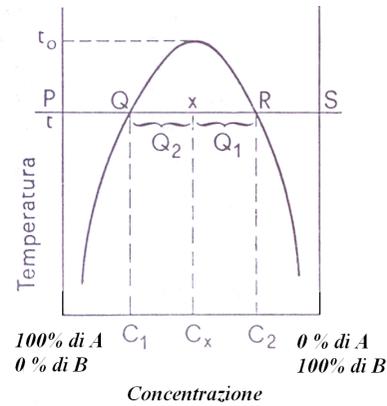


Diagramma (isobaro) di miscibilità parziale

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

Regola della leva

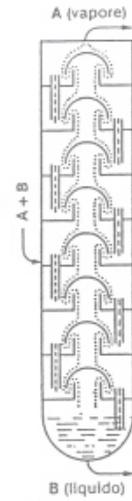
Un generico sistema con composizione C_x è costituito da due fasi una è la Soluzione di A satura di B che ha composizione C_1 e l'altra è la soluzione B satura di A che ha concentrazione C_2 .

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 .

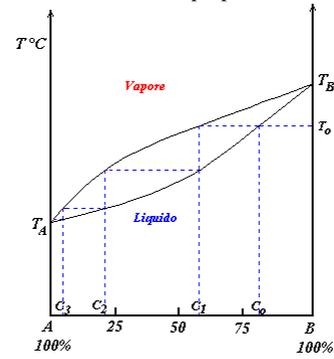
Distillazione

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

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

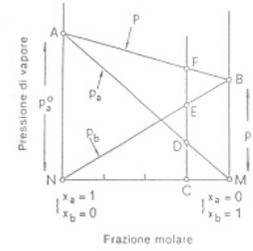


..... percorso del vapore (a salire)
----- percorso del liquido (a scendere)



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).



Soluzioni di soluto non volatile

- Acqua e zucchero
- Acqua e sale

Variazione della *pressione di vapore del solvente* nel passaggio da **Solvente puro** → 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 $P_b^o \approx 0$

$$P = x_a P_a^o$$

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

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

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

Variation of the **temperature of boiling** in the passage from
Solute pure → **a Solution of non-volatile solute**

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: $\ln(1 \pm \epsilon) = \pm \epsilon$ quando $\epsilon \ll 1$

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

$$- dP = dx_b \cdot P$$

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

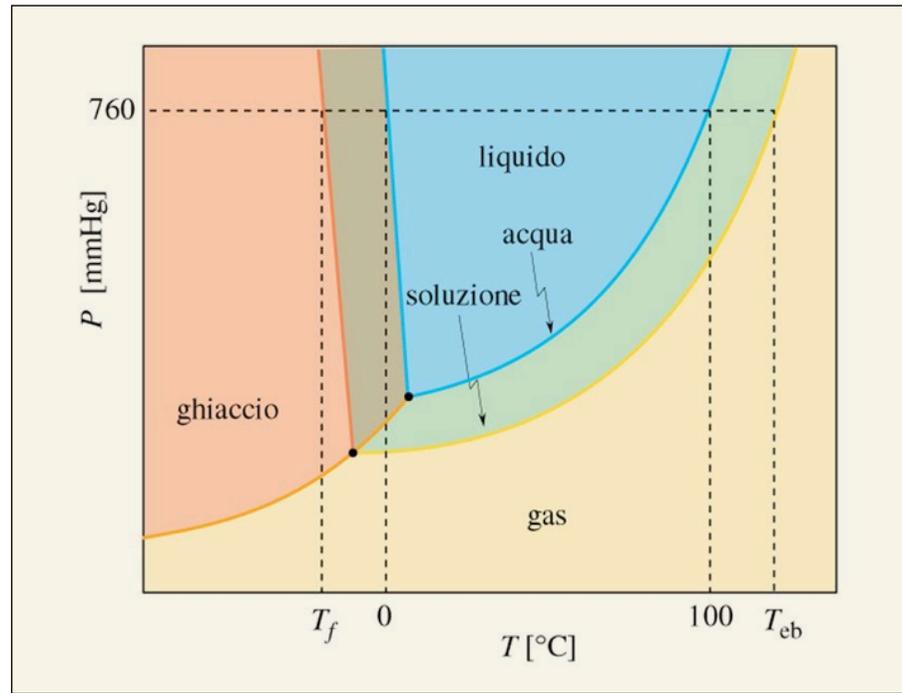


Diagramma eutettico

Figura - Curva (isobara) di raffreddamento di una soluzione acquosa, a partire da una temperatura t_0 ($t_0 > 0^\circ\text{C}$).

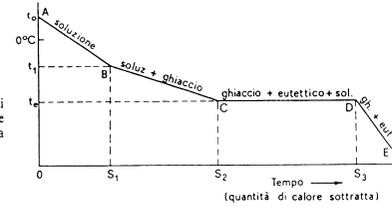


Figura - Costruzione di un diagramma eutettico (isobaro) da curve di raffreddamento ($C_1 < C_2 < C_e < C_3 < C_4$).

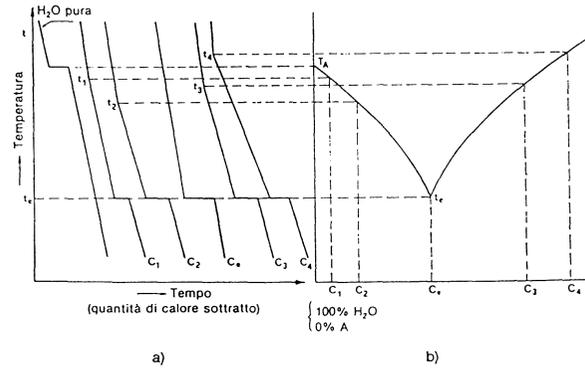


Figura - Diagramma eutettico (isobaro);
 $p = 1 \text{ atm}$ $H_2O/NaNO_3$.

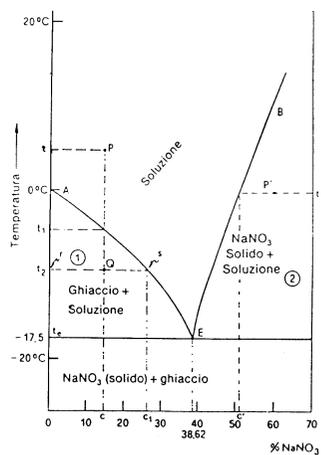
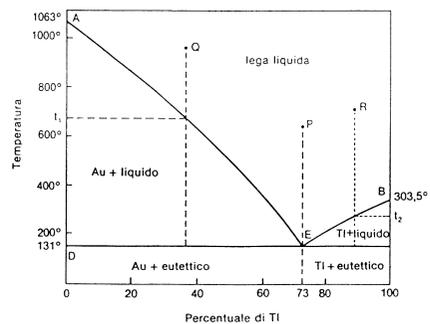


Figura Diagramma eutettico oro-tallio: $Au(t_{\text{fus}} = 1063^\circ\text{C})$; $Tl(t_{\text{fus}} = 303,5^\circ\text{C})$;
 composizione dell'eutettico: $73\% \text{ Tl}$, $27\% \text{ Au}$ ($t_{\text{fus}} = 131^\circ\text{C}$).



Pressione osmotica

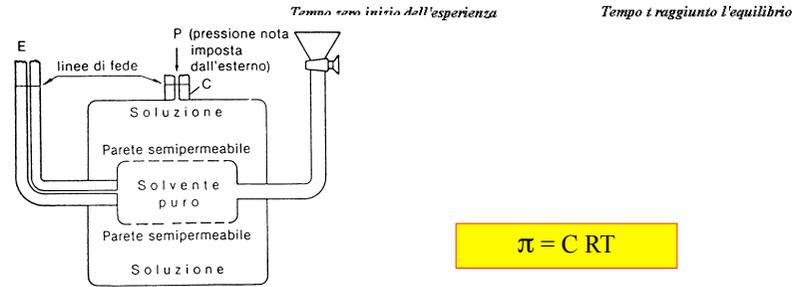
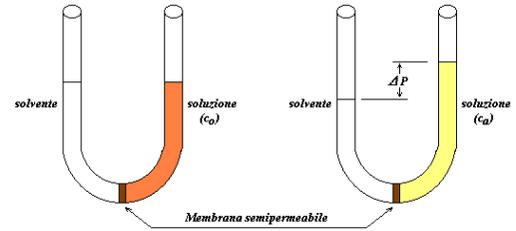


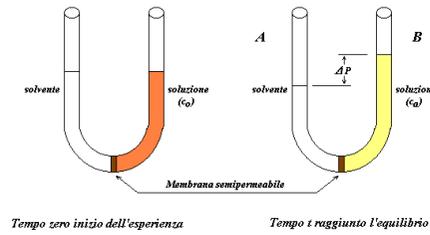
Figura - Schema di apparecchiatura per la misura della pressione osmotica con *metodo di zero* - equilibrio fra pressione osmotica e pressione nota imposta dall'esterno).

Dimostrazione

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 (ΔG_1)

2) La mole passa dalla pressione idrostatica P a $P + \Delta P$ (ΔG_2)



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

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

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

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

a = solvente
b = soluto

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

All'equilibrio e a T=cost

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

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

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

$$V_m \cdot n_A = V$$

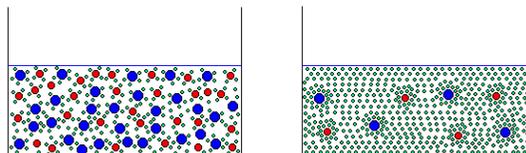
$$V_m \pi = RT x_B$$

$$\pi = C RT$$

Molarità	π atm calcolata	π 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

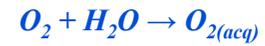
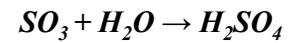
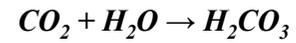
Una soluzione diluita ha lo stesso comportamento delle soluzioni ideali cioè il $\Delta H_{\text{mesc}} = 0$



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.



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 ₂	0.0235	0.0186	0.0154	0.0118
O ₂	0.0489	0.0380	0.0310	0.0230
H ₂	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 ₂	1.71	1.19	0.88	0.53
Cl ₂	-	3.15	2.3	1.45
H ₂ S	4.67	3.40	2.58	1.66
SO ₂	79.8	56.6	39.4	18.8