

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

El. di Chimica e Chimica Fisica
Mod. 2 CHIMICA FISICA

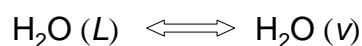
Lezione 8

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 20010-2011

SISTEMI A PIÙ COMPONENTI

Consideriamo il sistema costituito solamente da H_2O nelle condizioni di equilibrio tra fase liquida e fase vapore:



Per il teorema di Gibbs,

$$\mu^* (\text{H}_2\text{O}, L) = \mu^\phi (\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln f^* (\text{H}_2\text{O}, V)$$

dove il suffisso "*" indica sostanza pura

Per una soluzione acquosa di glucosio in equilibrio col vapore d'acqua, alla pressione p e alla temperatura T , $p(\text{H}_2\text{O})$ è la pressione parziale del vapor d'acqua, fugacità e potenziale chimico sono:

$$f(\text{H}_2\text{O}, V) = p(\text{H}_2\text{O}) \gamma(\text{H}_2\text{O})$$
$$\mu (\text{H}_2\text{O}, V) = \mu^\phi (\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln f(\text{H}_2\text{O}, V)$$

Per esprimere il potenziale chimico dell'acqua in fase liquida si sceglie come stato di riferimento quello dell'acqua liquida pura alla stessa pressione e temperatura della soluzione considerata (non si tratta dello stato standard, poichè p non è necessariamente uguale a 105 Pa), e si pone

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, L) = \mu^*(\text{H}_2\text{O}, L) + RT \ln a(\text{H}_2\text{O}, L)$$

$$\mu^*(\text{H}_2\text{O}, L) = \mu^\phi(\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln f^*(\text{H}_2\text{O}, V)$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, L) = \mu^\phi(\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln f^*(\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln a(\text{H}_2\text{O}, L)$$

La condizione di equilibrio

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, L) = \mu(\text{H}_2\text{O}, V)$$

porta a definire la relazione tra attività e fugacità:

$$\begin{aligned} \mu^\phi(\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln f^*(\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln a(\text{H}_2\text{O}, L) &= \\ = \mu^\phi(\text{H}_2\text{O}, V) + RT \ln f(\text{H}_2\text{O}, V) \end{aligned}$$

cioè:

$$a(\text{H}_2\text{O}, L) = \frac{f(\text{H}_2\text{O}, V)}{f^*(\text{H}_2\text{O}, V)}$$

Un parametro della fase liquida, $a(\text{H}_2\text{O}, L)$, è dunque correlato con parametri del vapore in equilibrio con essa, $f(\text{H}_2\text{O}, V)$ e $f^*(\text{H}_2\text{O}, V)$, in date condizioni di p e T . L'espressione vale per qualsiasi componente di un sistema bifasico a più componenti.

Se le condizioni di p e T sono distanti da p_c e T_c , la fase vapore ha il comportamento di un gas ideale e il rapporto tra fugacità può essere sostituito con quello tra pressioni parziali:

$$a(\text{H}_2\text{O}, L) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^*(\text{H}_2\text{O})}$$

Se la fase liquida è una soluzione diluita e il componente A è il solvente,

$$\lim_{X(A) \rightarrow 1} a(A) = X(A)$$

Questo permette di modificare la nostra relazione che assume la forma:

$$X(A) = \frac{p(A)}{p^*(A)}$$

denominata **LEGGE DI RAOULT**.

Questa relazione è dunque frutto di due importanti assunzioni:

- **la fase vapore si comporta come un gas ideale,**
- **la fase liquida è una soluzione diluita nel solvente A.**

Le due assunzioni limitano drasticamente l'impiego pratico della legge di Raoult, dalla quale, infatti, si discosta il comportamento di quasi tutti i sistemi reali.

Tuttavia essa permette di prevedere correttamente che **la tensione di vapore del solvente puro è comunque maggiore di quella dello stesso solvente in presenza di un soluto non volatile.**

Se consideriamo i casi in cui il soluto di una soluzione liquida

1. non è miscibile col solvente allo stato solido,
2. non contribuisce alla pressione totale della fase vapore in equilibrio con la fase liquida,
3. non segue il solvente liquido negli spostamenti attraverso una membrana,

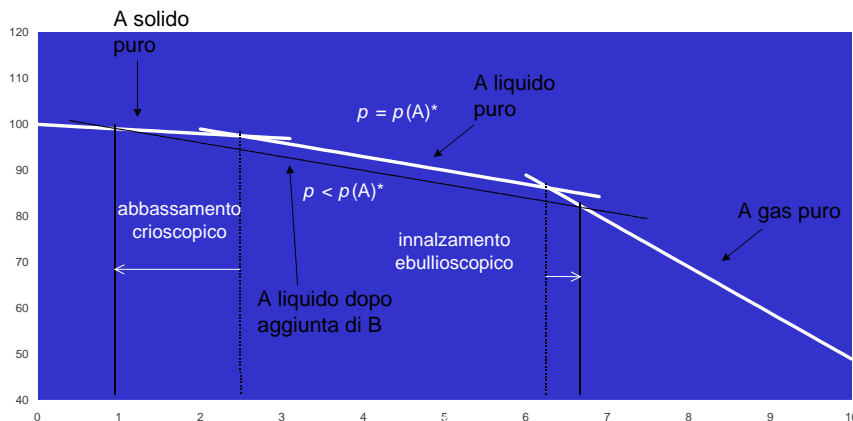
La legge di Raoult permette di ricavare alcune proprietà del solvente denominate **PROPRIETA' COLLIGATIVE**:

- Abbassamento Crioscopico (abbassamento di T_{fus})
- Innalzamento Ebullioscopico (innalzamento di T_{eb})
- Equilibrio osmotico

$$dG(T, p) = Vdp - SdT$$

$$dG_p = -SdT \quad dG_T = Vdp$$

Il soluto B è presente nella sola fase liquida. Per questo motivo solamente la curva relativa alla fase liquida si abbassa ($dp < 0$), mentre restano inalterate quelle di $G(A, solido)$ e $G(A, vapore)$.



EQUILIBRIO CRIOSCOPICO

Sistema binario: A è il solvente liquido e B è il soluto;

B non è solubile in A solido;

B non è presente nella fase vapore.

In condizioni di pressione costante, $dp = 0$,

il teorema di Gibbs prevede una unica condizione per definire lo stato di equilibrio:

$$\mu(A, s) = \mu(A, l)$$

ovvero

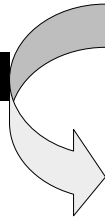
$$\mu^*(A, s) + RT \ln a(A, s) = \mu^*(A, l) + RT \ln a(A, l)$$

Poichè $X(A, s) = 1$, $a(A, s) = 1$. Pertanto

$$\mu^*(A, s) = \mu^*(A, l) + RT \ln a(A, l)$$

$$\ln a(A, l) = \frac{\mu^*(A, s) - \mu^*(A, l)}{RT}$$

$X(A) \rightarrow 1$



$$\begin{aligned} \ln X(A, l) &= \frac{\mu^*(A, s) - \mu^*(A, l)}{RT} = \\ &= \ln[1 - X(B, l)] \approx -X(B, l) \end{aligned}$$

La funzione

$$F(T) = \frac{\mu^*(A, l) - \mu^*(A, s)}{RT}$$

può essere esplicitata in serie di Taylor, poichè è noto il valore che assume al punto di fusione di A puro, $T = T_{fus}^*$, che è zero. Quindi,

$$\begin{aligned}
 X(B,l) = F(T) &= F(T_f^*) + (T - T_f^*) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T=T_f^*} + \dots = \\
 &= (T - T_f^*) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T=T_f^*} + \dots = \\
 &= -(T - T_f^*) \frac{H^*(A,l) - H^*(A,s)}{R(T_f^*)^2} = \\
 &= \Delta_c T \frac{\Delta_{fus} H(A)}{R(T_f^*)^2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_c T &= \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H(A)} X(B,l) = \\
 &= K_c(A) X(B,l)
 \end{aligned}$$

dove $K_c(A)$ è la cosiddetta COSTANTE CRIOSCOPICA di A. $K_c(A)$ dipende solamente da proprietà di A e quindi è indipendente dalla concentrazione della soluzione.

La relazione appena ricavata corrisponde alla retta

$$T = T_f^*(A) - K_c(A) X(B,l)$$

EQUILIBRIO EBULLIOSCOPICO

Con procedimento del tutto analogo a quello seguito per l'equilibrio crioscopico, si ricava

$$(\Delta T_e) = K_e(A) * X(B, l)$$

dove $K_e(A)$ è la COSTANTE EBULLIOSCOPICA del solvente A. Ricordiamo che $(\Delta T_e) \ll (\Delta T_c)$; ne viene che $K_e(A) \ll K_c(A)$.

Si ricava con gli stessi criteri visti per l'abbassamento crioscopico che:

$$K_e(A) = \frac{R(T_e^*)^2}{\Delta_{eb} H (A)}$$

EQUILIBRIO OSMOTICO

Un setto o una membrana che può essere attraversata solamente da solvente e non soluto si dice *semipermeabile*

Questa selettività può dipendere dall'ampiezza del lume dei pori del setto, oppure dal tipo particolare di interazione tra il materiale da cui esso è costituito e le molecole che dovrebbero attraversarlo.

Se una membrana di questo tipo separa uno scomparto contenente il solvente puro "A" da uno scomparto contenente una soluzione di cui "A" è il solvente, la pressione esercitata su entrambi i lati della membrana dipende dal numero di molecole che urtano la superficie unitaria della membrana nell'unità di tempo.

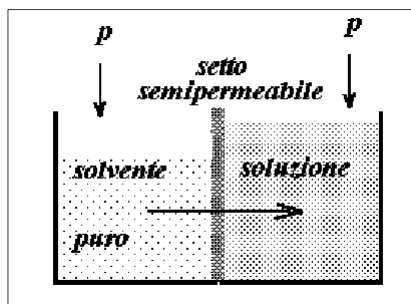
Parte di questi urti avverrà in corrispondenza di pori della membrana e sarà quindi seguita da un passaggio della corrispondente molecola, se la membrana è permeabile ad essa.

Se il livello dei due liquidi ai lati della membrana è lo stesso, il numero di urti per unità di superficie e di tempo è pure lo stesso (la pressione è identica su entrambe le facce della membrana).

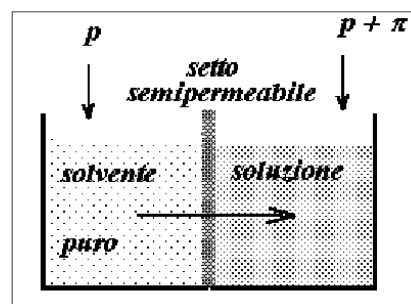
Tuttavia il numero di molecole del comparto contenente solvente puro che passano nel comparto con la soluzione sarà superiore a quello di verso opposto, poichè alcuni di questi ultimi sono dovuti a molecole di soluto che non sono in grado di attraversare la membrana. Si osserverà quindi un flusso netto di solvente diretto verso il comparto contenente la soluzione.

Questo effetto sarà tanto più intenso quanto maggiore è la differenza tra gli urti dovuti al solvente ai due lati della membrana, cioè quanto più concentrata è la soluzione.

L'unico modo per pareggiare il conto è di aumentare la pressione sul lato della membrana rivolto al comparto con la soluzione, poichè ciò corrisponde ad aumentare il numero totale di urti su quel lato e quindi anche il numero di urti dovuti alle sole molecole di solvente.



Se da entrambe le parti la pressione esterna è p , il flusso di solvente produce un dislivello che comporta una pressione idrostatica extra sulla superficie del setto dalla parte della soluzione.



Per evitare la formazione di un dislivello, la pressione esterna dalla parte della soluzione deve assumere il valore $(p + \pi)$.

π = PRESSIONE OSMOTICA della soluzione.

Se il solvente puro è soggetto ad una pressione p , la condizione di equilibrio si raggiunge quando la soluzione è soggetta ad una pressione $(p + \pi)$ e si trova alla stessa temperatura del solvente puro.

La condizione di equilibrio si riferisce quindi al caso in cui i livelli idrostatici sono coincidenti. La pressione aggiuntiva è detta **PRESSIONE OSMOTICA.**

Ancora una volta la esplicitazione delle condizioni di equilibrio si ricava dall'applicazione del teorema di Gibbs:

$$\mu(A, l, p+\pi) = \mu(A, l, p)$$

con

$$d\mu T = V dp$$

Si ricava così:

$$\begin{aligned} \mu^*(A, l, p + \pi) &= \mu^*(A, l, p) + \int_p^{p+\pi} d\mu = \\ &= \mu^*(A, l, p) + \int_p^{p+\pi} V^*(A, l) dp = \\ &= \mu^*(A, l, p) + \pi \cdot V^*(A, l) \end{aligned}$$

Questa relazione ci permette di riscrivere la condizione di equilibrio

$$\begin{aligned} \mu^*(A, l, p) &= \mu^*(A, l, p + \pi) + RT \ln a(A, l) = \\ &= \mu^*(A, l, p) + \pi \cdot V^*(A, l) + RT \ln a(A, l) \end{aligned}$$

cioè

$$-\ln a(A, l) = \frac{V^*(A, l) \cdot \pi}{RT}$$

Se la soluzione è molto diluita, l'espressione si semplifica come già visto per l'equilibrio crioscopico

$$-\ln a(A,l) \approx X(B,l) \approx \frac{n(B,l)}{n(A,l)} = \frac{V^*(A,l)}{RT} \cdot \pi$$

Poichè $n(A,l) V^*(A,l) \sim V(\text{soluzione})$,
l'espressione si riduce a:

$$\pi \cdot V(\text{soluzione}) \approx n(B,l) \cdot RT$$

che è formalmente analoga all'equazione di stato del gas ideale.

OSMOSI INVERSA

Esercitando sulla soluzione una pressione $p' > (p + \pi)$, si provoca un flusso di solvente diretto dalla soluzione verso il comparto del solvente puro, attraverso la membrana semipermeabile.

Il processo comporta un progressivo aumento della concentrazione della soluzione. In altri termini, si sfrutta la semipermeabilità della membrana per ottenere solvente puro a partire da una soluzione.

è questo un processo di purificazione che si realizza sistematicamente in molti impianti industriali e viene utilizzato, ad esempio, per la desalinizzazione dell'acqua marina.

CONSIDERAZIONI SULLE PROPRIETÀ COLLIGATIVE

Tutti gli effetti della presenza del soluto sulle proprietà del solvente non dipendono direttamente dalla natura chimica del soluto. Essi sono direttamente proporzionali al numero effettivo di particelle (molecole, atomi, ioni) che sono dispersi in soluzione.

Pertanto un soluto che dà luogo a dissociazioni ha un effetto maggiore sulle proprietà del solvente rispetto ad un soluto che resta indissociato, o che addirittura dà luogo ad associazioni.

Ad esempio, **una soluzione 0.01 M di NaCl (soluto che si dissocia in due ioni per molecola) è caratterizzata da abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico e pressione osmotica doppi rispetto a quelli osservati per una soluzione 0.01 M di glucosio (soluto che non si dissocia) .**

Per questo motivo le proprietà sono denominate **COLLIGATIVE**, cioè dipendenti dall'insieme, dal numero complessivo, delle particelle effettivamente presenti in soluzione.

SOLUBILITÀ

Si definisce solubilità di B nel solvente A la concentrazione di B nella soluzione satura, cioè in equilibrio con un corpo di fondo costituito da B solido. Anche per l'equilibrio di soluzione conviene rifarsi al teorema di Gibbs e, in questo caso, porre:

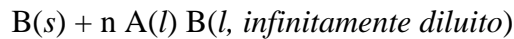
$$\mu^*(B, s) = \mu(B, l)$$

Se B è poco solubile in A, converrà esplicitare il suo potenziale chimico facendo riferimento alla condizione di diluizione infinita:

$$\mu(B, l) = \mu^\circ(B, l) + RT \ln a(B, l) \approx \mu^\circ(B, l) + RT \ln X(B, l)$$

$$X(B, l) = \exp \left[-\frac{\mu^\circ(B, l) - \mu^*(B, s)}{RT} \right]$$

Se pensiamo allo stato di estrema diluizione come al prodotto di un processo di dissoluzione di B, cioè



potremo scrivere

$$\mu^\circ(B, l) - \mu^*(B, s) = \Delta_{\text{sol}} G^\circ(B)$$

Possiamo quindi porre

$$\frac{d \ln X(B, l)}{dT} = \frac{H^\circ(B, l) - H^*(B, s)}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{sol}} H^\circ(B)}{RT^2}$$

Se $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(B) > 0$, la solubilità aumenta con T .

Se, **come nel caso della dissoluzione di gas**, $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(B) < 0$, l'aumento di T è accompagnato da una riduzione della solubilità di B nel solvente A.

I DIAGRAMMI DI FASE BINARI

I diagrammi di fase sono rappresentazioni, nello spazio (T , p , *composizione*), delle regioni di stabilità delle fasi e dei luoghi di equilibrio tra fasi per un dato sistema, ad uno o più componenti.

I diagrammi binari sono quelli che riguardano i sistemi a due componenti, A e B. La loro rappresentazione più comune è quella nel piano [T , $X(B)$] poiché ci si riferisce alle condizioni $p = 10^5 \text{Pa}$.

Abitualmente le regioni del diagramma che interessano gli equilibri solido-liquido vengono trattate separatamente rispetto a quelle relative agli equilibri liquido-vapore.

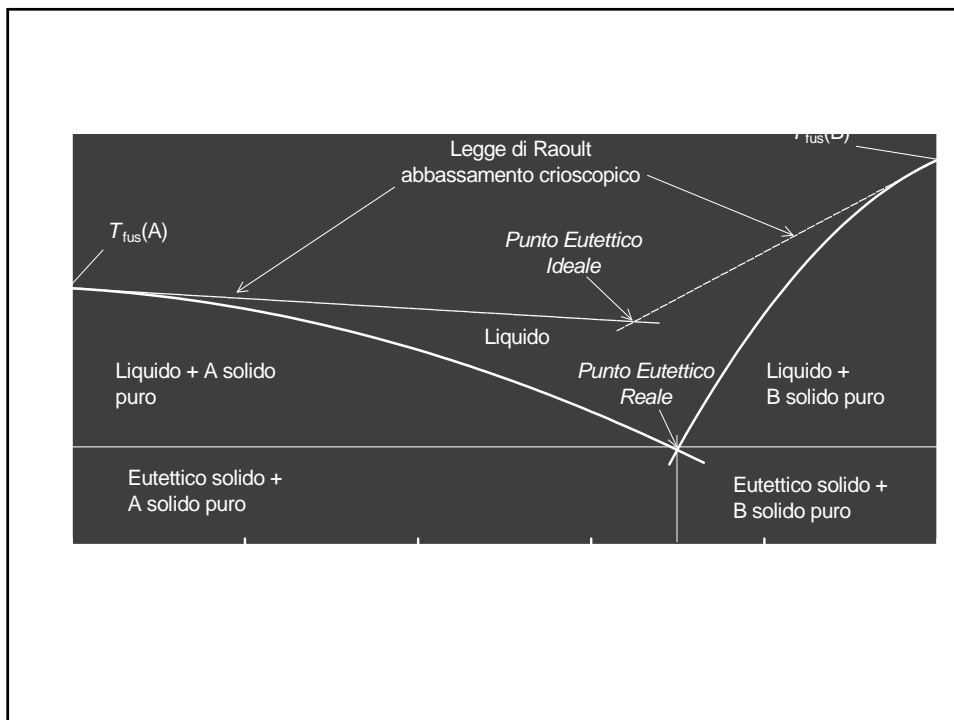
Per gli equilibri solido-liquido di sistemi binari i cui componenti non sono miscibili allo stato solido, è sufficiente applicare la relazione dell'equilibrio crioscopico ad entrambi i componenti.

Si è ricavata la dipendenza rettilinea di T_f al variare di $X(B)$ a partire da $X(B) = 0$. È evidente che se consideriamo il caso in cui B sia il solvente e A il soluto, otterremo la retta:

$$T = T_f^*(B) - K_c X(B) \quad X(A,l) = \\ = T_f^*(B) - K_c(B) [1 - X(B,l)]$$

Le due rette hanno pendenza opposta e quindi si intersecheranno in corrispondenza di un punto minimo di fusione, individuato dalla intersezione delle due rette. Poichè l'abbassamento crioscopico dei sistemi reali si discosta dal valore prevedibile con la legge di Raoult, nel piano $[T, X(B, l)]$ le due rette saranno sostituite da due curve convergenti:

Il punto di convergenza delle due curve di solidificazione primaria viene denominato **PUNTO EUTETTICO** e ha coordinate $[X(B, eutettico), T_E]$.



L'eutettico solido, $E(s)$, è in realtà un corpo bifasico, formato da una miscela meccanica ordinata di microcristalli di $A(s)$ e $B(s)$: le peculiarità morfologiche di questo solido si realizzano solo nel processo di solidificazione della miscela eutettica liquida, $E(l)$, e non sono riproducibili per macinazione e mescolamento delle due polveri cristalline.

Quindi, un corpo solido che fonda integralmente a T_E , non può che provenire dalla solidificazione della corrispondente miscela liquida.

AL PUNTO EUTETTICO COESISTONO TRE FASI: $A(s)$, $B(s)$ E LIQUIDO DI COMPOSIZIONE $X(B, \text{eutettico})$.

LA VARIANZA DEL SISTEMA È ZERO.

Nel diagramma di fase $[T, X(B)]$ si distinguono cinque regioni:

1. al disopra delle curve di fusione; il sistema è liquido; la varianza del sistema è 2 (siamo nelle condizioni $dp = 0$);
2. tra la curva di solidificazione primaria del composto A e l'isoterma eutettica; il sistema è bifasico, cioè costituito da $A(s)$ e liquido di composizione definita (ad ogni temperatura) dalla curva di solidificazione primaria di A; la varianza è 1;
3. tra la curva di solidificazione primaria del composto B e l'isoterma eutettica; il sistema è bifasico, cioè costituito da $B(s)$ e liquido di composizione definita (ad ogni temperatura) dalla curva di solidificazione primaria di B; la varianza è 1;
4. al disotto della isoterma eutettica per $X(B) < X(B, \text{eutettico})$; il sistema è bifasico, cioè costituito da $A(s)$ e $E(s)$; la varianza è 1;
5. al disotto della isoterma eutettica per $X(B) > X(B, \text{eutettico})$; il sistema è bifasico, cioè costituito da $B(s)$ e $E(s)$; la varianza è 1.

Una miscela liquida con $X(B) > X(B, eutettico)$ separa A(s) alla corrispondente temperatura di solidificazione primaria, T_p ; questo processo arricchisce la fase liquida nel componente B. Se si abbassa la temperatura, la ulteriore separazione di A(s) comporta una variazione della composizione del liquido $X(B, l)$ secondo la curva di solidificazione primaria. Quando $T = T_E$, il sistema sarà costituito da A(s) e da liquido di composizione eutettica. Una ulteriore riduzione di T comporta la scomparsa della fase liquida.

Pertanto la solidificazione della miscela liquida originaria si completa nell'intervallo di temperatura (T_p, T_E): l'ampiezza di questo intervallo si riduce quando $X(B, l)$ si avvicina a $X(B, eutettico)$.

Una miscela liquida di composizione $X(B, eutettico)$ ha il punto di solidificazione più basso dell'intero sistema, T_E , e solidifica senza variazione di composizione, cioè come un composto puro.

Il diagramma così definito nel piano $[T, X(B)]$ viene denominato **DIAGRAMMA DI FASE BINARIO A EUTETTICO SEMPLICE**.

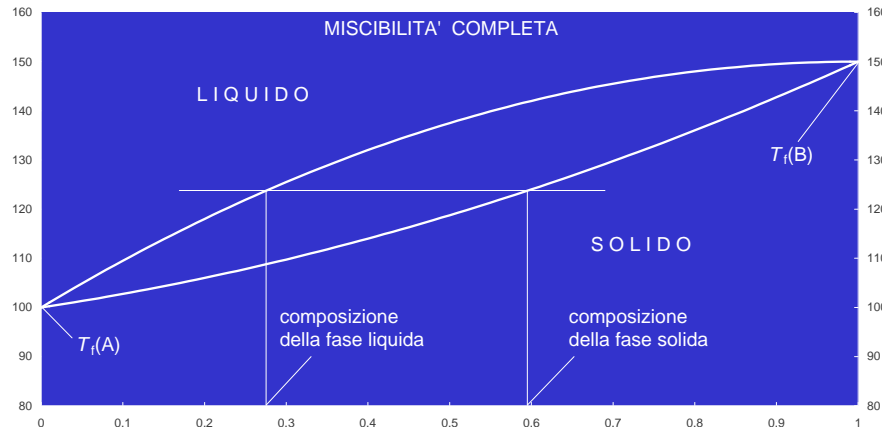
Quando i composti A e B sono mutuamente solubili anche allo stato solido, la variazione del rispettivo punto di fusione non è sempre un "abbassamento", poiché anche la tensione di vapore della fase solida subisce una riduzione.

Il diagramma di fase si presenta pertanto con caratteristiche differenti da quelle di un eutettico semplice.

Se i due composti A e B sono miscibili allo stato solido in tutte le proporzioni, il diagramma assume la forma "a lente" o "ad oliva".

Esso cioè consiste in due curve di tipo parabolico tese tra i punti di fusione dei due composti puri (alla stessa pressione) che delimitano tre regioni.

La fase solida e quella liquida in equilibrio ad una data temperatura non hanno la stessa composizione



1. al disopra della curva superiore, denominata *liquidus*, il sistema è costituito da una fase liquida e la varianza è 2;
2. al disotto della curva inferiore, denominata *solidus*, il sistema è costituito da una fase solida omogenea (nello stesso reticolo cristallino si collocano ordinatamente atomi o molecole di A e di B) e la varianza è 2;
3. tra le due curve, dove il sistema è bifasico, cioè costituito da un solido e un liquido, di composizione $X(B,s)$ e (B,l) , e la varianza è 1. Le due composizioni sono individuate, ad ogni temperatura, dalla intercetta della corrispondente isoterma rispettivamente con la curva *solidus* e la curva *liquidus*.

EQUILIBRIO DI EVAPORAZIONE

Se i due componenti, A e B, sono completamente miscibili allo stato liquido e allo stato vapore e si applica per ciascuno di essi la legge di Raoult, nelle condizioni $dT = 0$, si ricava:

$$p(A) = X(A, l) p^*(A)$$

$$p(B) = X(B, l) p^*(B)$$

La pressione totale è data dalla somma $[p(A) + p(B)]$,

$$p = p^*(B) + [p^*(A) - p^*(B)] X(A, l)$$

cioè l'equazione della retta che rappresenta la variazione della tensione di vapore totale, p , al variare della composizione della fase liquida. La composizione del vapore è generalmente diversa da quella del liquido e conviene indicarla come $Y(A)$.

Per la fase vapore vale la legge di Dalton delle pressioni parziali:

$$Y(A) = \frac{p(A)}{p} = \frac{X(A) p^*(A)}{p}$$

cioè

$$X(A) = \frac{Y(A)}{p^*(A)} p$$

che sostituita nella equazione della retta $p = p[X(A)]$ porta a:

$$p = \frac{p^*(A) \cdot p^*(B)}{p^*(A) - Y(A) \cdot [p^*(A) - p^*(B)]}$$

che è una curva, che correla la pressione totale p con $Y(A)$. Nel piano (p , composizione), essa è tesa, come la retta $p = p[X(A)]$, tra i valori $p(A)$ e $p(B)$ e rimane al disotto della retta.

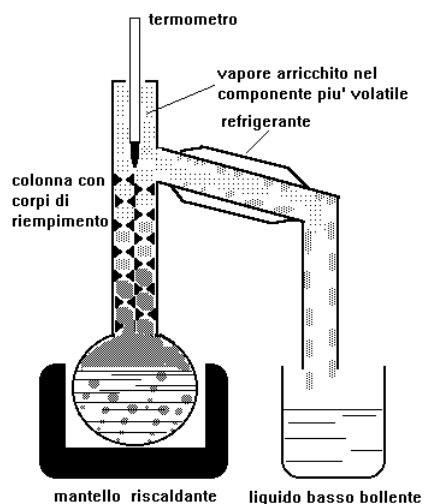
Fase liquida e fase vapore in equilibrio ad una data temperatura hanno sempre composizione differente.

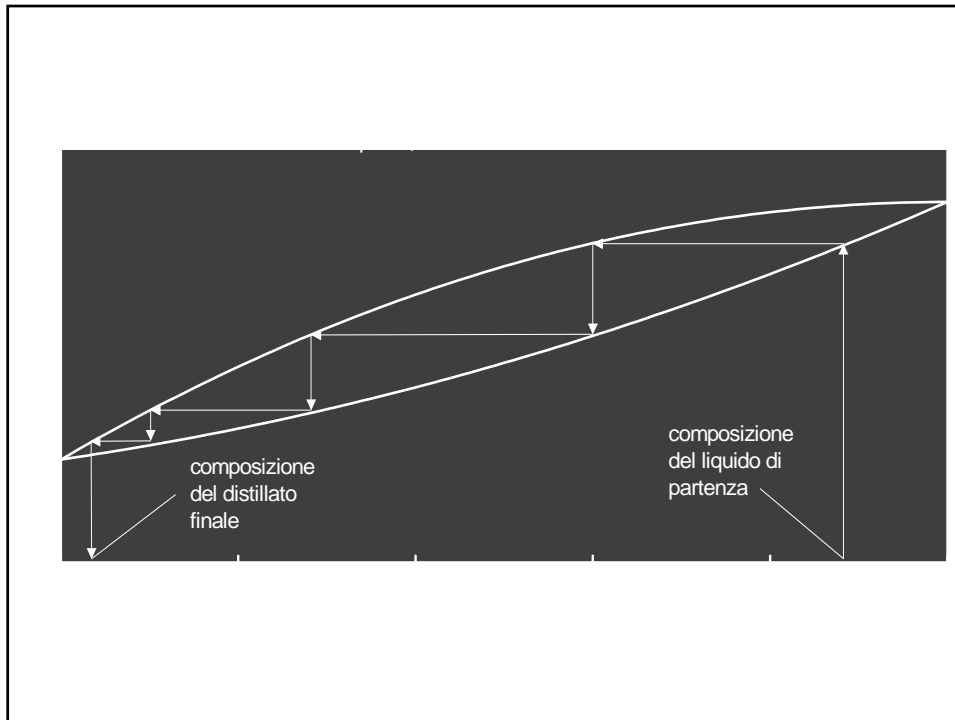
La fase vapore è sempre più ricca nel componente più volatile (cioè quello con T_e più bassa).

Questa differenza viene sfruttata nella operazione di distillazione. La fase vapore viene allontanata dalla superficie del liquido con cui è in equilibrio e viene fatta condensare in un recipiente distinto. Il nuovo liquido così raccolto è sempre più ricco nel componente più volatile. Ripetendo questa operazione più volte, si ottengono quantità di liquido distillato sempre minori, ma via via più ricche nel componente più volatile.

Utilizzando un impianto costituito da una caldaia di base che ospita il liquido di partenza, sovrastata da una colonna dove risale il vapore, è possibile ottenere lo stesso risultato di successive operazioni di distillazione.

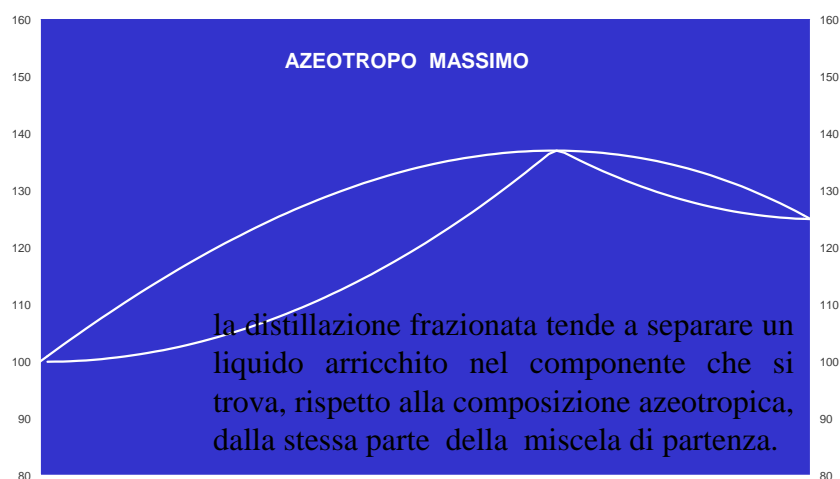
Questa procedura è denominata
DISTILLAZIONE FRAZIONATA.





LE MISCELE AZEOTROPICHE

L'azeotropo è una miscela con punto di ebollizione massimo, o minimo, rispetto a tutte le altre composizioni del sistema.





Molti composti chimici hanno volatilità così bassa che non è possibile separarli a pressione ambiente con una distillazione a temperature compatibili con la loro stabilità termica. Se essi sono immiscibili allo stato liquido con l'acqua, si può procedere col metodo della **DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE**, fondato sulla additività della tensione di vapore.

Se si fa gorgogliare vapore d'acqua (A) attraverso il mezzo (abitualmente liquido) contenente il composto idrofobo e poco volatile (B), la fase aeriforme avrà pressione :

$$p(T) = p_A(T) + p_B(T)$$

e composizione

$$0 \leq Y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} \ll 1$$

Per la dipendenza di p da T , è sufficiente applicare ad entrambe le sostanze, A e B, la legge di Clausius Clapeyron in forma integrata

$$\begin{aligned}
 p_A(T) &= p_A(T_0) \exp \left[\frac{\Delta_{ev} H(A)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \\
 p_B(T) &= p_B(T_0) \exp \left[\frac{\Delta_{ev} H(B)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \\
 &\dots \\
 p(T) &= \sum_i p_i(T_0) \exp \left[\frac{\Delta_{ev} H(i)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]
 \end{aligned}$$

dove T_0 è la temperatura del vapore d'acqua all'ingresso del distillatore alla pressione di 0.1 MPa, e $T < T_0$ è la temperatura dell'aeriforme in uscita.

Nel corso del processo, la pressione totale è costante e pari alla pressione atmosferica esterna; l'aeriforme in entrata è costituito solamente da acqua, cioè

$$p_A(T_0) = p = 0.1 \text{ MPa, con } Y_B(T_0) = 0$$

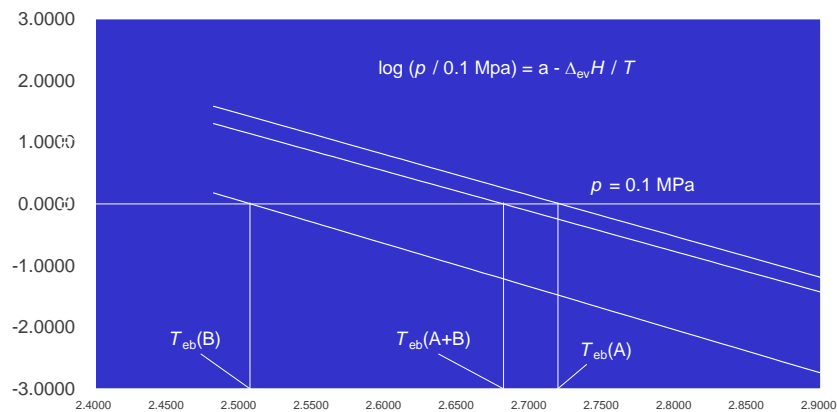
L'aeriforme all'uscita contiene anche il composto B, con

$$Y_B = p_B / p > 0$$

$$\begin{aligned}
 p(T) &= p(T_0) = p_A(T_0) = 0.1 \text{ MPa con } Y_B(T_0) = 0 \\
 p_B(T) &= [p(T) - p_A(T)] = [p_A(T_0) - p_A(T)] \\
 Y_B(T) &= \frac{p_B(T)}{p} = \frac{p_B(T)}{p_A(T_0)} = \exp \left[\frac{\Delta_{ev} H(A)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] > 0
 \end{aligned}$$

All'ingresso del distillatore $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $p = 0.1 \text{ MPa}$.

All'uscita del distillatore la fase aeriforme, arricchitasi del composto B, è più fredda, $T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$, ma $p = 0.1 \text{ MPa}$. Essa viene allontanata facilmente mediante condensazione in uno scomparto più freddo del distillatore.



Riferirsi alla condizione $X_i \rightarrow 1$ è il **criterio di Raoult** e si presta bene a definire il comportamento del componente prevalente del sistema. Questo modo di procedere definisce una correlazione tra criterio di scelta del potenziale chimico di riferimento μ_i^* e valore e significato di a_i ,

$$\mu_i^* = \lim_{X_i \rightarrow 1} \mu_i \quad \Longrightarrow \quad \lim_{X_i \rightarrow 1} a_i = X_i; \quad \lim_{X_i \rightarrow 1} \gamma_{ai} = 1$$

In molti casi il componente i -esimo è un “**soluto**”, cioè un composto con frazione molare molto bassa, disciolto in un “**solvente**” che ha frazione molare prossima a 1. Conviene riferirsi alla condizione di diluizione infinita, cioè scegliere il **criterio di Henry**,

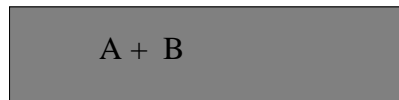
$$\mu_i^\circ = \lim_{X_i \rightarrow 0} \mu_i \quad \Longrightarrow \quad \lim_{X_i \rightarrow 0} a_i = X_i; \quad \lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_{ai} = 1$$

Proprietà di Miscela

Consideriamo un sistema costituito da due gas ideali, A e B, entrambi alla pressione p e temperatura T , posti all'interno di un recipiente e separati tra loro da un setto.



Se si elimina il setto separatore e il volume complessivo del recipiente non viene fatto variare, ha luogo un processo spontaneo di mescolamento.



La pressione totale resta invariata al valore p . Trattandosi di gas ideali, anche la temperatura non cambia.

Ciascun gas ha tuttavia visto modificare il volume a sua disposizione: pertanto ciascun gas dà un contributo alla pressione totale pari alla rispettiva pressione parziale:

$$p = p(A) + p(B)$$

La funzione di Gibbs del sistema passa da un valore iniziale, G_{in} , a un valore finale G_{fin} .

Pertanto il processo di miscela è accompagnato da una variazione della funzione di Gibbs $\Delta_{\text{mix}}G = G_{\text{fin}} - G_{\text{in}}$.

$$G_{in} = X_A \mu_A + X_B \mu_B =$$

$$= X_A [\mu_A^\ominus + RT \ln p] + X_B [\mu_B^\ominus + RT \ln p]$$

$$G_{fin} = X_A [\mu_A^\ominus + RT \ln p_A] + X_B [\mu_B^\ominus + RT \ln p_B]$$

$$\Delta_{mix} G = X_A RT \ln \frac{p_A}{p} + X_B RT \ln \frac{p_B}{p} =$$

$$= X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B$$

Generalizzando, $\Delta_{mix} G = RT \sum_i X_i \ln X_i$

$$\Delta_{mix} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial T} \right)_p = -R \sum_i X_i \ln X_i$$

$$\Delta_{mix} H = 0$$

$$\Delta_{mix} V = 0$$

Se la miscela non è ideale, poiché riguarda più gas reali, o più liquidi (miscibili), o più solidi (miscibili)

$$G_{in} = X_A \mu_A^* + X_B \mu_B^*$$

$$G_{fin} = X_A [\mu_A^* + RT \ln a_A] + X_B [\mu_B^* + RT \ln a_B]$$

$$\Delta_{mix} G = X_A RT \ln a_A + X_B RT \ln a_B$$

Generalizzando, $\Delta_{mix} G = RT \sum_i X_i \ln a_i$

$$\Delta_{mix} S = -R \sum_i X_i \ln a_i - RT \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)$$

$$\Delta_{mix} H = -RT \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right) \neq 0$$

$$\Delta_{mix} V \neq 0$$