

# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



### **Soluzioni ideali e soluzioni reali**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

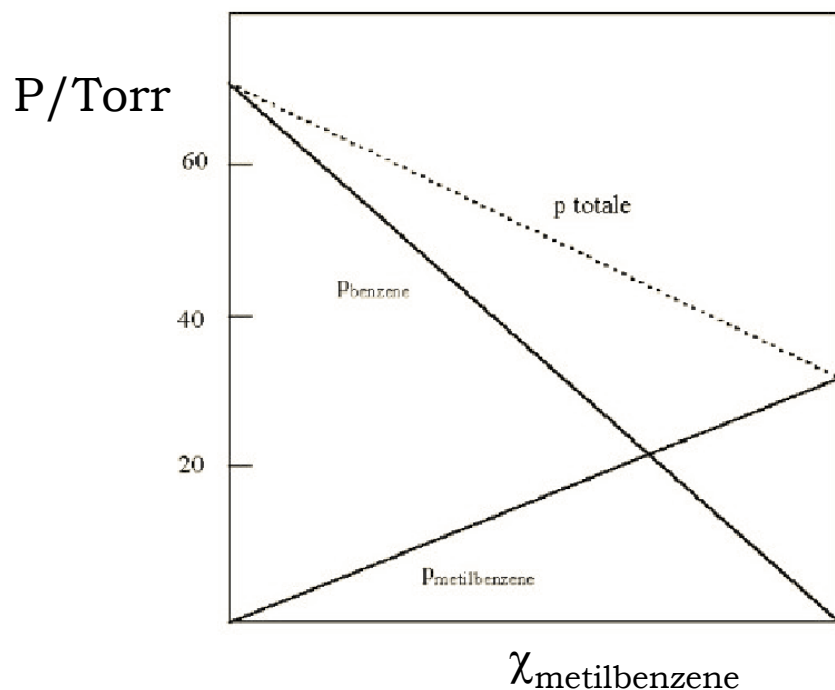
Tel. 0498275140

E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)



## Diagrammi di stato di soluzioni binarie

Il *diagramma di stato di una soluzione binaria*, in cui entrambi i componenti siano presenti in fase vapore, si presenta come un grafico che riporta in ascissa una variabile di composizione della soluzione, per esempio la frazione molare del componente 1, e in ordinata le tensioni di vapore dei componenti e la tensione di vapore totale, in ogni punto relativamente al vapore in equilibrio con la soluzione avente la composizione in ascissa.



Nelle **soluzioni ideali** (ad esempio benzene con metilbenzene)  
*la tensione di vapore di un componente*  
*è proporzionale alla sua frazione molare in soluzione.*

## Legge di Raoult

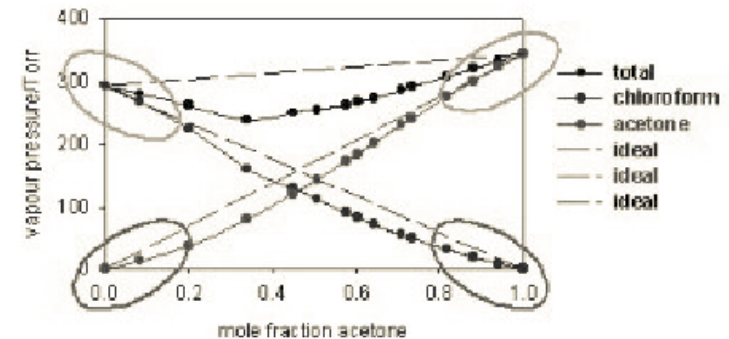
$$P_1 = P_1^* \chi_1$$

$$P_2 = P_2^* \chi_2$$

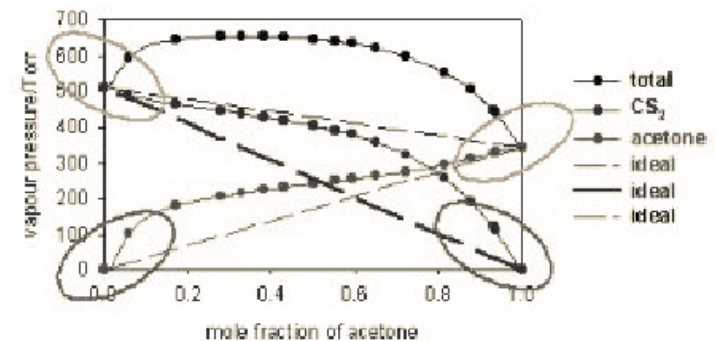
in cui l'asterisco indica le  
 tensioni di vapore dei  
 componenti puri.

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* \chi_1 + P_2^* \chi_2 =$$

$$P_1^* (1 - \chi_2) + P_2^* \chi_2 = P_1^* + \chi_2 (P_2^* - P_1^*)$$



(a)



(b)

## Deviazioni dall'idealità

Quando  $\chi_i$  tende a 1 la curva della tensione di vapore del componente i-esimo diventa tangente alla retta di Raoult.

$$\begin{aligned} P_i &= P_i^* \chi_i \\ \chi_i &\rightarrow 1 \end{aligned}$$

Quando  $\chi_i$  tende a 0 vale ancora una relazione lineare nota come legge di Henry

$$\begin{aligned} P_i &= K_i \chi_i \\ \chi_i &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \chi_i$$

Potenziale chimico del componente i-esimo  
L'asterisco si riferisce al potenziale standard.

In una soluzione ideale, per il componente i-esimo in equilibrio con il suo vapore:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^{vap}$$

$$\mu_i^* + RT \ln \chi_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

$$P_i = K_i \chi_i$$

$$K_i = P^\circ \exp\left[\frac{(\mu_i^* - \mu_i^\circ)}{RT}\right]$$

**$K_i$  non dipende dalla composizione!**

- Se la validità del comportamento ideale è presente anche per  $\chi_i \rightarrow 1$  allora  $K_i$  diviene la tensione di vapore del componente puro, e quindi si ritrova la legge di Raoult, altrimenti si trova la legge di Henry.
- Una soluzione i cui componenti sono descritti dalle relazione date per il potenziale chimico e la cui fase vapore sia una miscela gassosa perfetta, si comporta come una soluzione ideale diluita nelle regioni in cui uno dei componenti prevale, mentre gli altri sono presenti a diluizione estrema.
- Soluzioni ideali diluite: un componente segue la legge di Raoult, gli altri la legge di Henry
- Soluzioni perfette: soluzioni ideali a tutte le concentrazioni
- *Le miscele gassose ideali sono soluzioni perfette.*

# Deviazioni dall'idealità

Se la fase vapore non è descrivibile come gas perfetto, la pressione deve essere sostituita dalla fugacità nelle leggi di Raoult e Henry, rimanendo la soluzione 'ideale'.

$$f_i = K_i \chi_i$$
$$\chi_i \rightarrow 0$$

$$f_i = f_i^* \chi_i$$
$$\chi_i \rightarrow 1$$

# Soluzioni reali (1)

Le leggi di Raoult ed Henry **non valgono** per le soluzioni reali.

Il potenziale chimico dei componenti di una soluzione reale dipende da una nuova grandezza, detta **attività**

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i \chi_i$$
$$\lim_{\chi_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

Per una soluzione in cui tutti i componenti sono liquidi allo stato puro, alla stessa T e P della soluzione, Per  $\chi_i \rightarrow 1$  il coefficiente di attività tende a 1 per definizione e quindi il termine logaritmico tende a 0.  $\mu_i^*$  è pertanto il potenziale chimico del componente puro alla T e P fissate, che corrisponde allo stato standard o di riferimento rispetto al quale il potenziale chimico del componente in soluzione viene misurato.



## Soluzioni reali (2)

Per distinguere fra solvente (componente in eccesso) e soluti si adottano spesso due convenzioni diverse:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i \chi_i$$

$$\lim_{\chi_0 \rightarrow 1} \gamma_0 = 1 \quad \text{solvente}$$

$$\lim_{\chi_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad \text{soluti}$$

Situazione  
irrealizzabile

## Soluzioni reali (3)

Quando si considerano soluti solidi o gassosi in solventi liquidi la concentrazione del solvente di solito è espressa in frazione molare, mentre per i soluti si può usare la molalità.

$$\mu_0 = \mu_0^* + RT \ln \gamma_0 \chi_0$$

$$\lim_{\chi_0 \rightarrow 1} \gamma_0 = 1 \quad \text{solvente}$$

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln \gamma_i^\bullet m_i$$

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i^\bullet = 1 \quad \text{soluti}$$

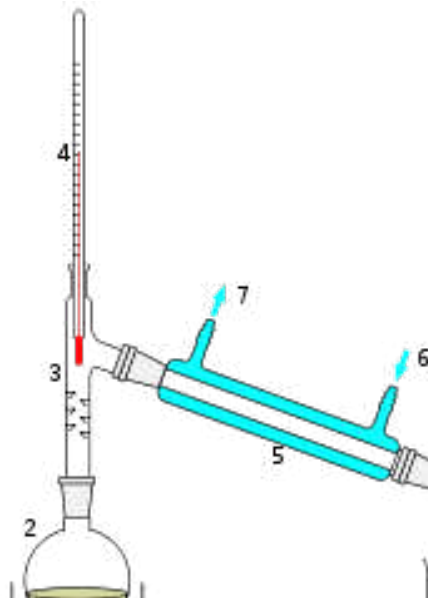
# Diagrammi P/T-composizione

**Un sistema bifasico bicomponente ha varianza due.**

- E' possibile ottenere una relazione tra  $T$ ,  $P$  e  $\chi_1$
- E' possibile razionalizzare il comportamento dei sistemi bifasici bicomponenti mediante **diagrammi P - composizione e T - composizione.**

# La distillazione

Il processo di **distillazione** si basa sull'idea che il componente più volatile di una soluzione è presente in proporzioni maggiori nel vapore che nella soluzione. Condensando il vapore sottratto al sistema si ottiene dunque una soluzione a diversa composizione, che è via via, ripetendo la procedura, più ricca nel componente più volatile.

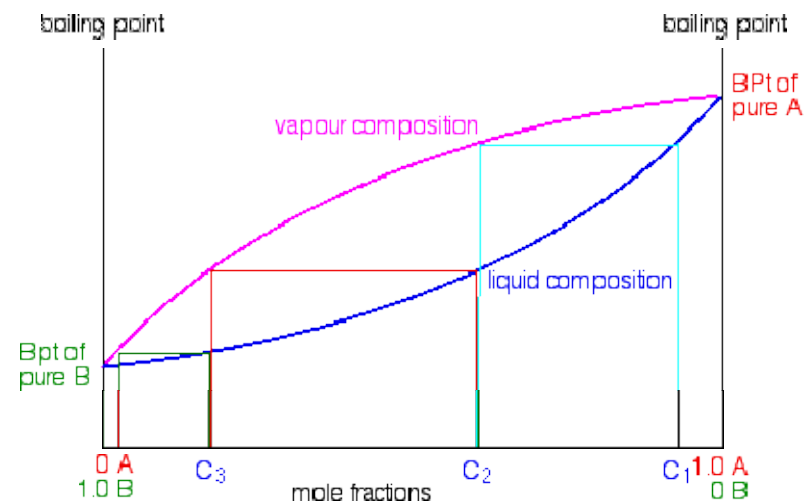


- 1: Riscaldatore
- 2: Soluzione
- 3: Colonna
- 4: Termometro
- 5: Condensatore
- 6: e 7: Ingresso e uscita refrigerante
- 8: Frazione distillata
- 14: e 16: Bagni termostatici

Per l'interpretazione della distillazione si possono impiegare i diagrammi *T-composizione*, a pressione costante (di solito 1 atm).

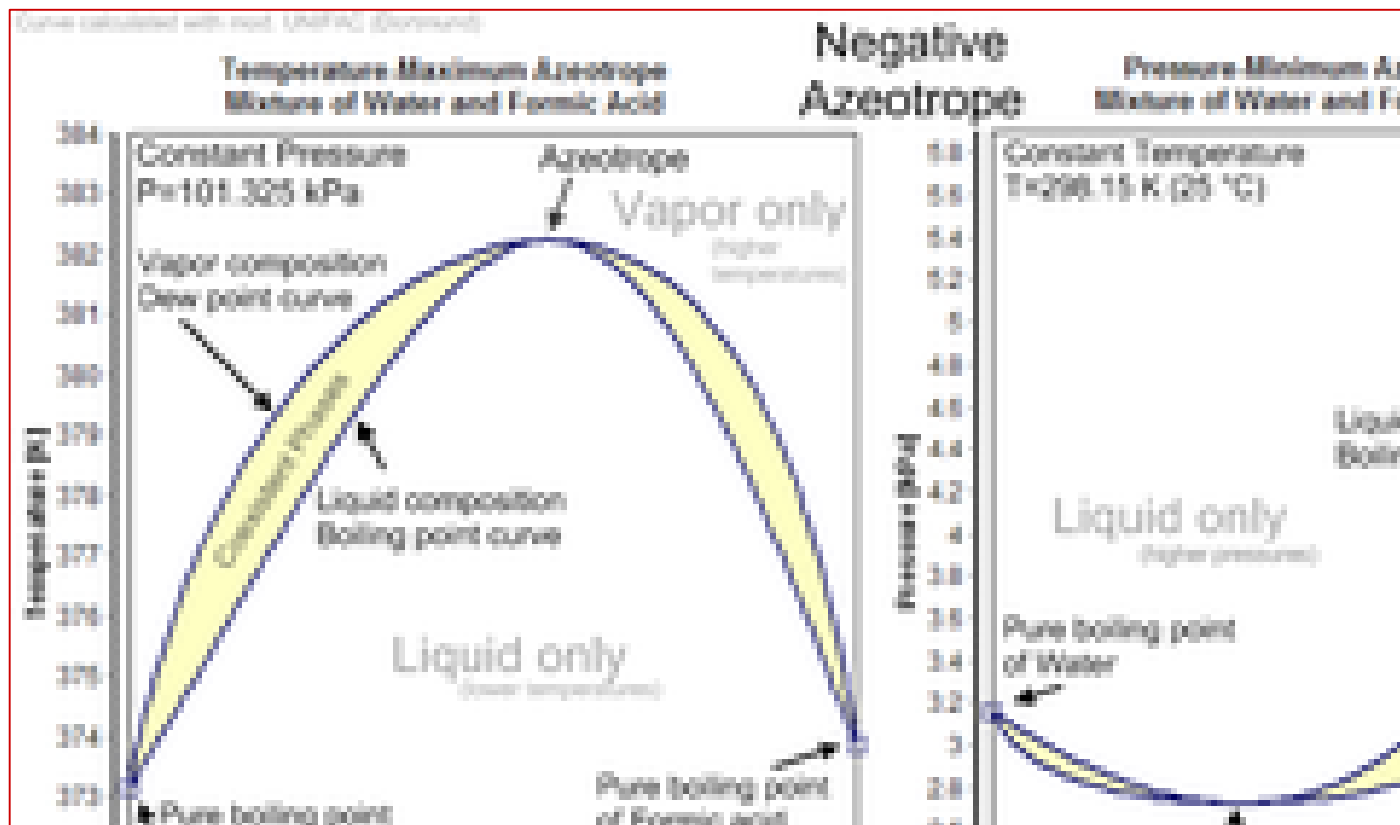
La zona del liquido è sotto la curva inferiore, che indica la temperatura di ebollizione

La curva superiore indica la composizione di un vapore in equilibrio con un liquido ad una data temperatura

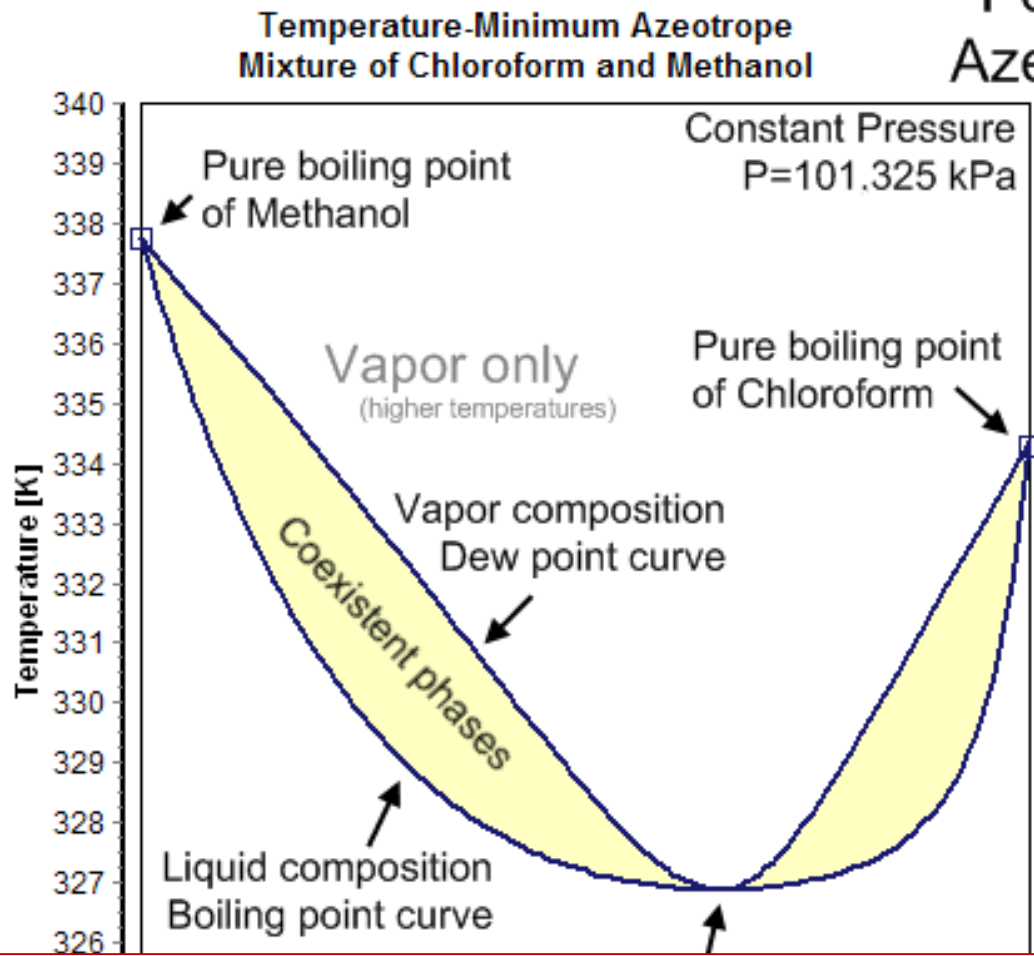


# Azeotropi

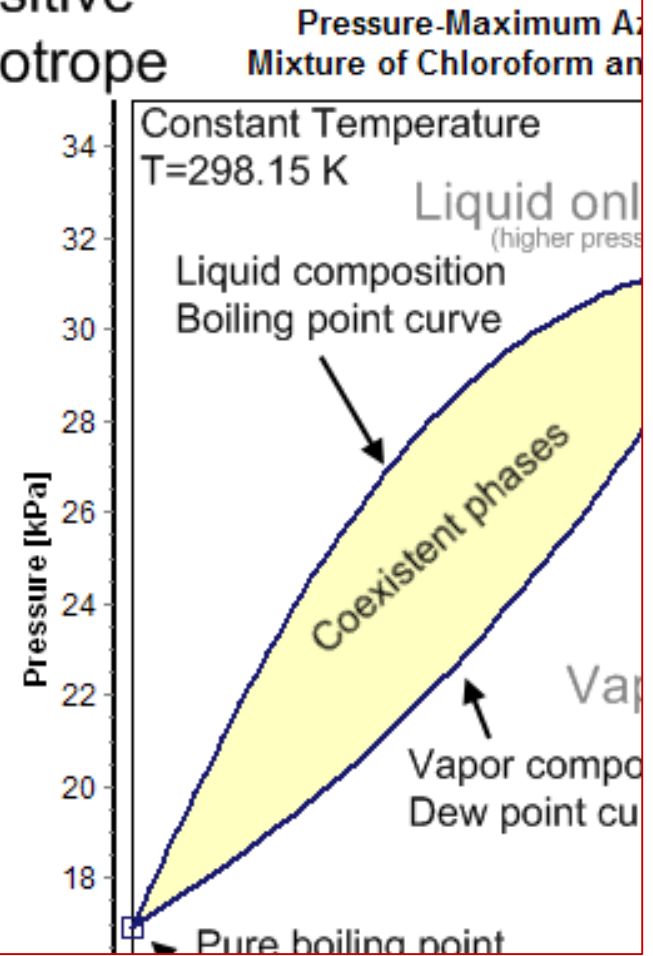
Un azeotropo è una miscela di due o più liquidi la cui composizione non può essere variata per distillazione.



Curves calculated by mod. UNIFAC (Dortmund)



## Positive Azeotrope



# Volumi parziali molari

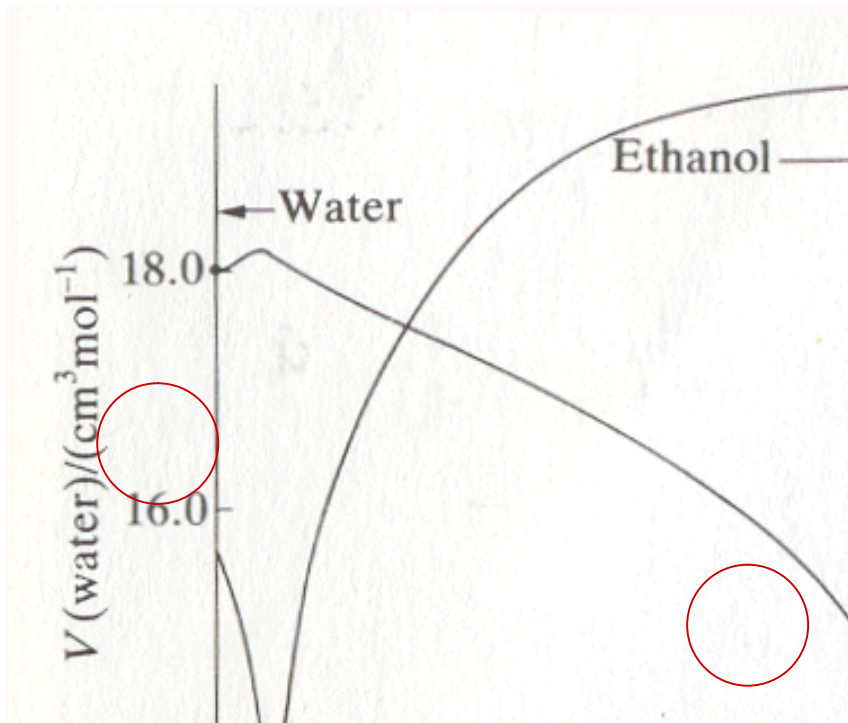
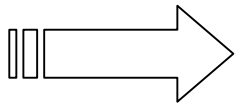
$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

Non è il volume molare!





Un barman corrotto cerca di preparare 100 cm<sup>3</sup> di un cocktail mescolando 30 cm<sup>3</sup> di etanolo con 70 cm<sup>3</sup> di acqua a 25°C. Che volumi avrebbe dovuto mescolare per ottenere una miscela della stessa forza, ma del volume richiesto? Le densità di acqua ed etanolo sono 0.997 g cm<sup>-3</sup> e 0.789 g cm<sup>-3</sup>. PM<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=18 e PM<sub>EtOH</sub>=46



Volumi di acqua ed etanolo in soluzioni infinitamente diluite

$$V = V_{H_2O} n_{H_2O} + V_{EtOH} n_{EtOH}$$

$V_i$  sono i volumi parziali molari:

$$V_{H_2O} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{H_2O}} \right)_{P, T, n_{EtOH}}$$

$$V_{EtOH} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{EtOH}} \right)_{P, T, n_{H_2O}}$$

$$n_{H_2O} = \frac{0.997 \times 70}{18} = 3.87 \text{ mol}$$

$$n_{EtOH} = \frac{0.789 \times 30}{46} = 0.514 \text{ mol}$$

$$\chi_{EtOH} = \frac{0.514}{0.514 + 3.87} = 0.117$$

Dal grafico si ricava che  $V_{H_2O} = 18 \text{ cm}^3$  e  $V_{EtOH} = 53.6 \text{ cm}^3$ . Perciò:

$$V = 3.87 \times 18 + 0.514 \times 53.6 = 97.3 \text{ cm}^3$$

Si può allora calcolare un fattore per scalare in proporzione tutte le quantità:  $100/97.3 = 1.028$ .

I volumi da mescolare sono dunque:  $72 \text{ cm}^3$  di acqua e  $30.8 \text{ cm}^3$  di etanolo.

## Le funzioni di mescolamento per miscele di gas perfetti

Consideriamo una miscela di due gas A e B.

$$\Delta G_{mix} = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) < 0$$

I gas perfetti si mescolano sempre spontaneamente in tutte le proporzioni!

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= -\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} \\ &= -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) < 0 \end{aligned}$$

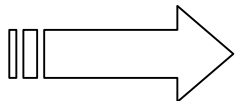
$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

$$\Delta U_{mix} = 0$$



Calcolare la composizione di una miscela per la quale  $\Delta S_{mix}$  è massima e calcolare il massimo valore di tale funzione.



Consideriamo due gas perfetti A e B.

$$\begin{aligned}\Delta S_{mix} &= -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) = \\ &= -nR(\chi_A \ln \chi_A + (1 - \chi_A) \ln(1 - \chi_A))\end{aligned}$$

Il massimo di questa funzione si individua annullando la sua derivata prima rispetto a  $\chi_A$ .

$$\frac{d\Delta S_{mix}}{d\chi_A} = -nR \ln \frac{\chi_A}{1 - \chi_A} = 0$$

La soluzione è:

$$\frac{\chi_A}{1 - \chi_A} = 1 \quad \chi_A \neq 1$$

$$\chi_A = 0.5$$

$$\begin{aligned}\text{Da cui: } \Delta S_{mix} &= -nR(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = \\ &= -nR \ln 0.5 = nR \ln 2\end{aligned}$$

## Le funzioni di mescolamento per miscele di liquidi ideali e reali

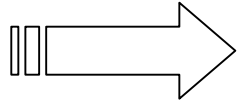
Qual è la definizione delle funzioni di mescolamento per una miscela ideale di liquidi? La stessa dei gas perfetti!

Ma va ricordato che nei gas perfetti non c'è interazione tra le particelle, mentre nelle miscele liquide ideali le interazioni medie tra i diversi componenti sono uguali a quelle tra i componenti uguali.

Nelle soluzioni reali può accadere che  $\Delta G_{\text{mix}} > 0$  (*liquidi immiscibili*) o che tale disuguaglianza sia valida solo in intervalli di composizione (*liquidi parzialmente miscibili*). La differenza fra le funzioni di mescolamento reali e ideali è detta **eccesso**.



Calcolare  $\Delta G_{mix}$  e  $\Delta S_{mix}$  quando 500 g di esano sono mescolati con 500 g di eptano a 298 K.  $PM_{esano} = 86.17$ ,  $PM_{eptano} = 100.20$ .



$$\Delta G_{mix} = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$$n_{esano} = \frac{500}{86.17} = 5.802 \text{ mol} \quad n_{eptano} = \frac{500}{100.20} = 4.990 \text{ mol}$$

$$n_{tot} = 10.792 \text{ mol}$$

$$\chi_{esano} = \frac{5.802}{10.792} = 0.538 \quad \chi_{eptano} = \frac{4.990}{10.792} = 0.462$$

$$\Delta G_{mix} = 10.792 \times 8.314 \times 298 (0.538 \ln 0.538 + 0.462 \ln 0.462) = -18.5 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{mix} = \frac{18.46}{298} = 61.9 \text{ J K}^{-1}$$