

Chimica

Modulo 10

prof. Angelo Agostino



**UNIVERSITÀ
DI TORINO**



UNIVERSITÀ
DI TORINO

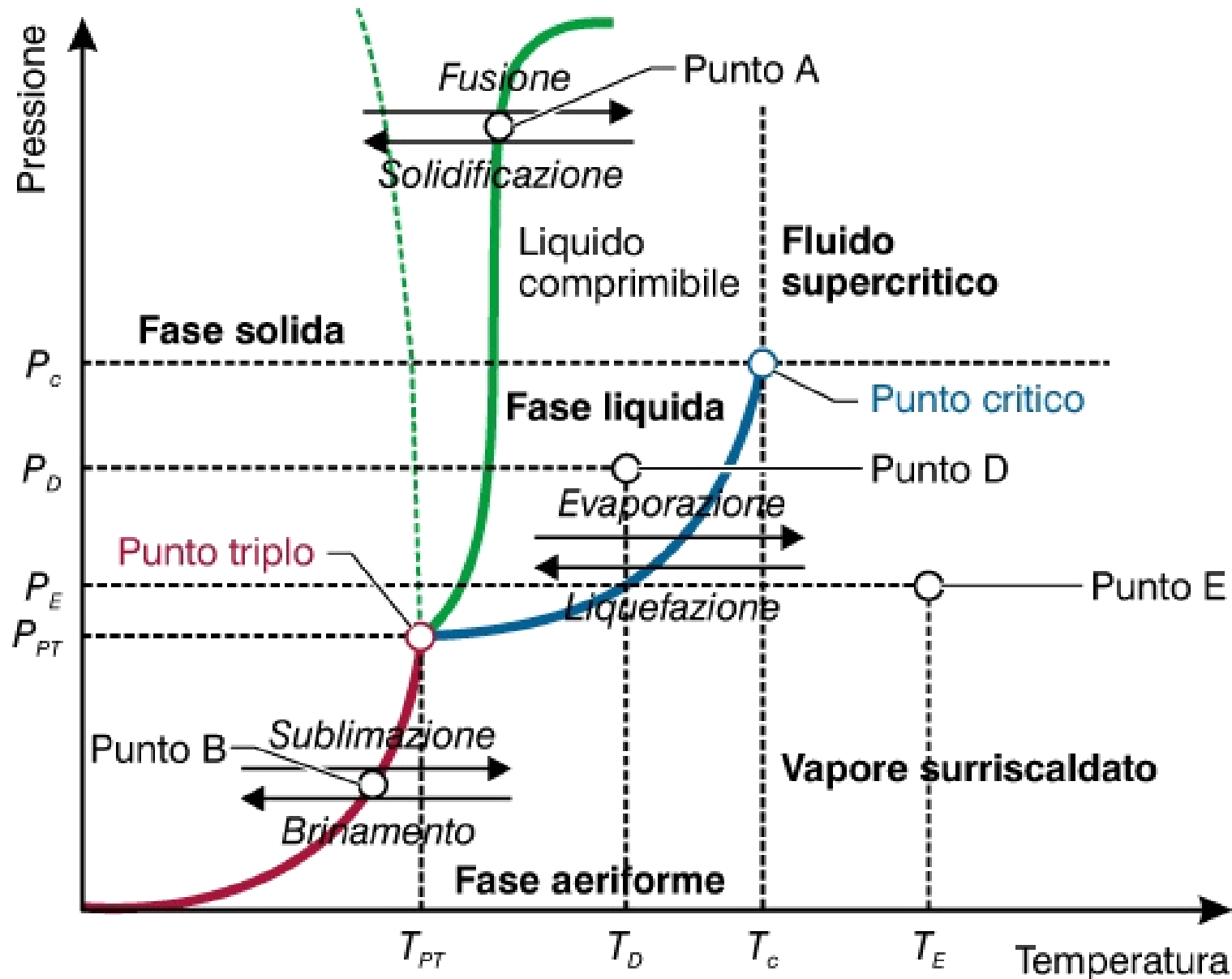
Diagrammi di Fase & Proprietà Colligative



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

sistemi omogenei



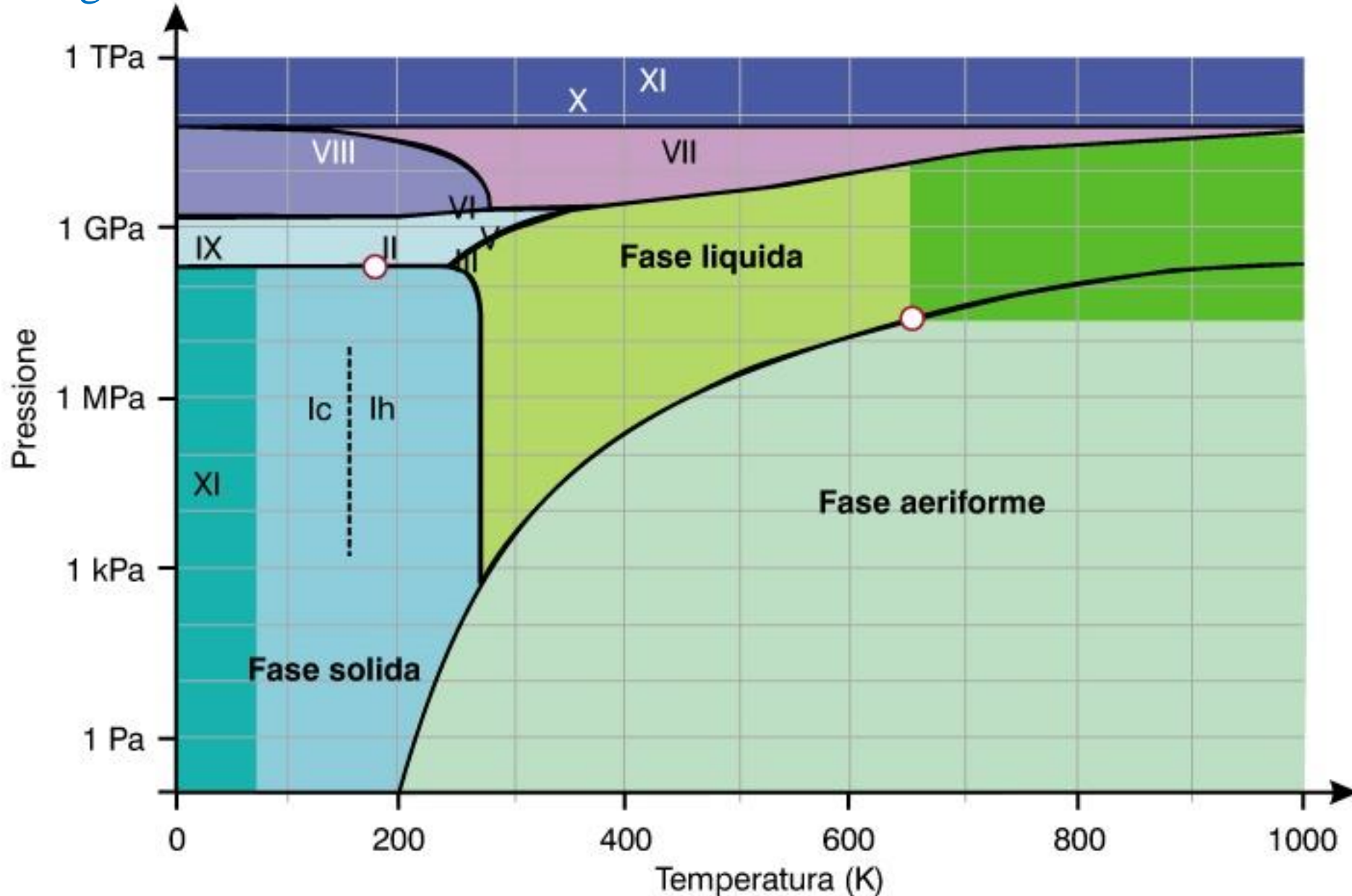
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

sistemi omogenei



UNIVERSITÀ
DI TORINO

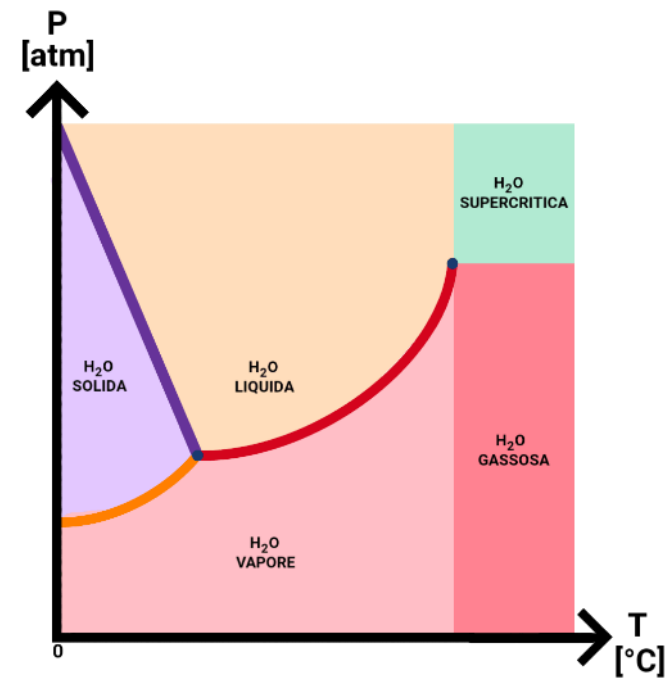
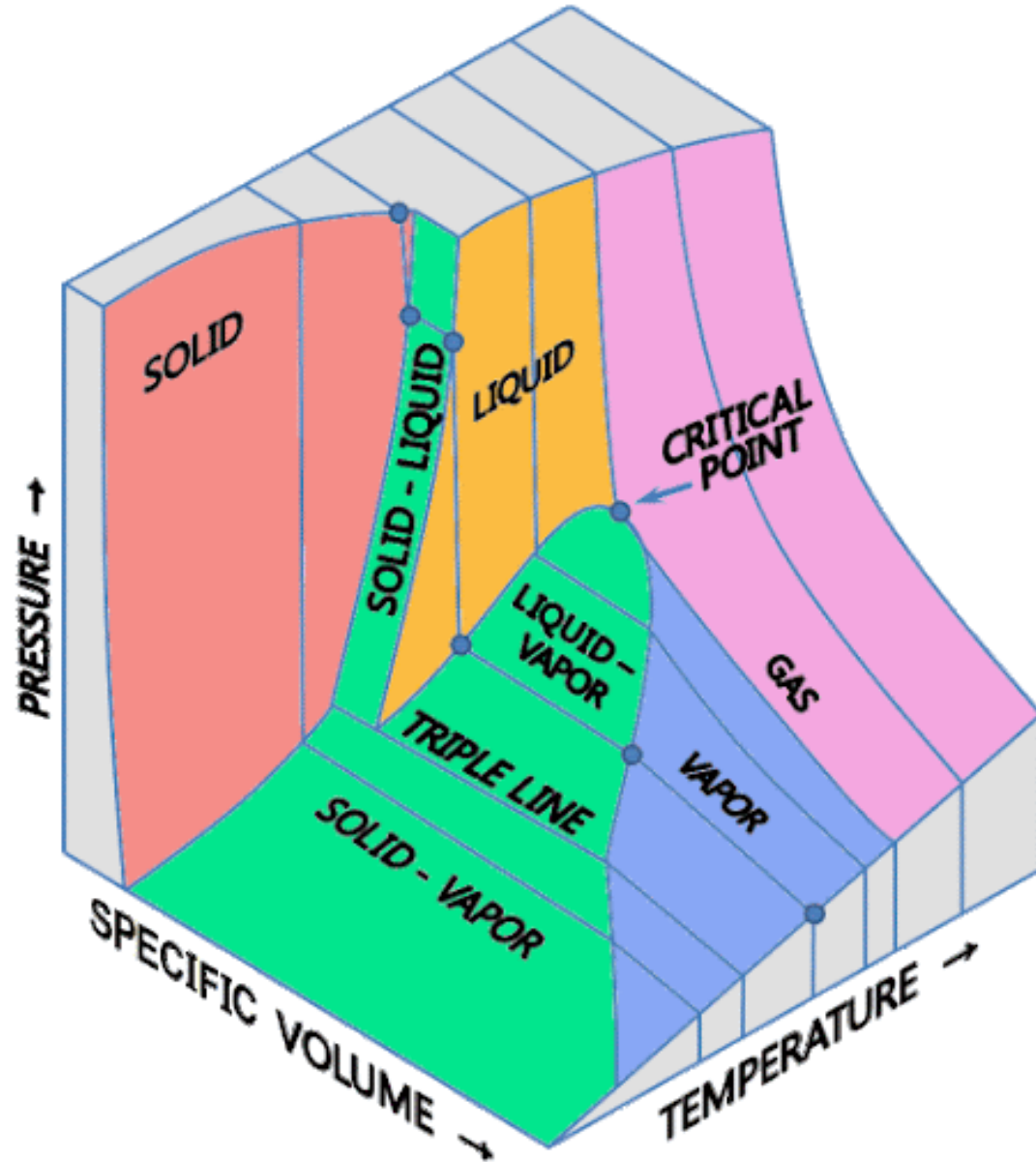
H_2O



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

sistemi omogenei



UNIVERSITÀ
DI TORINO
Diagramma di fase

H₂O

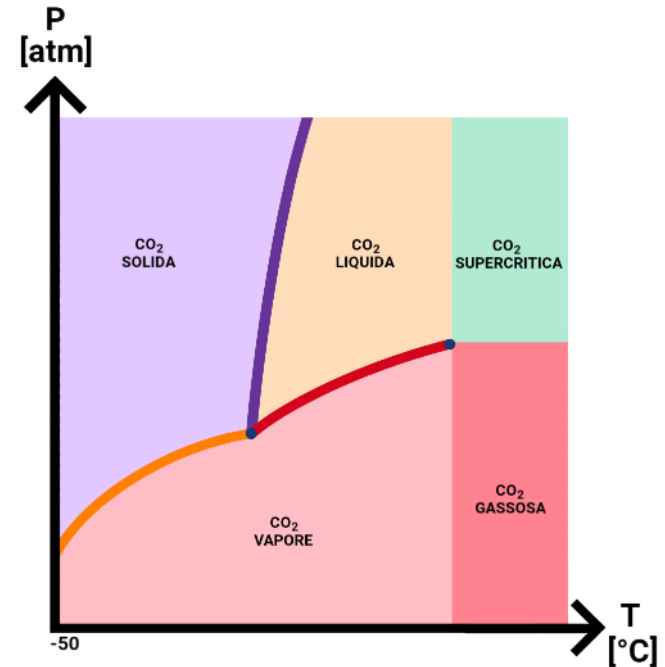


Diagramma di fase

CO₂



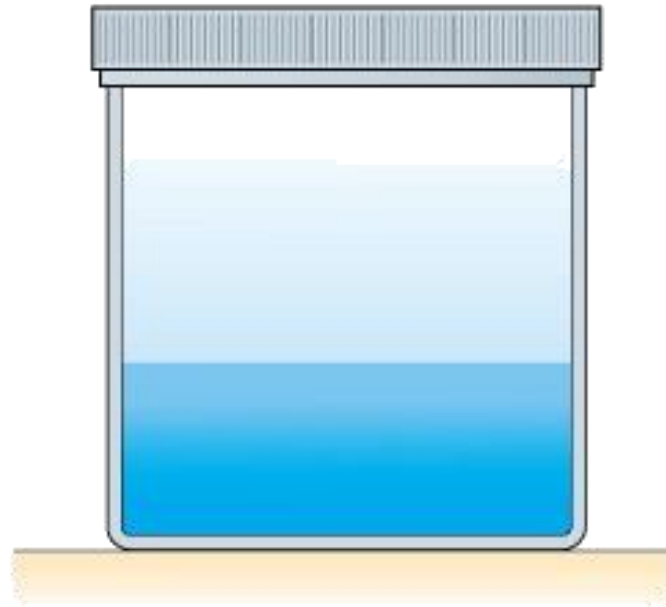
Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

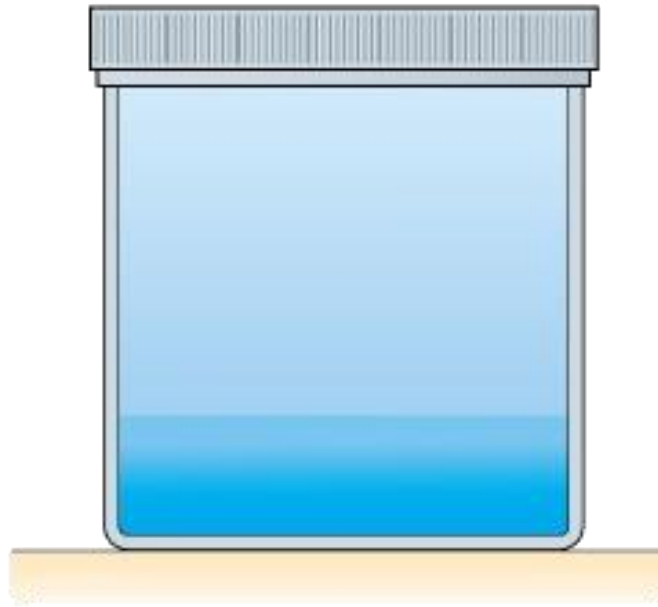
sistemi supercritici



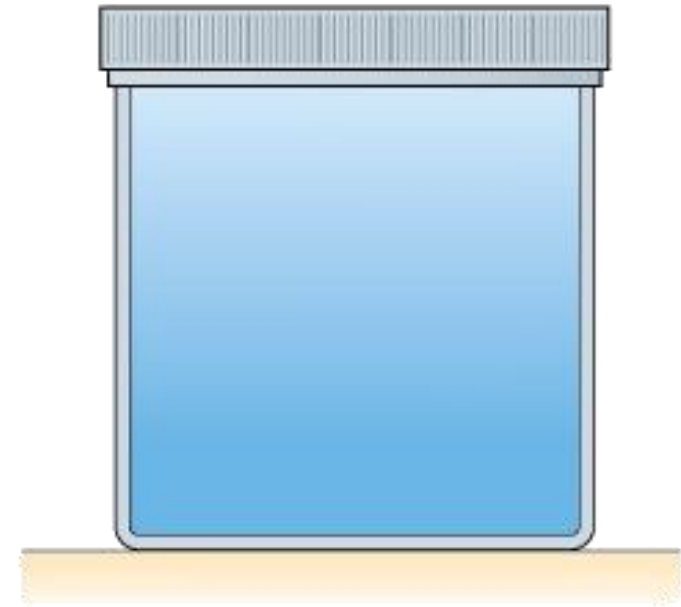
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Equilibrio



Riscaldamento



Temperatura critica



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

potenziale chimico


È la variazione dell'energia libera di Gibbs all'aggiunta di una mole di sostanza i , a temperatura e pressione costanti, tenendo fissate tutte le altre.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} = \sum \nu_j \Delta G_f^{\circ}(\text{prodotti}) - \sum \nu_i \Delta G_f^{\circ}(\text{reagenti})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$


$$G(P) = G^{\circ} + nRT \ln \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)$$



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

potenziale chimico



UNIVERSITÀ
DI TORINO



$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

$dn_A = -dn$ (perché A diminuisce)
 $dn_B = +dn$ (perché B aumenta)

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = \mu_A(-dn) + \mu_B(dn)$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) dn$$



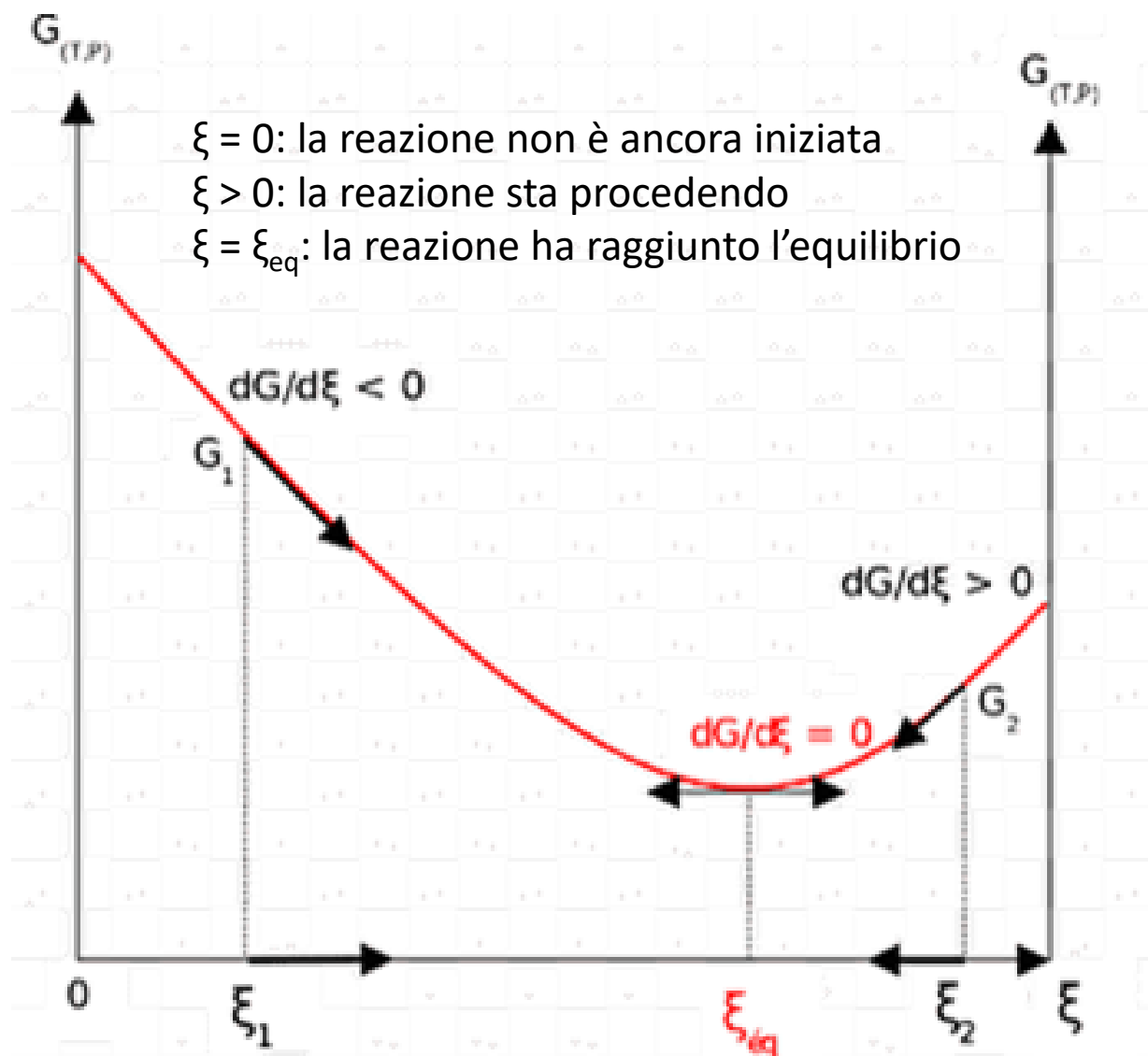
Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

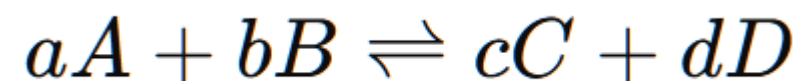
grado di avanzamento della reazione (ξ)



UNIVERSITÀ
DI TORINO



$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$



$$n_A = n_A^0 - a\xi$$

$$n_B = n_B^0 - b\xi$$

$$n_C = n_C^0 + c\xi$$

$$n_D = n_D^0 + d\xi$$



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

grado di avanzamento della reazione (ξ)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

$$dG = 0 \quad \text{e quindi} \quad \mu_A = \mu_B \quad \text{equilibrio}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$$

$$\mu_B = \mu_A \Rightarrow \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$

equilibrio

$$\mu_B = \mu_A \Rightarrow \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

costante di equilibrio K_p

$$\ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$K_p = \frac{P_B}{P_A} = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

equazione di Clausius-Clapeyron

L'equazione di Clausius-Clapeyron descrive come cambia la pressione di vapore al variare della temperatura, assumendo che:

- Il gas si comporti da gas perfetto
- Il volume del liquido sia trascurabile
- L'entalpia di vaporizzazione sia costante nel range considerato

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L'equazione fornisce la pendenza della curva di equilibrio fase-fase nei diagrammi P vs T.



**UNIVERSITÀ
DI TORINO**



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

equazione di Clausius-Clapeyron



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$dG = V dP - S dT$$

Legge fondamentale di equilibrio di fase

$$dG_{\text{liquido}} = dG_{\text{vapore}}$$

equilibrio liquido–vapore



$$V_{\text{liquido}} dP - S_{\text{liquido}} dT = V_{\text{vapore}} dP - S_{\text{vapore}} dT$$



$$(V_{\text{vapore}} - V_{\text{liquido}}) dP = (S_{\text{vapore}} - S_{\text{liquido}}) dT$$



$$\Delta V dP = \Delta S dT$$



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

equazione di Clausius-Clapeyron



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$$



$$\Delta V dP = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} dT$$

$$\Delta V \approx V_{\text{vapore}}$$
$$V_{\text{vapore}} = \frac{RT}{P}$$

Il vapore si comporta da gas perfetto



$$\frac{RT}{P} dP = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} dT$$



$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

integrazione tra due stati

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

equazione di Clausius-Clapeyron

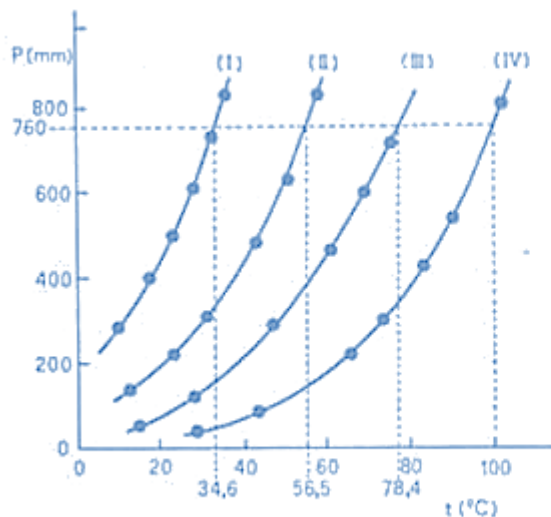


UNIVERSITÀ
DI TORINO

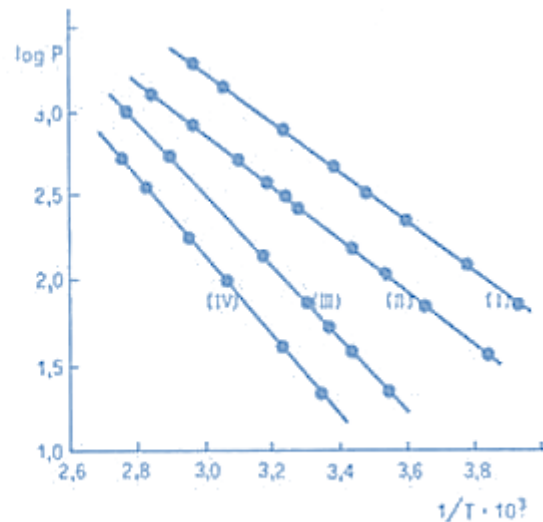
$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int \frac{dP}{P} = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\int \frac{dT}{T^2} = - \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



a)



b)

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Angelo Agostino

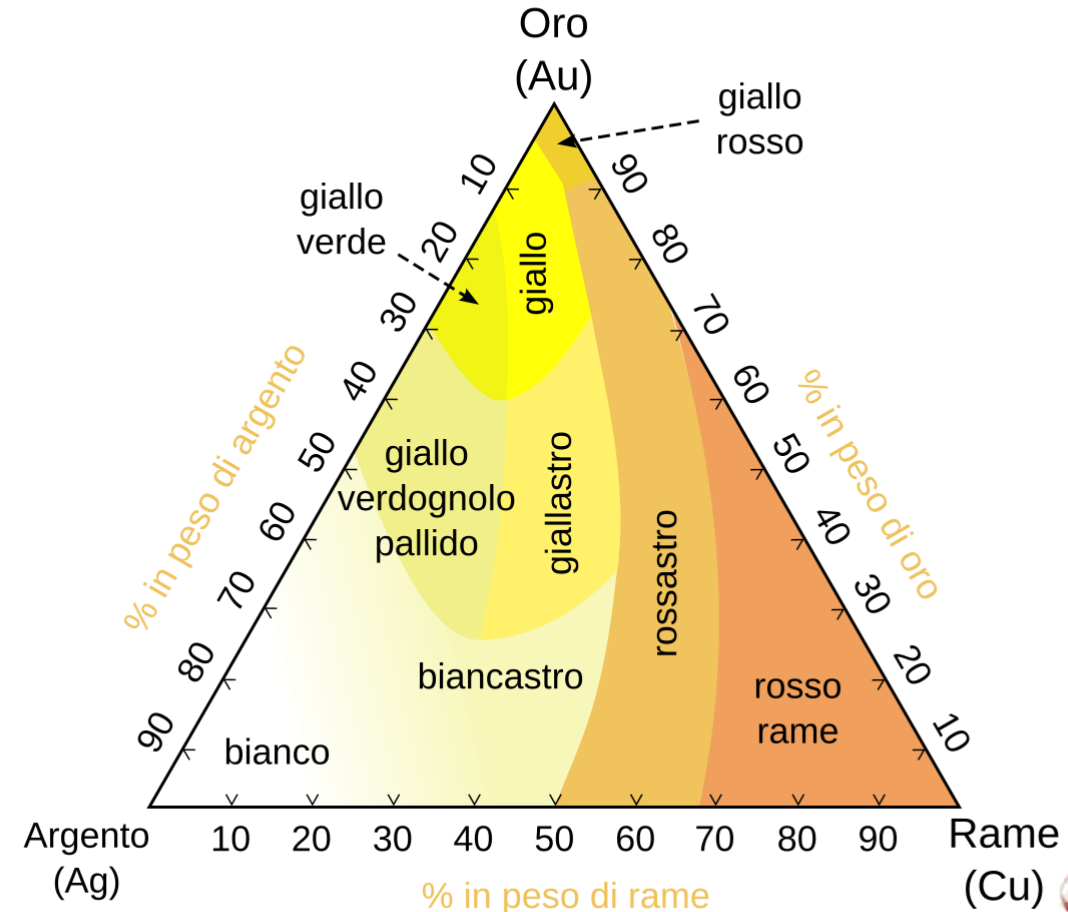
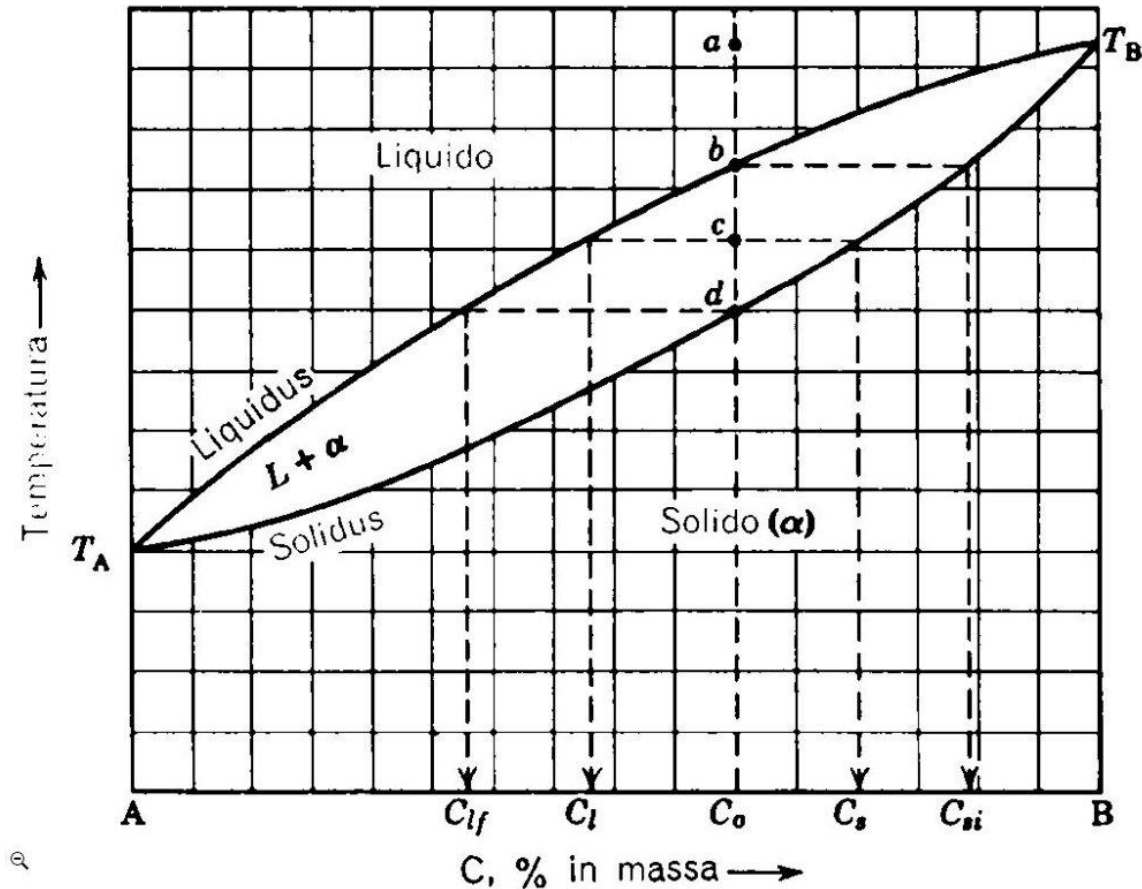
Diagrammi di Fase

diagrammi binari o ternari

Un diagramma di fase binario o ternario è un tipo di rappresentazione grafica che mostra quali fasi (solido, liquido, gas o miscela di più fasi) sono stabili in funzione di composizione e temperatura (o anche pressione).



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

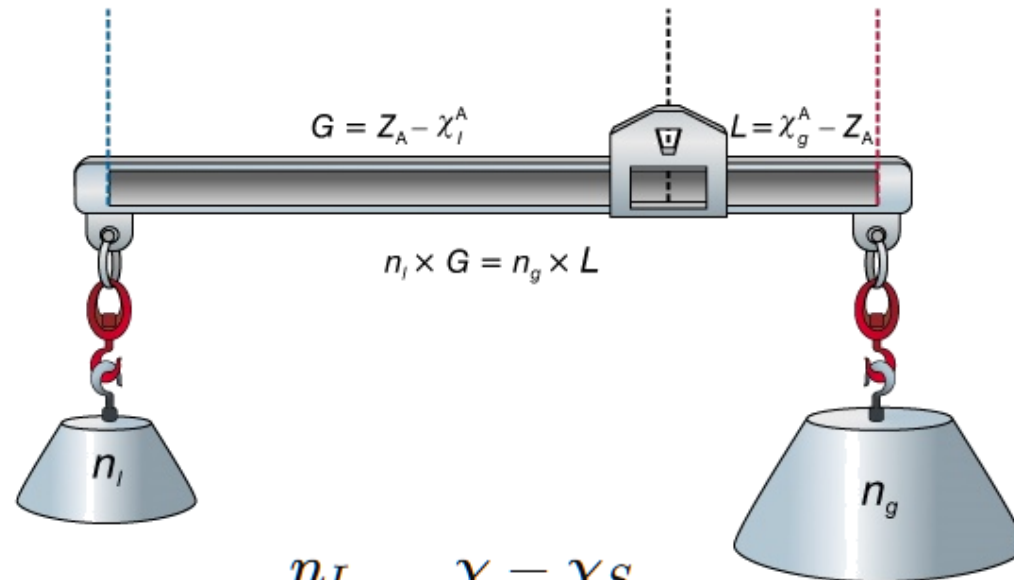
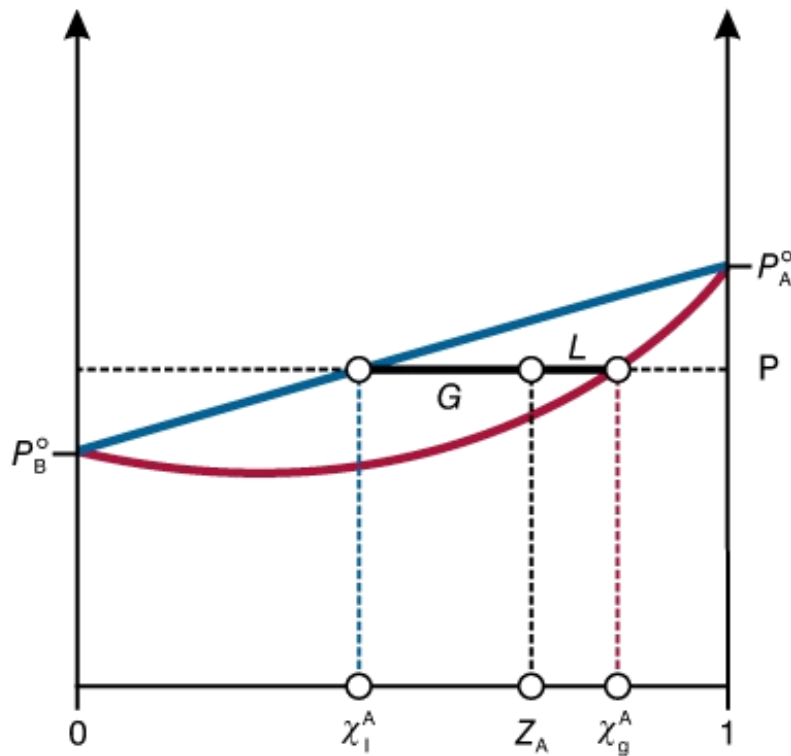
Diagrammi di Fase

regola della leva

La regola della leva (o regola della ripartizione a leva) è un metodo grafico e algebrico usato nei diagrammi di fase per determinare le quantità relative delle fasi coesistenti (tipicamente liquido e vapore, o due solidi) in una miscela binaria a una data temperatura.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



$$\frac{n_L}{n_S} = \frac{\chi - \chi_S}{\chi_L - \chi}$$

$$\frac{n_L}{n_L + n_S} = \frac{\chi - \chi_S}{\chi_L - \chi_S} \quad \frac{n_S}{n_L + n_S} = \frac{\chi_L - \chi}{\chi_L - \chi_S}$$



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

azeotropo

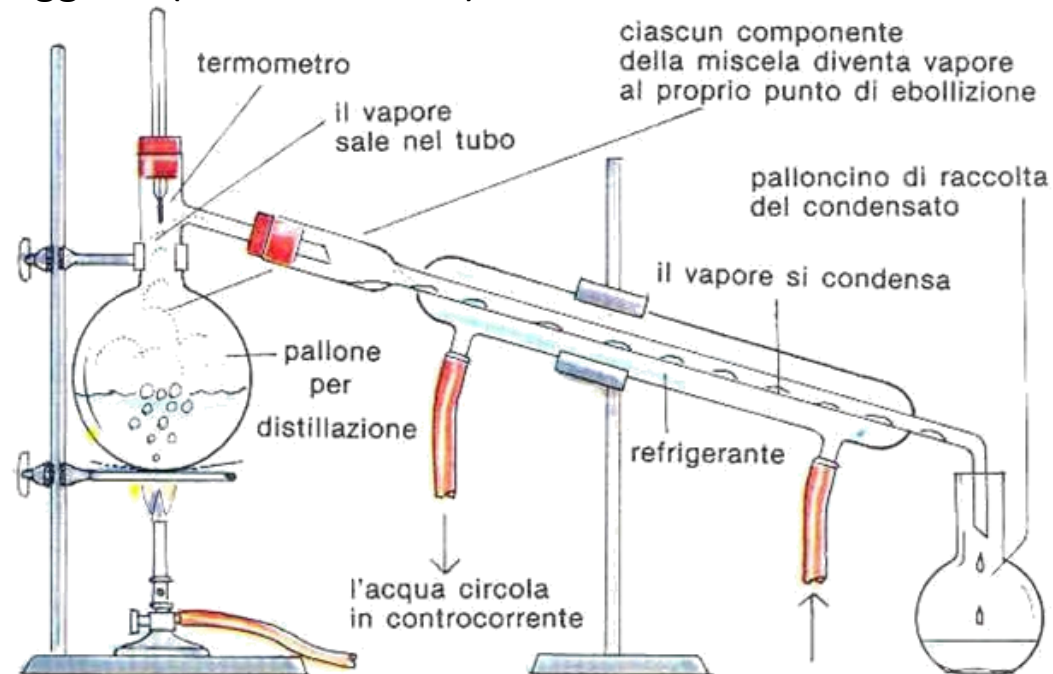
Un azeotropo è una miscela liquida che bolle a temperatura costante come se fosse un componente puro, mantenendo composizione costante in fase liquida e vapore.

In un diagramma T vs χ , è un punto in cui le due curve si toccano.
Si distinguono due tipi di azeotropo

Azeotropo positivo: temperatura di ebollizione minore di entrambi i componenti (es. etanolo/acqua).

Azeotropo negativo: temperatura di ebollizione maggiore (meno comune).

Gli azeotropi non possono essere separati per semplice distillazione.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



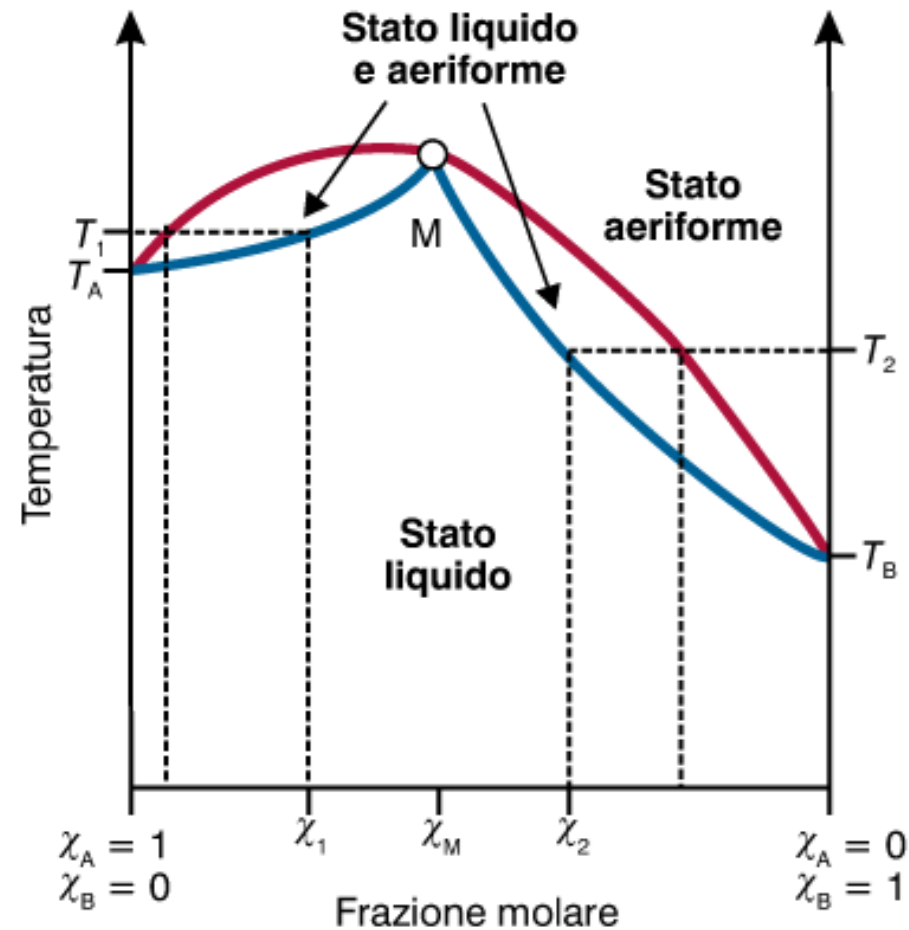
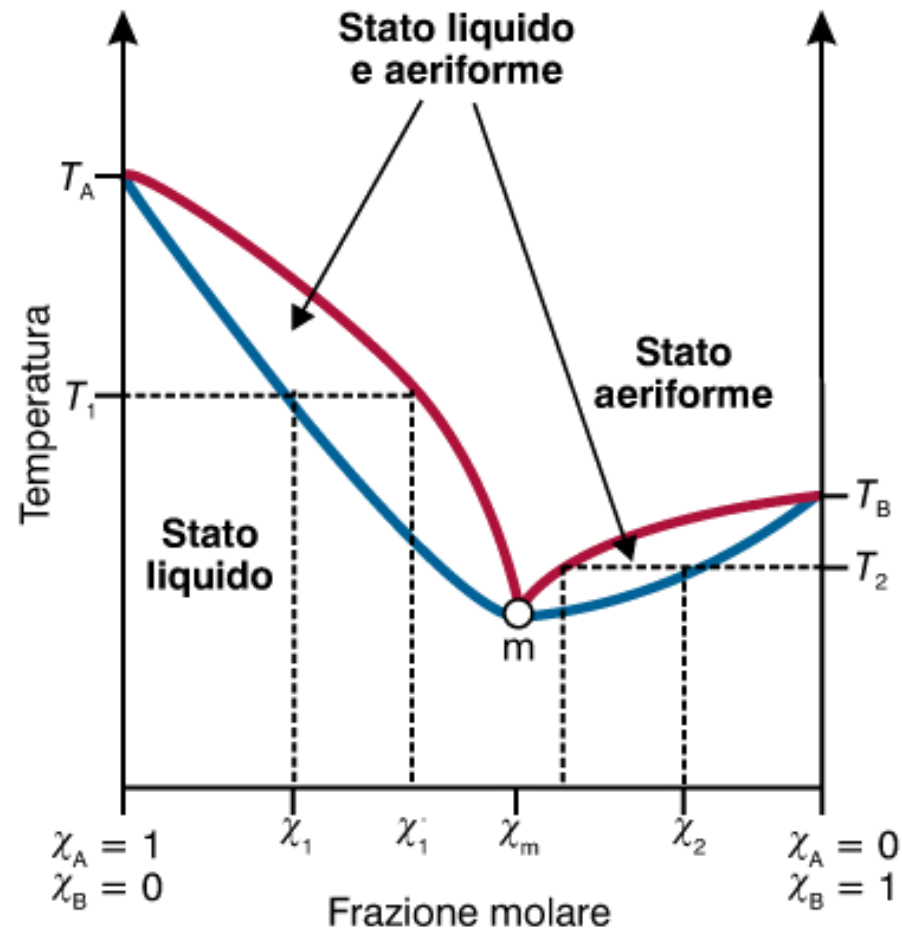
Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

azeotropo

$$\Delta H_{sol} > 0$$

$$\Delta H_{sol} < 0$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

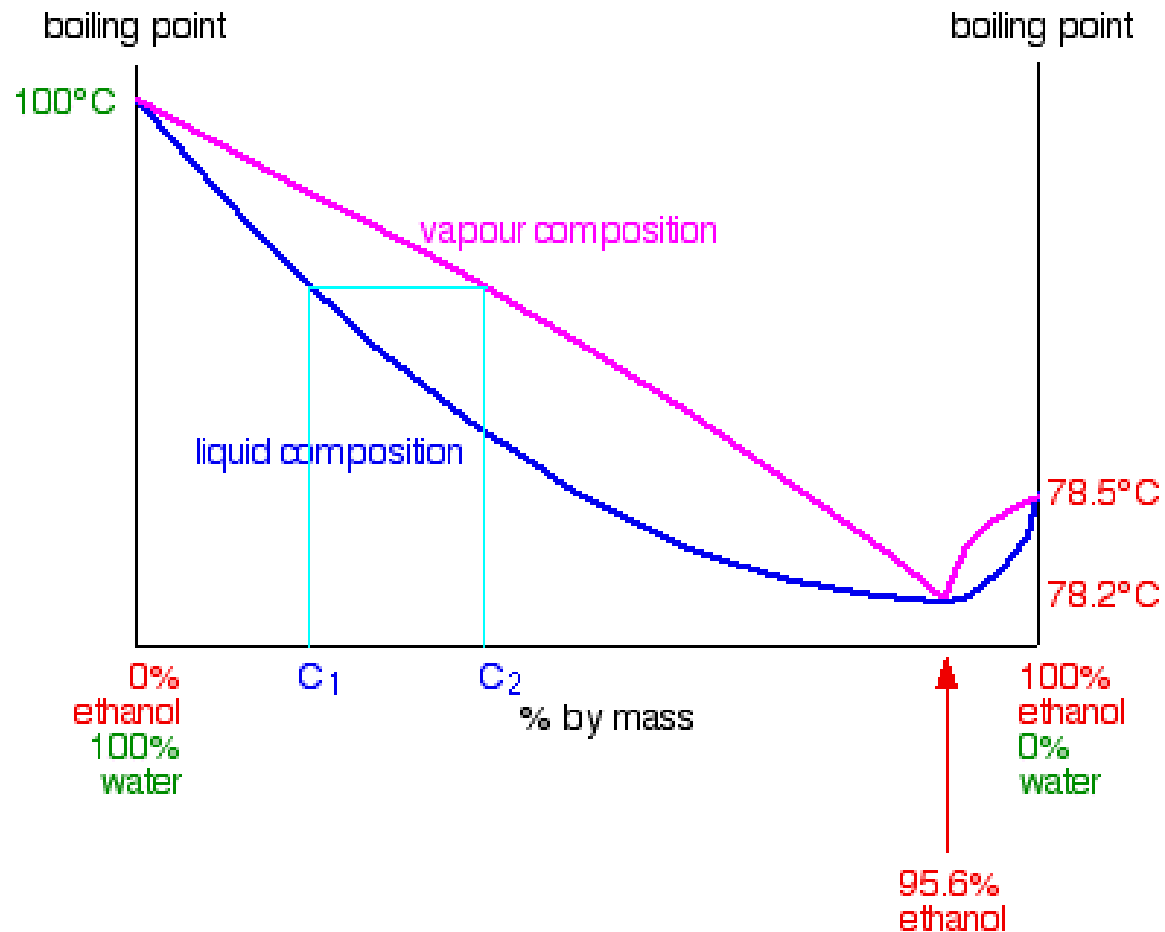
Diagrammi di Fase

azeotropo

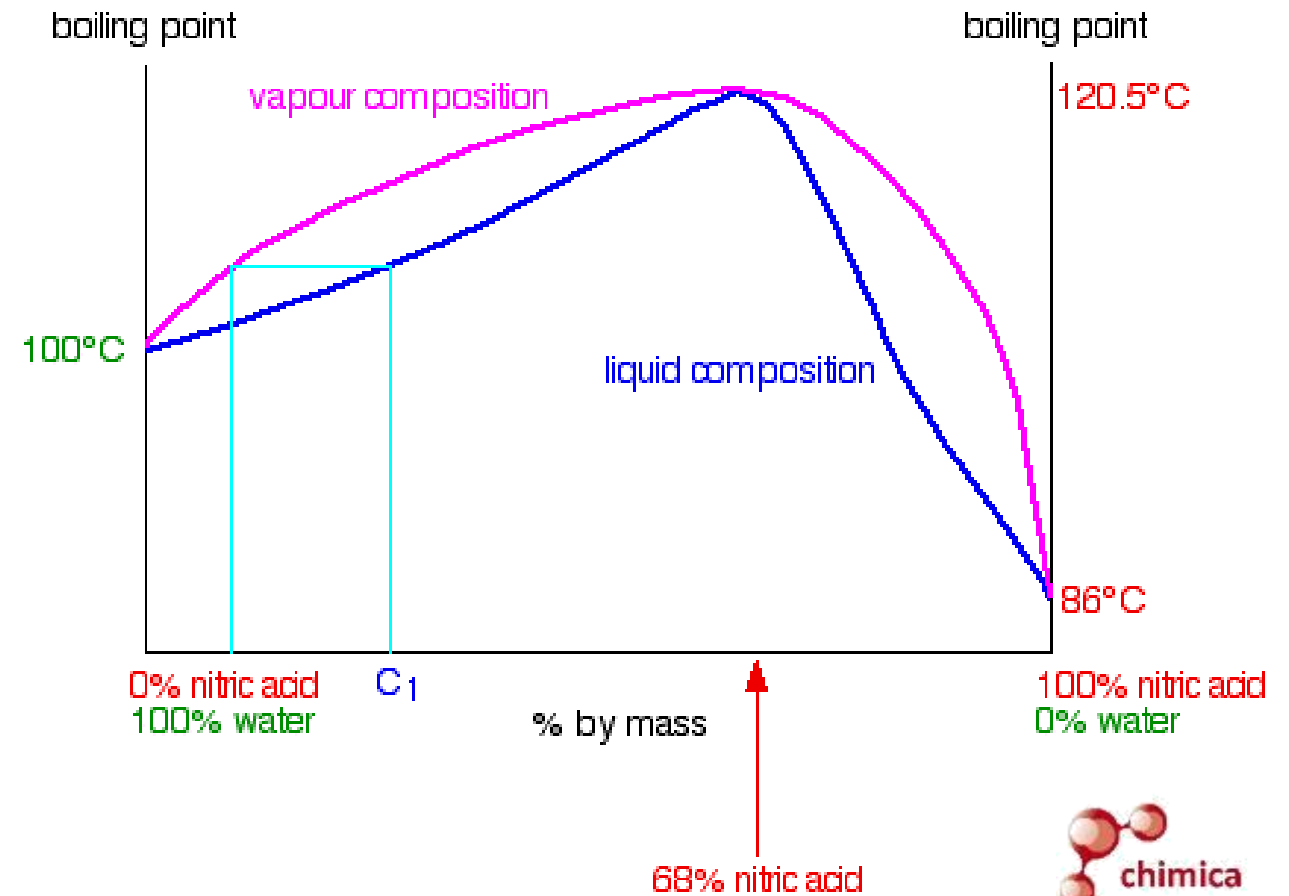


UNIVERSITÀ
DI TORINO

acqua vs etanolo



acqua vs acido nitrico



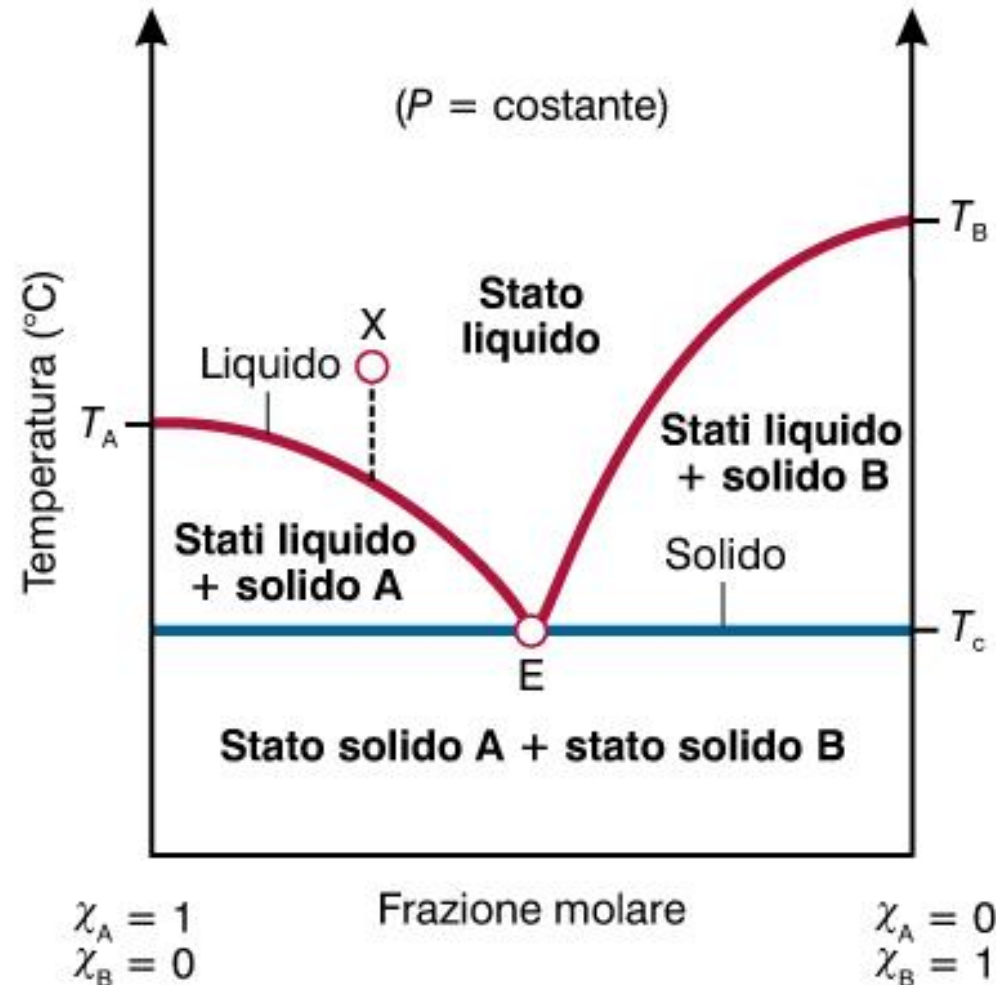
Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

eutettico

Un eutettico si trova nei diagrammi di fase solidi/liquidi (es. sali, metalli) e rappresenta la miscela di due solidi che fonde a temperatura più bassa di ciascun componente puro. Nel diagramma, è il punto di minimo nella curva di fusione.

Alla temperatura eutettica, la miscela fonde o solidifica completamente e simultaneamente.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

eutettico



UNIVERSITÀ
DI TORINO

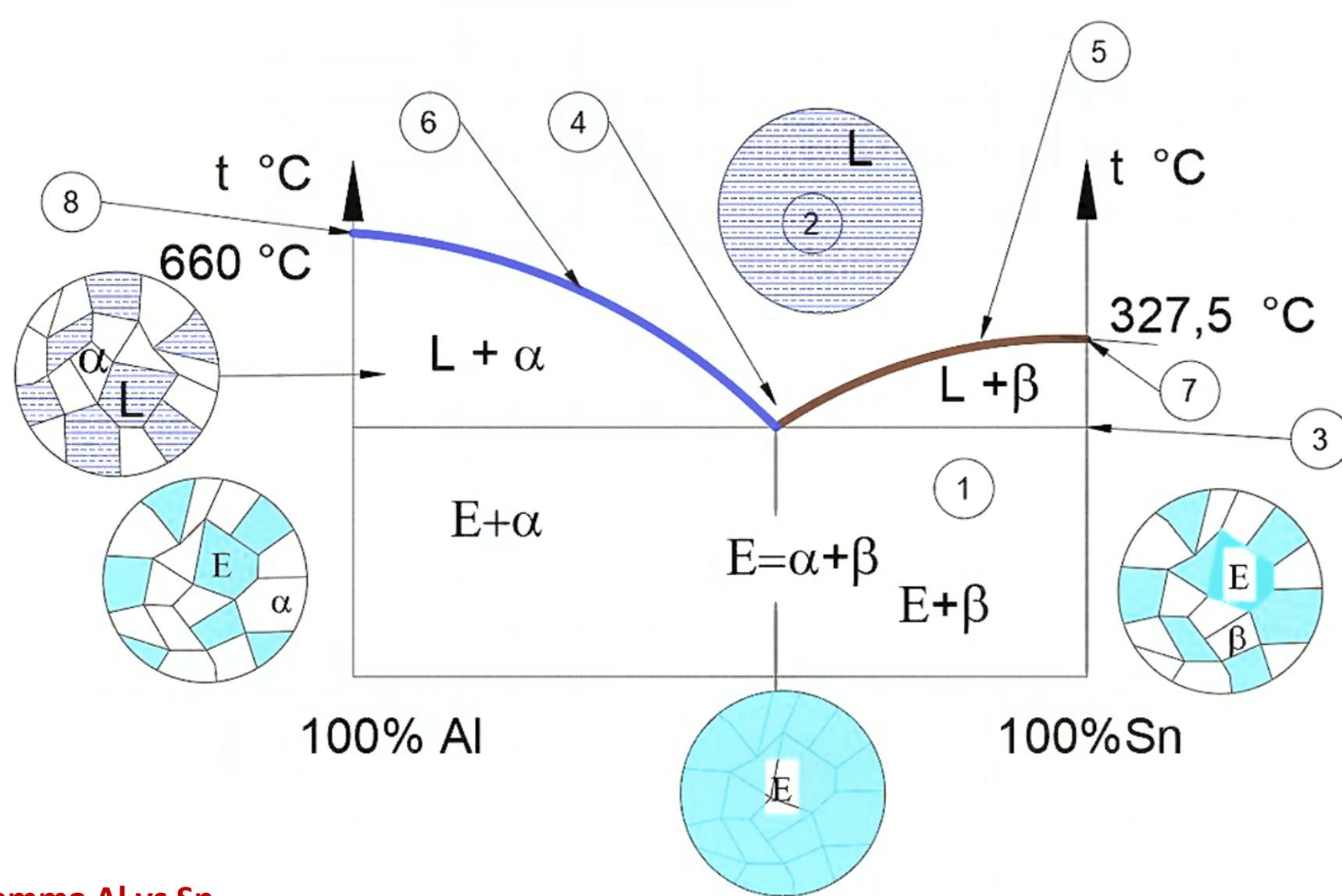


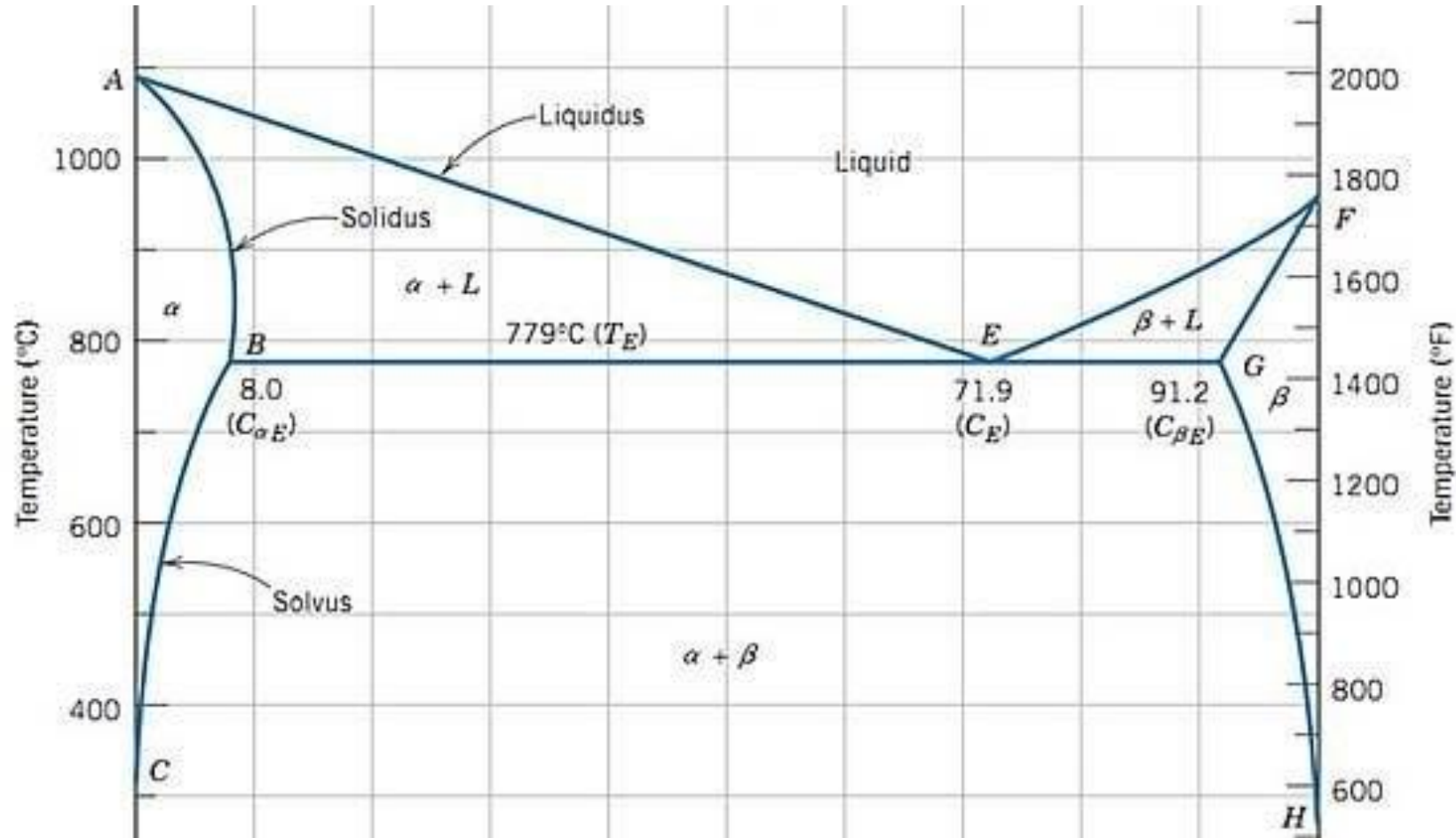
diagramma Al vs Sn



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

diagrammi bifasici



UNIVERSITÀ
DI TORINO

diagramma Cu vs Ag



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

diagrammi bifasici

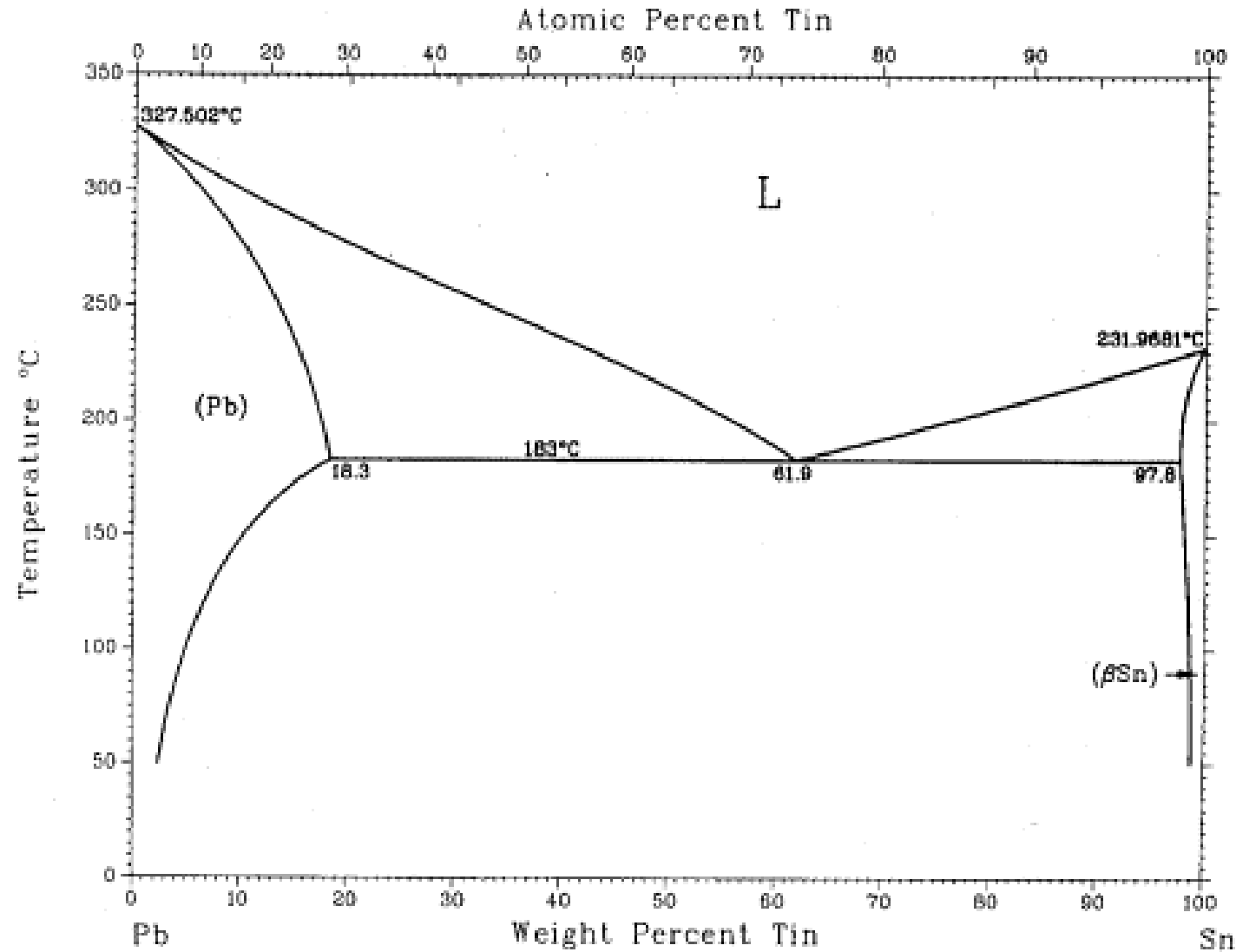


diagramma Pb vs Sn



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

diagrammi bifasici

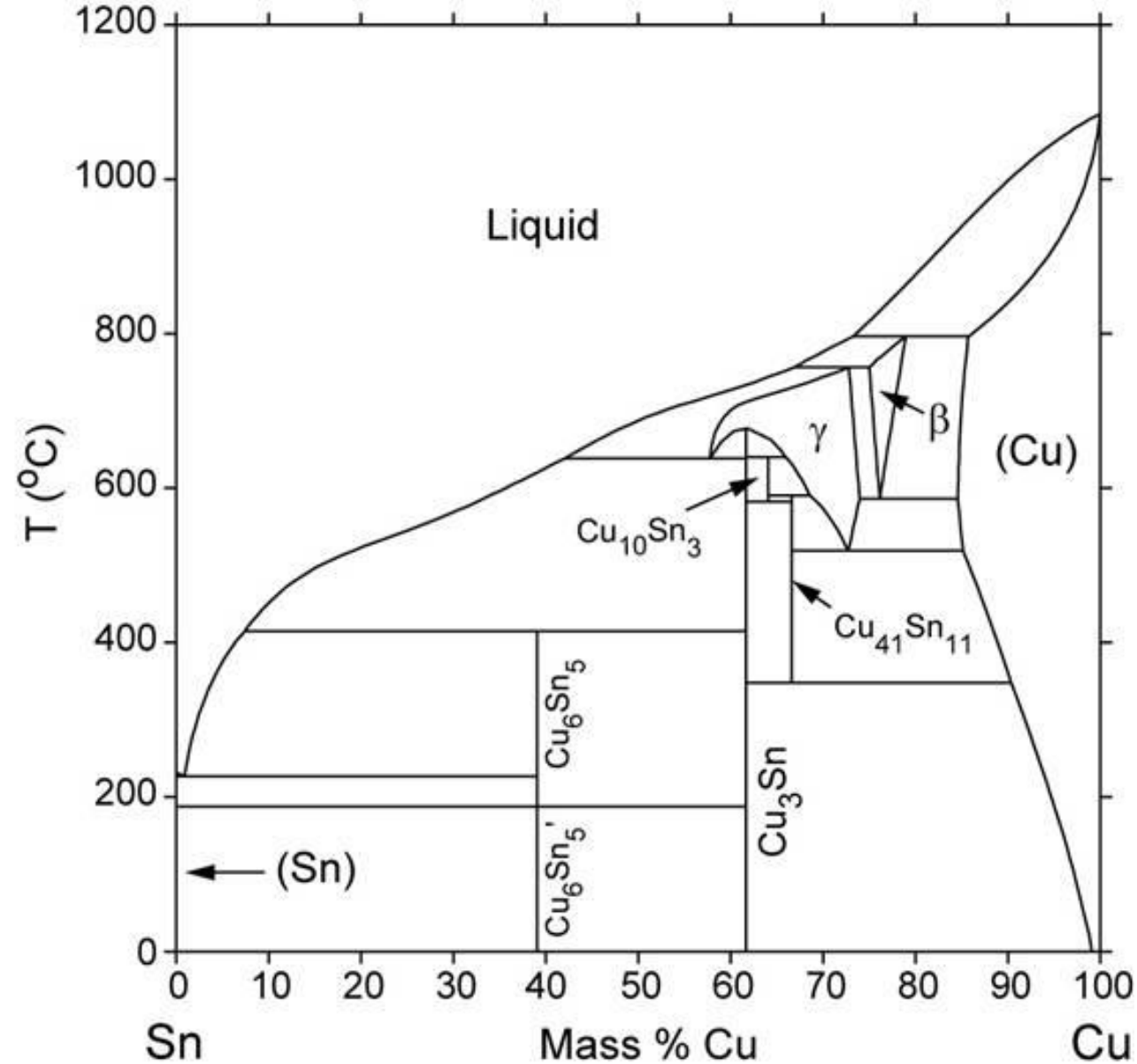


diagramma bronzo



UNIVERSITÀ
DI TORINO



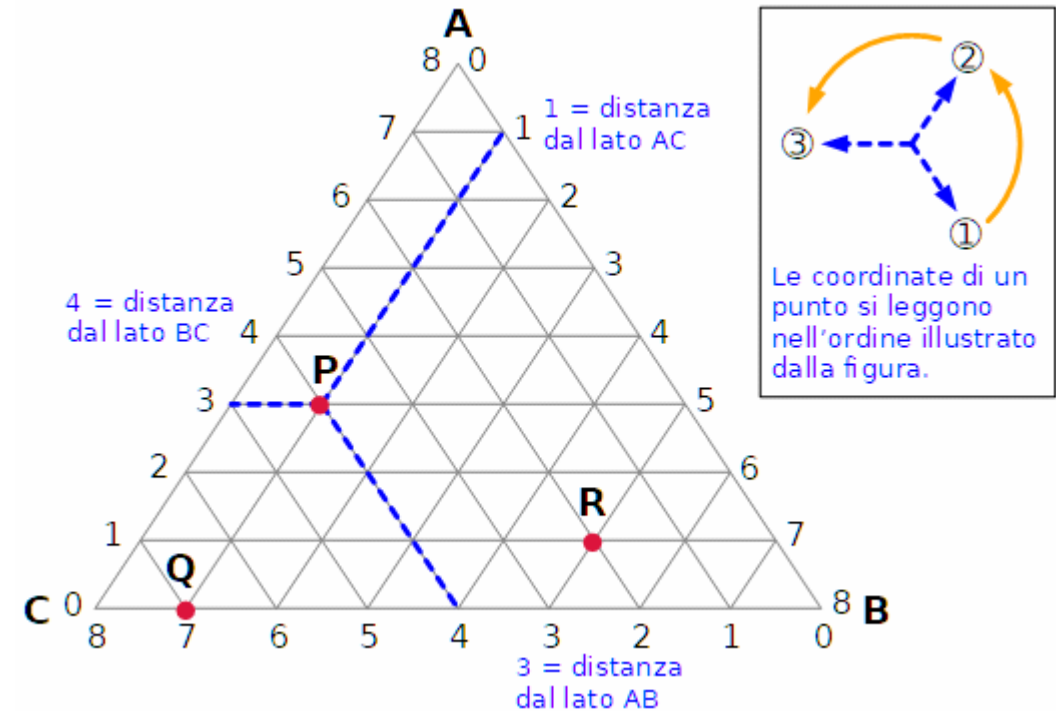
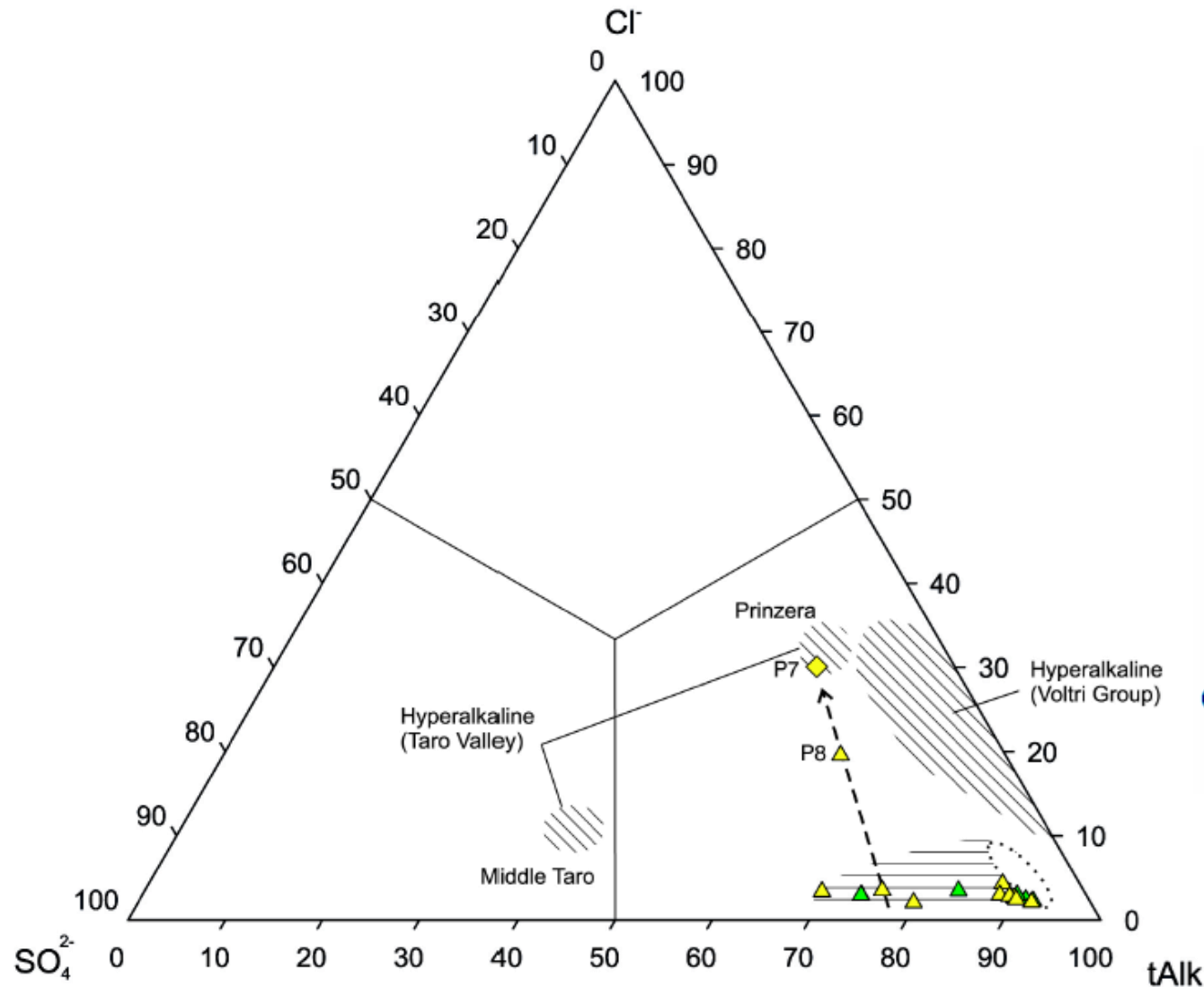
Angelo Agostino

Diagrammi di Fase

diagrammi ternari



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

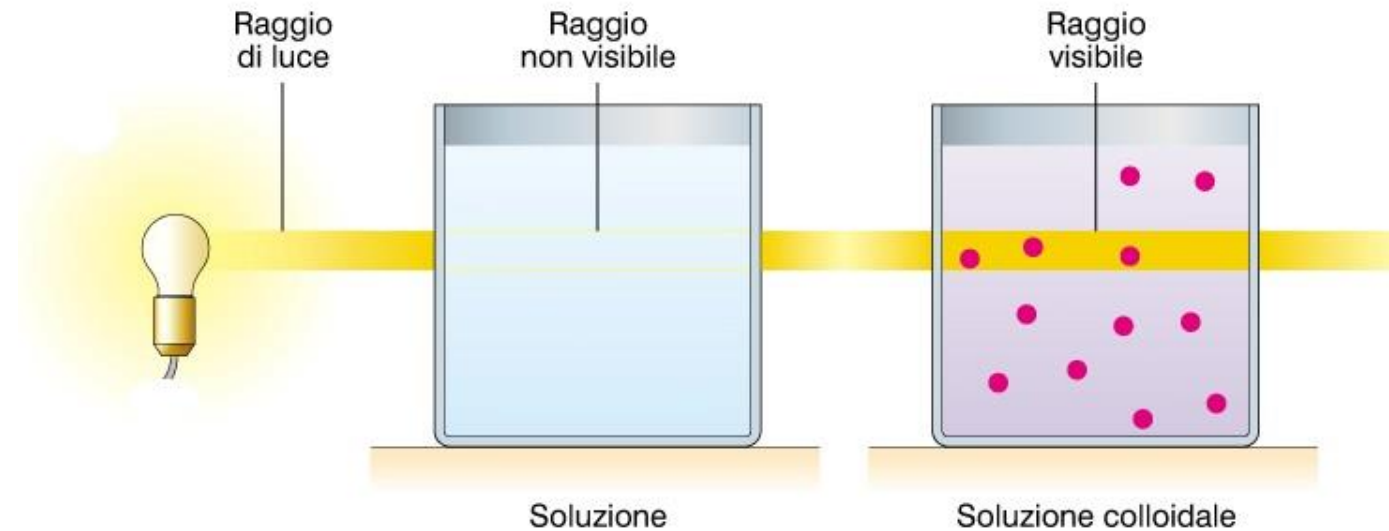
Proprietà Colligative

sospensioni, dispersioni colloidali, soluzioni

Le proprietà colligative sono proprietà delle soluzioni che dipendono solo dal numero di particelle di soluto presenti nella soluzione e non dalla loro natura chimica.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Effetto Tindall



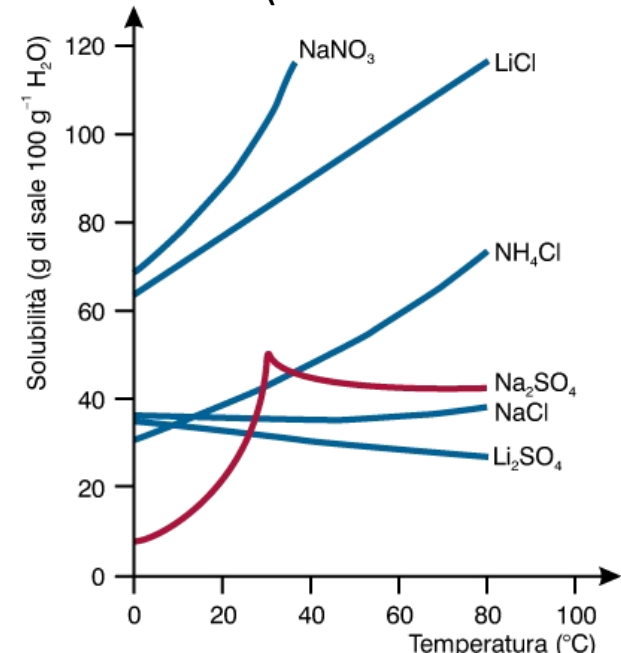
Angelo Agostino

Proprietà Colligative

entalpia di solubilizzazione

Quando una sostanza si scioglie, avvengono tre stadi principali:

- Separazione delle particelle del soluto
(es. rompere i legami ionici o molecolari) —→ richiede energia —→ $\Delta H > 0$
- Separazione delle molecole del solvente
(es. allontanare le molecole d'acqua per fare spazio) —→ richiede energia —→ $\Delta H > 0$
- Interazione tra soluto e solvente
(es. formazione di legami ioni-dipolo o legami a idrogeno) —→ rilascia energia —→ $\Delta H < 0$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

abbassamento relativo della tensione di vapore

$$G(P) = G^\circ + nRT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

attività

$$a = \frac{P}{P_0} \quad a \approx X_{\text{solvente}}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$$

$$\frac{P}{P_0} = X_{\text{solvente}}$$

Legge di Raoult

$$P = X_{\text{solvente}} \times P_0$$

$$X_{\text{soluto}} = \frac{P_0 - P}{P_0}$$

$$P_{\text{totale}} = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 + X_C P_C^0 + X_D P_D^0$$

sistema multicomponente



UNIVERSITÀ
DI TORINO



François-Marie Raoult



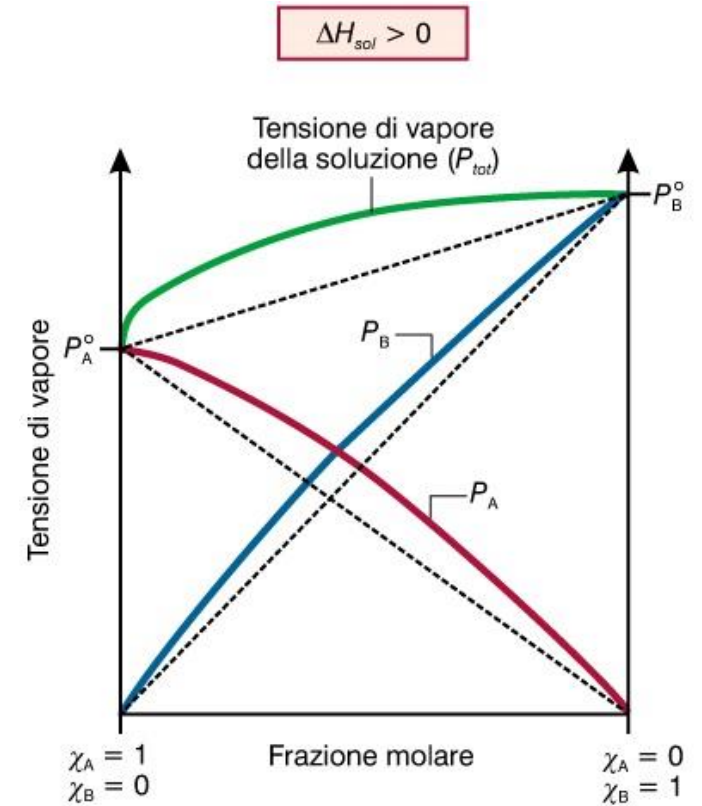
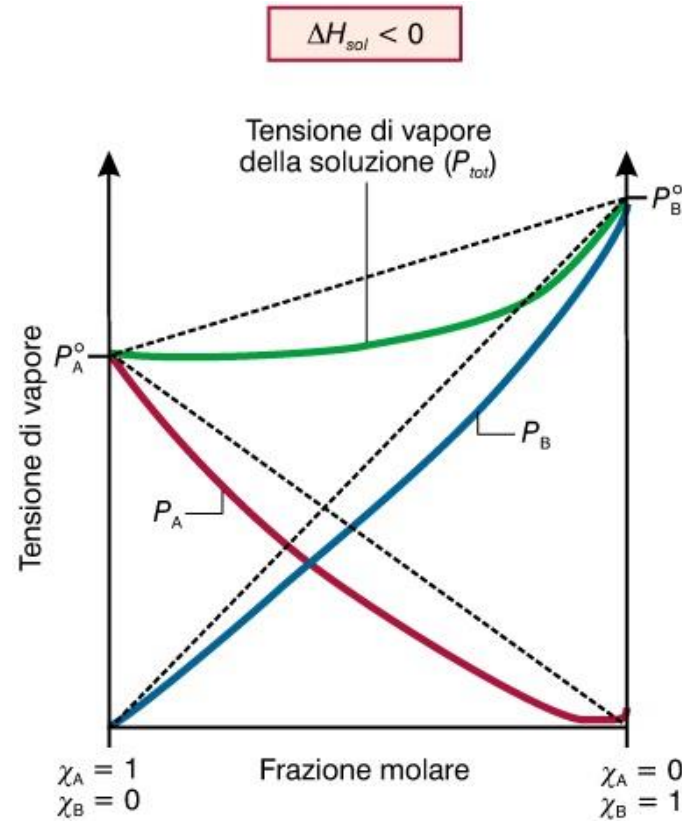
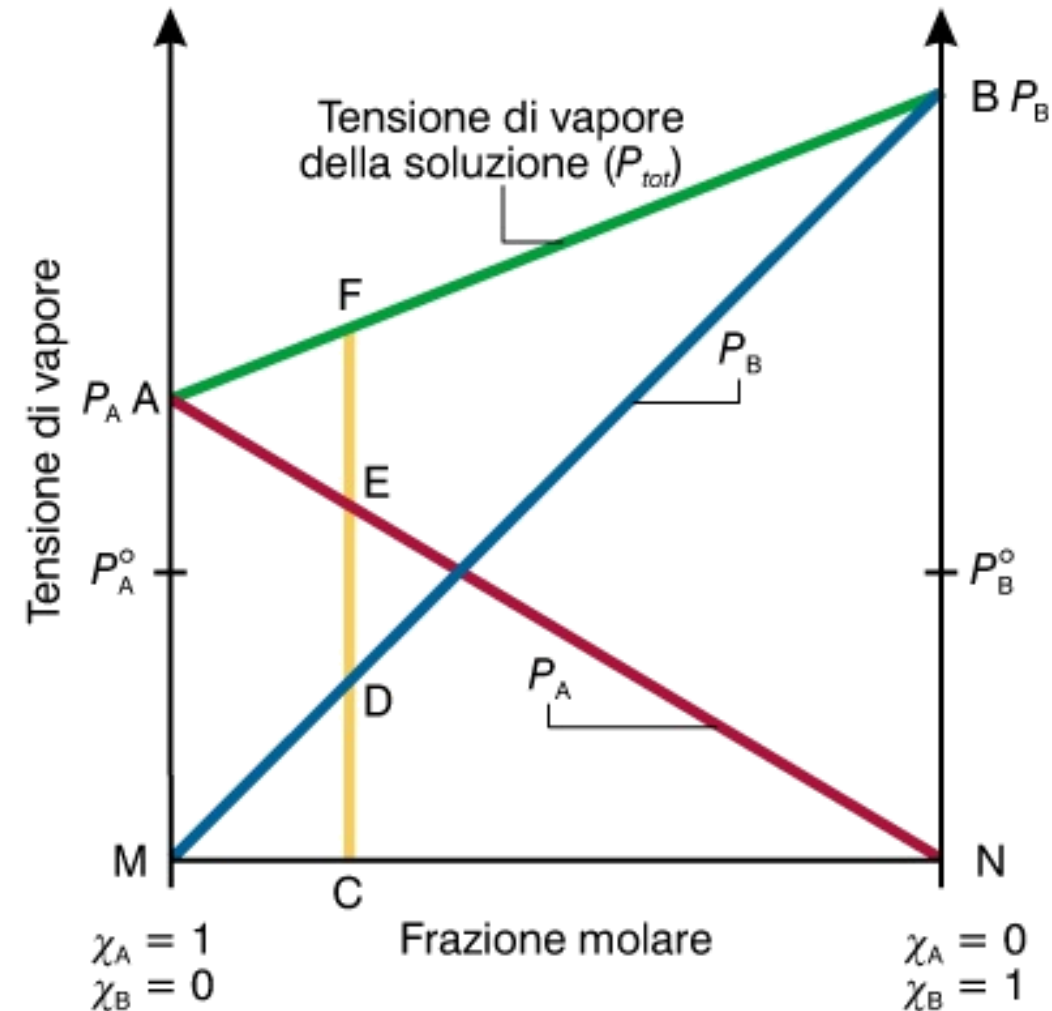
Angelo Agostino

Proprietà Colligative

abbassamento relativo della tensione di vapore



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

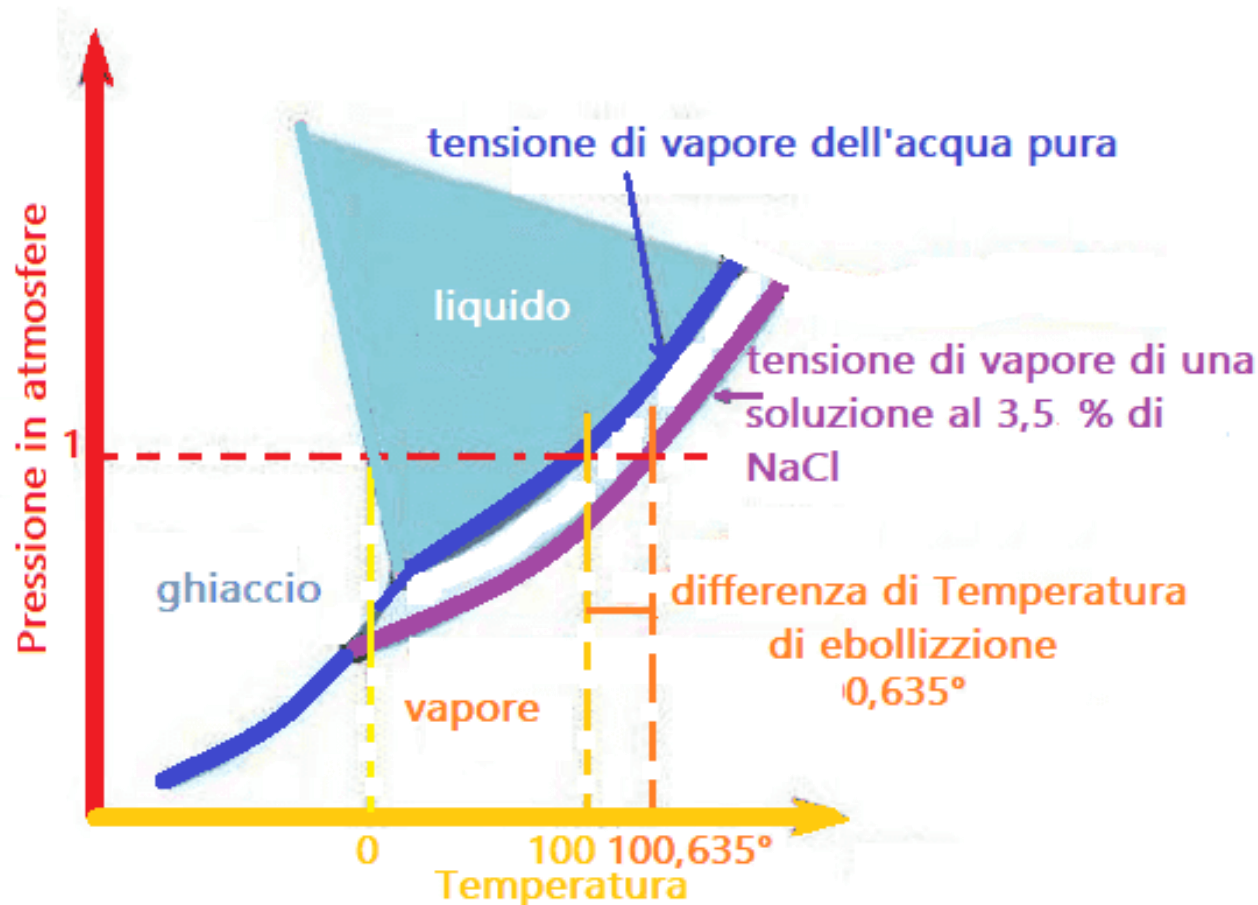
innalzamento ebullioscopico

L'innalzamento ebullioscopico è il fenomeno per cui la temperatura di ebollizione di una soluzione è più alta di quella del solvente puro.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

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



$$T_{\text{eb, soluzione}} = T_{\text{eb, solvente puro}} + \Delta T_{\text{eb}}$$



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

innalzamento ebullioscopico



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\mu_{\text{liquido}}^0(T_{\text{eb}}^0) = \mu_{\text{vapore}}^0(T_{\text{eb}}^0)$$

equilibrio liquido–vapore

$$\mu_{\text{liquido}}^0(T_{\text{eb}}) - \mu_{\text{liquido}}^0(T_{\text{eb}}^0) \approx -\Delta S_{\text{vap}}(T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0)$$

Entropia di vaporizzazione

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{eb}}^0}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} \frac{T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0}{T_{\text{eb}}^0} = RT_{\text{eb}} \ln X_{\text{solvente}}$$

$$X_{\text{solvente}} \approx 1 - X_{\text{soluto}}$$

$$\ln X_{\text{solvente}} \approx -X_{\text{soluto}}$$



$$\Delta H_{\text{vap}} \frac{T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0}{T_{\text{eb}}^0} = -RT_{\text{eb}} X_{\text{soluto}}$$



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

innalzamento ebullioscopico



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\Delta H_{\text{vap}} \frac{T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0}{T_{\text{eb}}^0} = -RT_{\text{eb}} X_{\text{soluto}}$$



$$\Delta T_{\text{eb}} = \frac{RT_{\text{eb}}^0{}^2}{\Delta H_{\text{vap}}} X_{\text{soluto}}$$

$$m \approx \frac{X_{\text{soluto}}}{MM_{\text{solvente}}}$$

MM_{solvente} = massa molecolare del solvente

$$K_{\text{eb}} = \frac{RT_{\text{eb}}^0{}^2}{\Delta H_{\text{vap}}} M_{\text{solvente}}$$

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



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

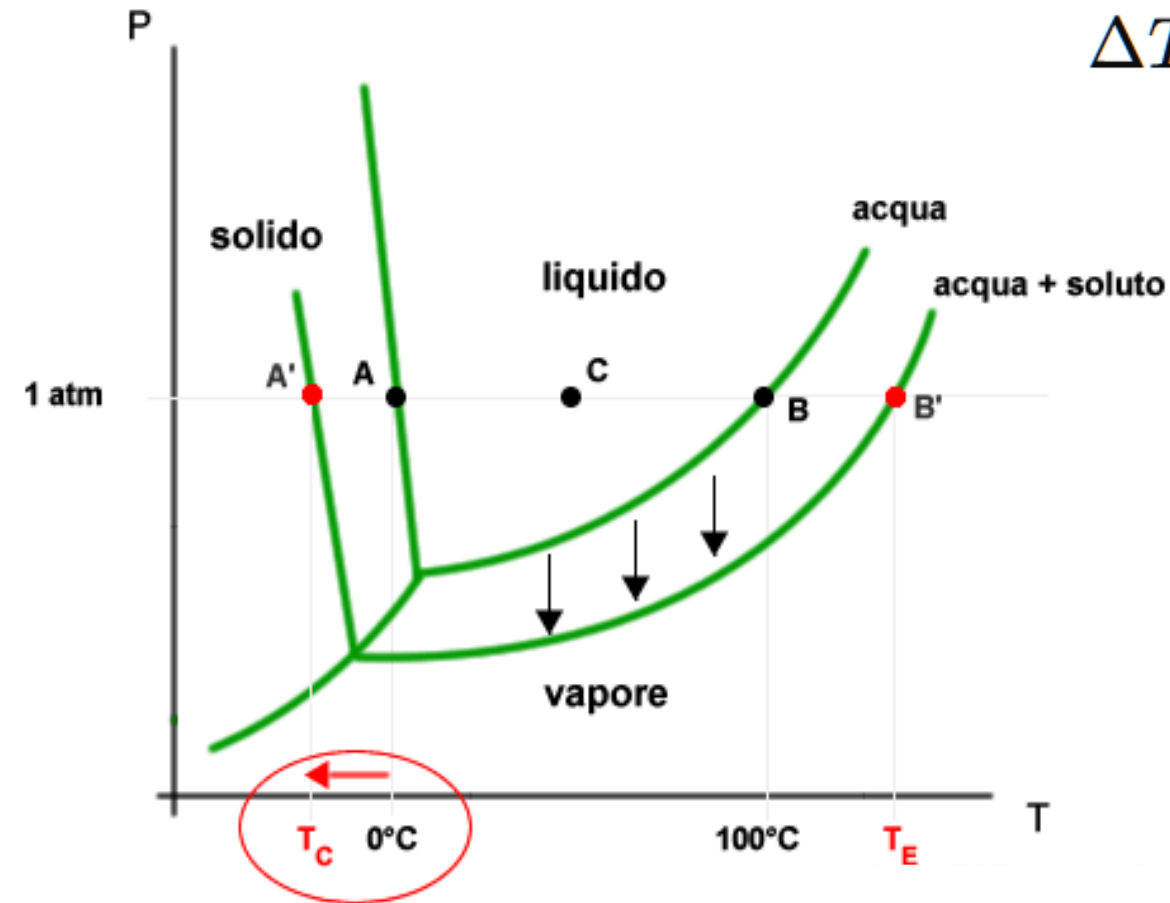
abbassamento crioscopico

L'abbassamento crioscopico è il fenomeno per cui la temperatura di congelamento di una soluzione è inferiore a quella del solvente puro.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

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



$$T_{\text{cr, soluzione}} = T_{\text{cr, solvente puro}} - \Delta T_{\text{cr}}$$



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

abbassamento crioscopico



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\mu_{\text{liquido}}^0(T_{\text{cr}}^0) = \mu_{\text{solido}}^0(T_{\text{cr}}^0)$$

equilibrio liquido–solido

$$\mu_{\text{liquido}}^0(T) \approx \mu_{\text{liquido}}^0(T_{\text{cr}}^0) - \Delta S_{\text{fus}}(T_{\text{cr}}^0 - T)$$

$$\mu_{\text{solido}}^0(T) \approx \mu_{\text{solido}}^0(T_{\text{cr}}^0) - \Delta S_{\text{fus}}(T_{\text{cr}}^0 - T)$$

Entropia di fusione

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{cr}}^0}$$

$$RT_{\text{cr}} \ln X_{\text{solvente}} = \Delta H_{\text{fus}} \left(\frac{T_{\text{cr}}^0 - T_{\text{cr}}}{T_{\text{cr}}^0} \right)$$

$$\ln X_{\text{solvente}} \approx -X_{\text{soluto}}$$



$$\Delta T_{\text{cr}} = T_{\text{cr}}^0 - T_{\text{cr}} \approx \frac{RT_{\text{cr}}^0{}^2}{\Delta H_{\text{fus}}} X_{\text{soluto}}$$



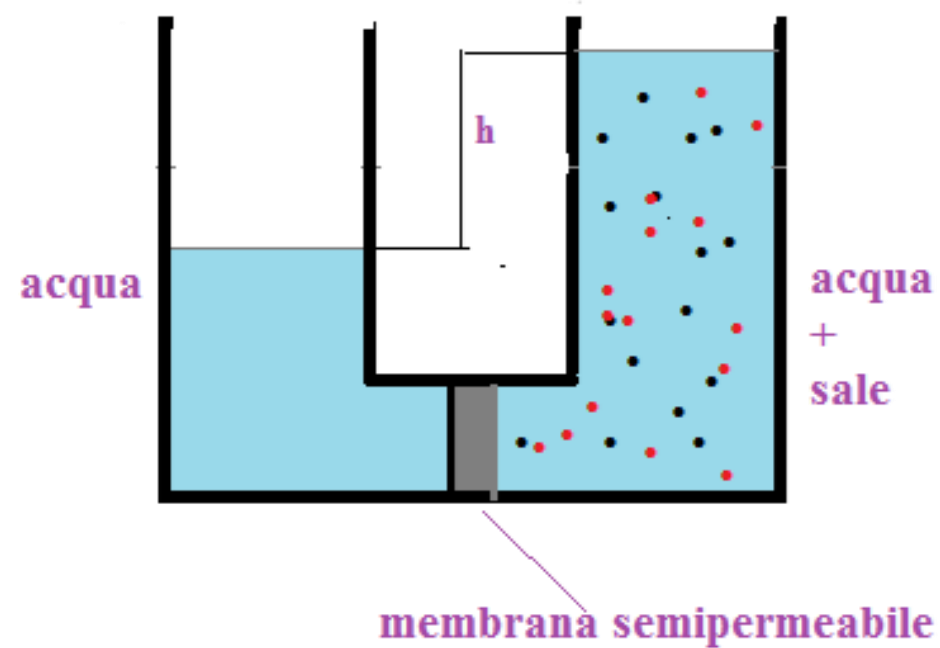
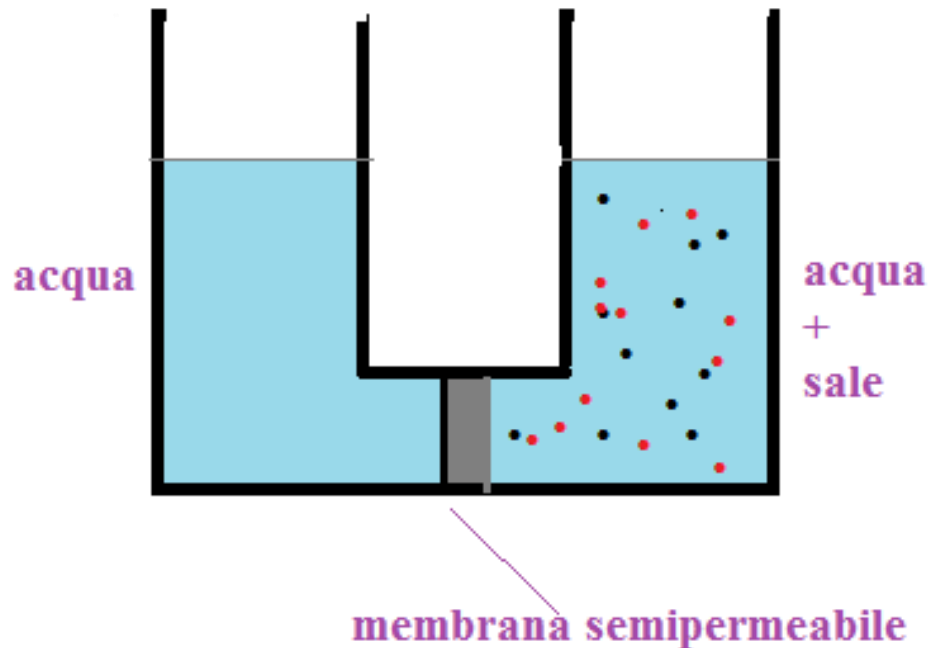
Angelo Agostino

Proprietà Colligative

pressione osmotica

La pressione osmotica è la pressione che una soluzione esercita per effetto della presenza di particelle di soluto ed è proporzionale alla concentrazione molare del soluto disciolto

$$\Pi = MRT$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

pressione osmotica

Per bloccare il passaggio spontaneo del solvente, occorre eguagliare i potenziali chimici imponendo una pressione alla soluzione.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\mu_0(P, T) = \mu(P + \Pi, T)$$

$$\mu(P + \Pi, T) \approx \mu(P, T) + V_{\text{solvente}}\Pi$$

$$\mu_0(P, T) = \mu_0(P, T) + RT \ln X_{\text{solvente}} + V_{\text{solvente}}\Pi$$



$$0 = RT \ln X_{\text{solvente}} + V_{\text{solvente}}\Pi$$

$$V_{\text{solvente}}\Pi = -RT \ln X_{\text{solvente}}$$

$$\ln X_{\text{solvente}} \approx -X_{\text{soluto}}$$

$$V_{\text{solvente}}\Pi = RT X_{\text{soluto}}$$



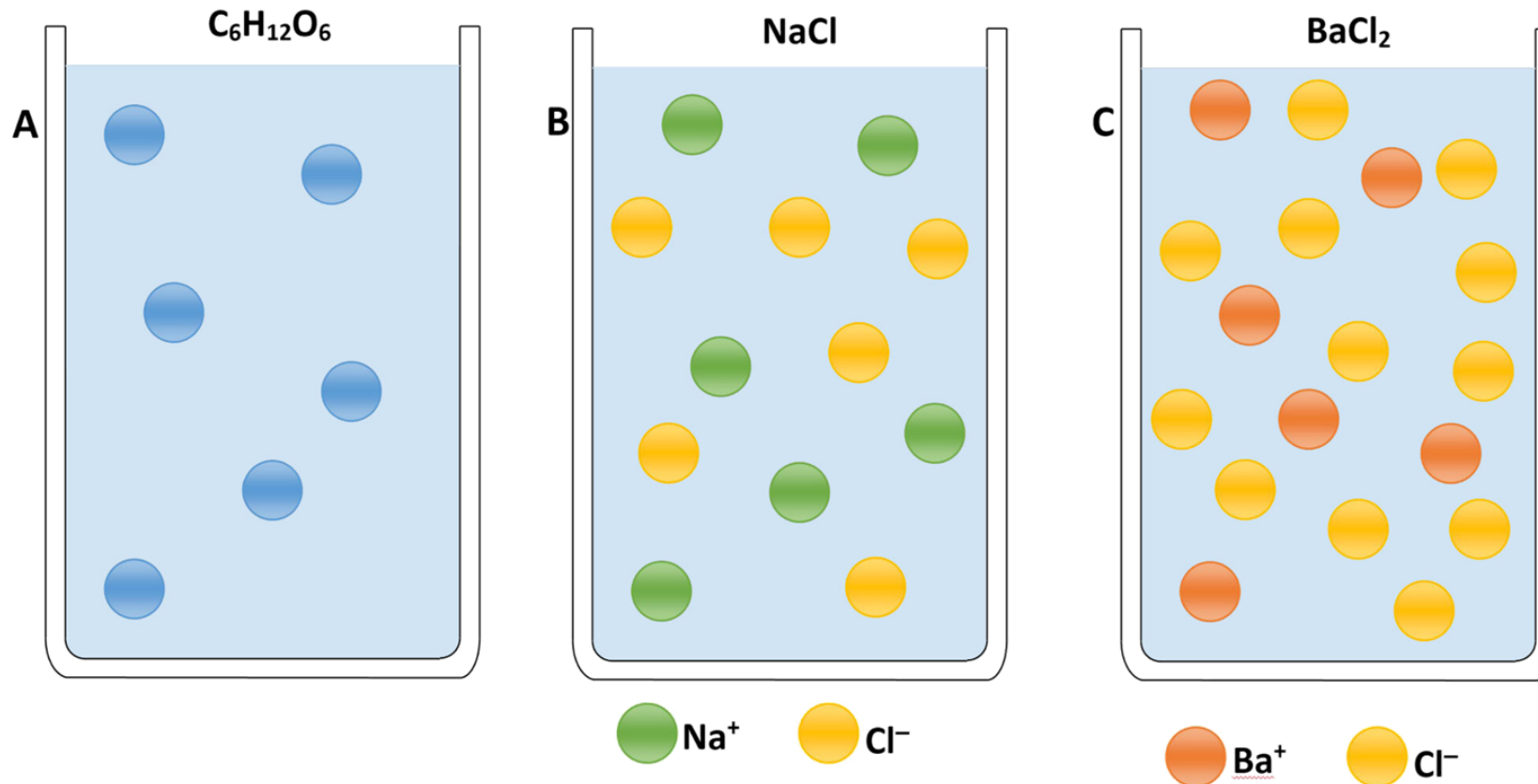
Angelo Agostino

Proprietà Colligative

coefficiente di Van't Hoff (i)

È un numero che misura l'effettivo aumento del numero di particelle in soluzione rispetto a quelle previste per un soluto puro.

- non si dissocia (es. zucchero, urea), $i=1$
- si dissocia completamente (es. $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), $i \approx 2$
- si associa (formazione di dimeri, complessi), $i < 1$



UNIVERSITÀ
DI TORINO

osmolarità

$$\Pi = iMRT$$

$$\Delta T_{\text{eb}} = iK_{\text{eb}}m$$

$$\Delta T_{\text{cr}} = iK_{\text{cr}}m$$



Angelo Agostino

Proprietà Colligative

legge di Henry

La quantità di gas disciolto in un liquido è proporzionale alla pressione che il gas esercita sul liquido.

La legge di Henry collega la pressione del gas sopra un liquido con quanto gas può essere disciolto nel liquido stesso.

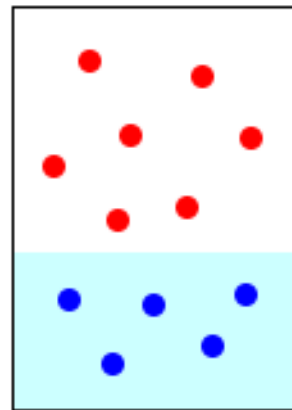
$$C = k_H \times P$$

C = concentrazione del gas disciolto (mol/L oppure g/L)

P = pressione parziale del gas sopra il liquido (atm)

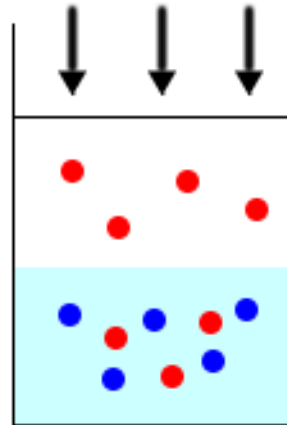
k_H = costante di Henry (dipende dal gas, dal solvente e dalla temperatura)

LEGGE DI HENRY



● gas
● solvente liquido

aumenta
la pressione



aumenta
la solubilità
del gas



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino



UNIVERSITÀ
DI TORINO