

Studio dei diagrammi di fase per sistemi a due componenti

Per affrontare questo studio dobbiamo conoscere la **REGOLA DELLE FASI**

Le condizioni per l'equilibrio tra le fasi possono essere sintetizzate in forma di una semplice relazione, la **regola delle fasi (di Gibbs)**, che individua **il numero di variabili intensive (varianza)** di un sistema **che possono essere modificate senza alterare l'equilibrio tra le fasi**

La **Regola delle fasi di Gibbs** è una relazione tra la varianza (gradi di libertà), il numero di componenti e il numero delle fasi presenti in un sistema di composizione qualunque

Indichiamo con :

P : n. delle fasi presenti

C : n. di componenti

(è il più piccolo numero di costituenti chimicamente indipendenti attraverso cui esprimere la composizione di ogni fase)

F : **gradi di libertà** (varianza) : numero di variabili intensive (T,P, composizione) che possono cambiare in modo indipendente senza alterare il numero delle fasi in equilibrio .

La **REGOLA DELLE FASI** stabilisce che:

$$F = C - P + 2$$

Sistemi a due componenti

$$F = C - P + 2$$

$$C = 2$$

$$\Rightarrow F = 4 - P$$

E' usuale fissare T (o P) e riportarsi ad un diagramma bidimensionale per il quale **la varianza residua F'** è

$$F' = 3 - P$$

se è presente una sola fase rimangono 2 gradi di libertà : ad es ponendo $T=\text{cost}$ i due gradi di libertà (assi del diagramma) sono P e composizione

se si pone $P=\text{cost}$ allora si costruisce un diagramma T -composizione

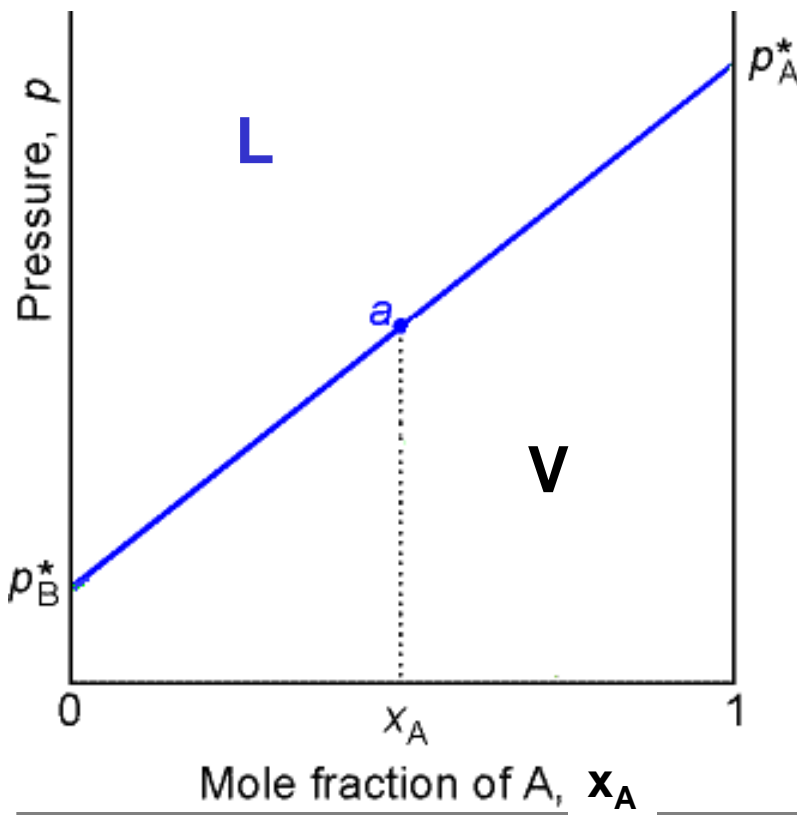
In ogni caso il diagramma è una mappa delle P (o delle T) e composizioni alle quali è stabile ciascuna fase

Diagrammi P. di Vapore vs composizione (T costante)

Consideriamo una miscela ideale di due liquidi volatili A e B. I due liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni. Abbiamo visto che la P totale è

$$P_{soluz} = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

A T cost. il diagramma della P. di vapore in funzione della *composizione della fase liquida* x_A , è



- la retta rappresenta i punti di equilibrio L - V

- sopra la retta, la P_{tot} è superiore alla p. di v. saturo ed è stabile la fase liquida

- sotto la retta, P_{tot} è minore della p. di v. saturo ed è stabile la fase vapore

↑
diagramma di fase

Consideriamo ora il diagramma della P. di vapore in funzione della **composizione della fase vapore y_A**

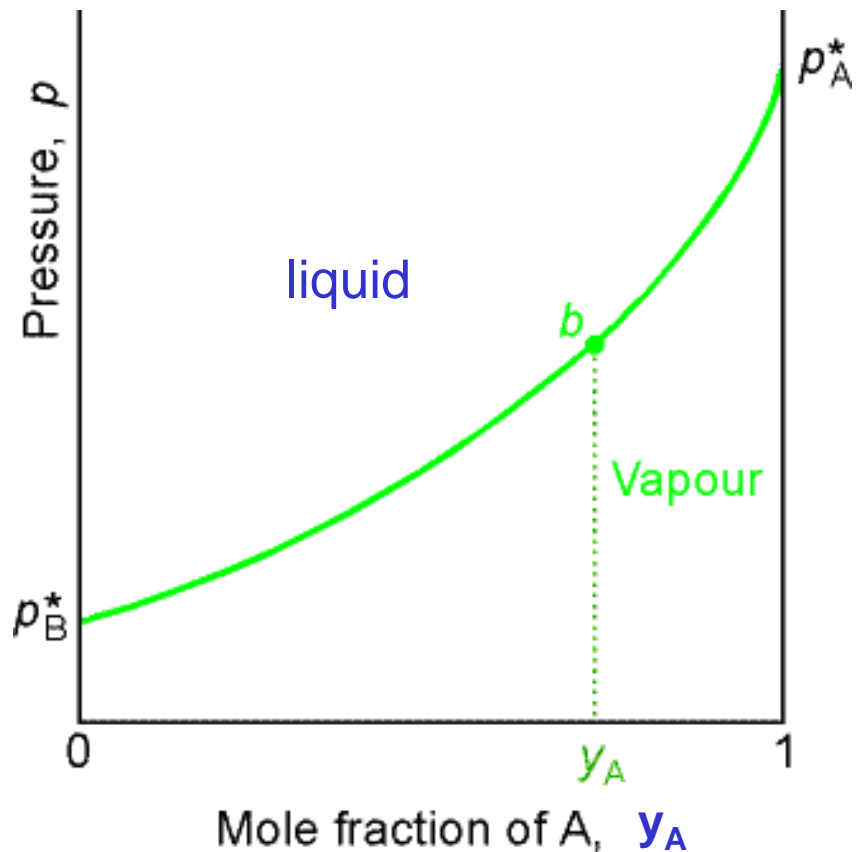
Liquido e vapore non hanno in genere la stessa composizione: il vapore è più ricco del componente più volatile

la composizione del vapore (y_A) si può esprimere assumendo la legge di Dalton

$$y_A = P_A / P \quad y_B = P_B / P$$

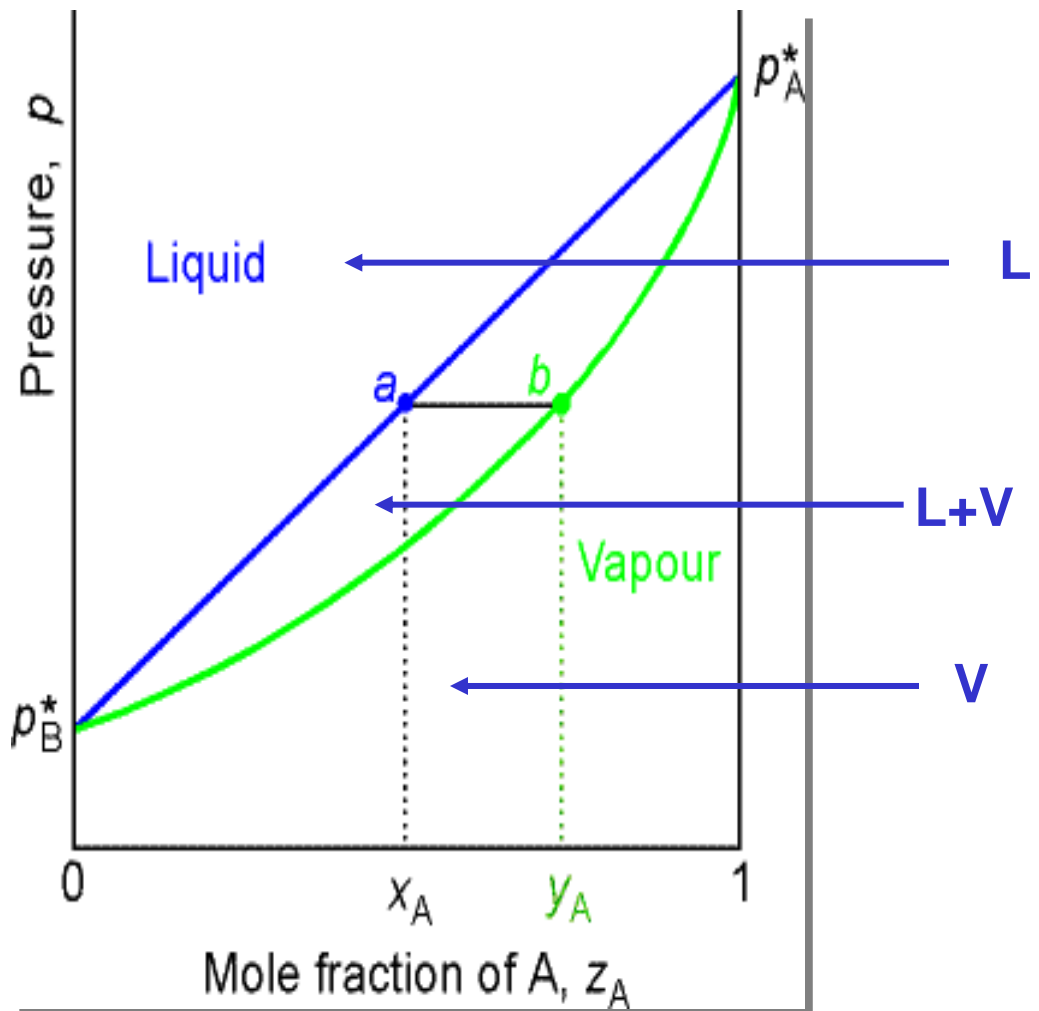
Si può trovare una relazione che lega la P_{tot} a y_A

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A}$$



Possiamo ora costruire il **diagramma della P. di v. della miscela in funzione della composizione globale** (sia liquida che vapore)

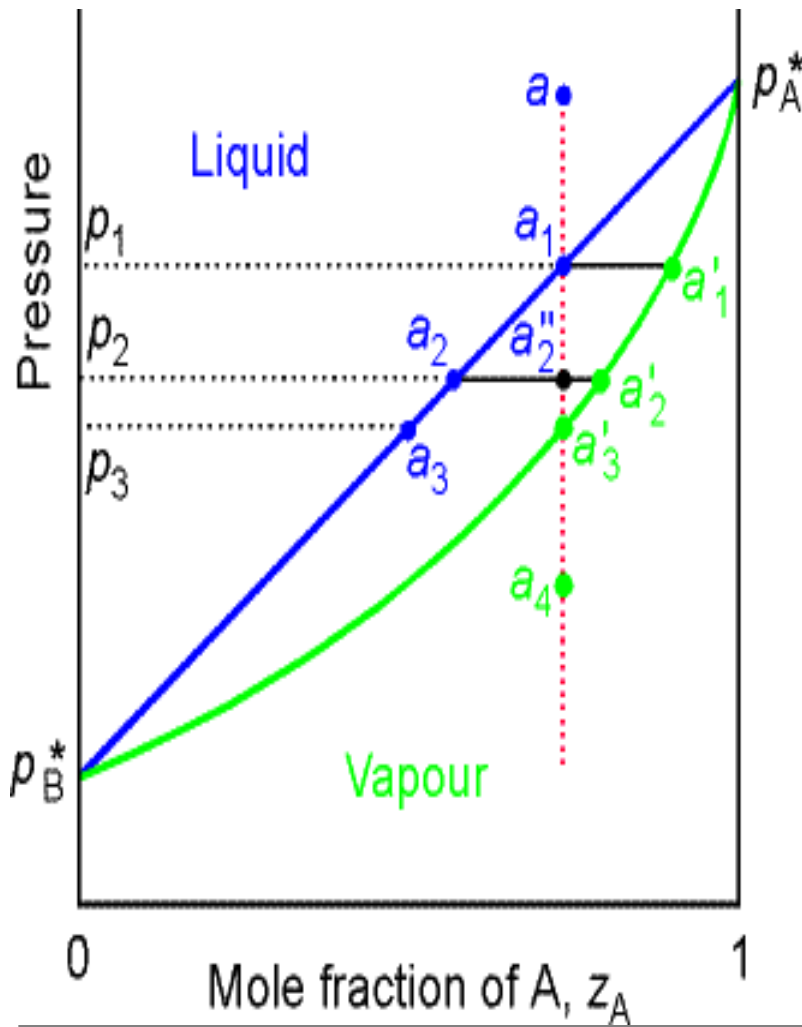
- uniamo i due diagrammi visti
- sull'asse orizzontale si riporta la composizione globale, sia del liquido che del vapore, z_A (frazione molare di A nell'intero sistema (L-V))



All'interno della "lente" sono presenti sia la fase L che la fase V: la loro composizione è x_A e y_A , rispettivamente

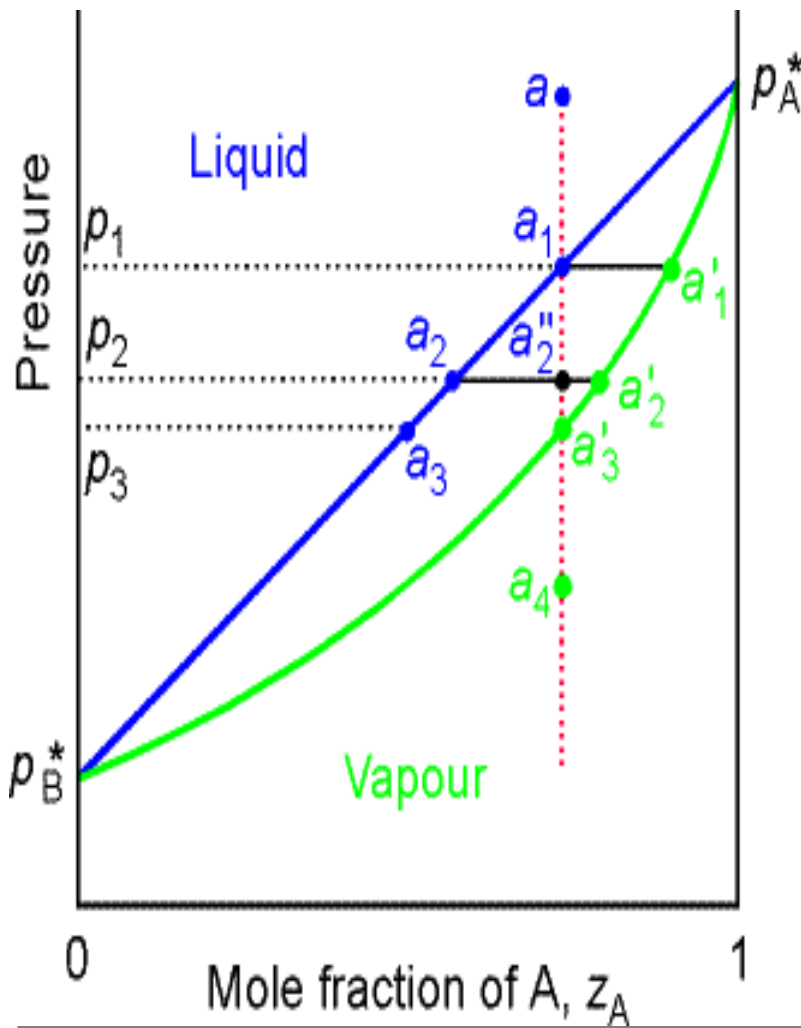
Diagramma P-composizione e distillazione

- Linea verticale a composizione costante: **isopleta**



- Nel punto **a** è presente solo il liquido.
- se diminuiamo P fino a P_1 siamo nel punto **a₁** : si ha comparsa del vapore (equilibrio L-V)
- **a₁'** è la composizione del vapore a P_1 , **a₁** è la composizione del liquido
- il segmento orizzontale che collega a_1 e a'_1 è detto **corda (tie-line)**

- il vapore **a₁'** è più ricco del componente A (più volatile)



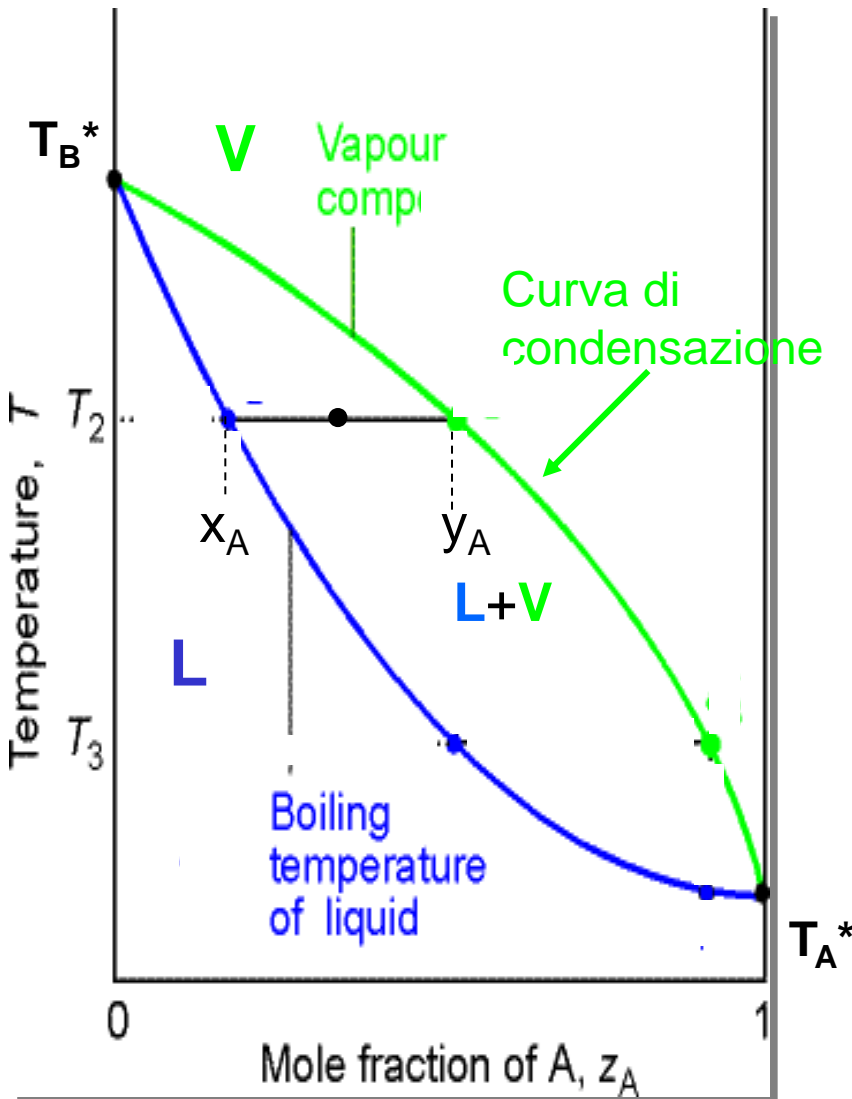
- diminuiamo la pressione a P_2 : siamo nella regione bifasica e la miscela ha composizione globale a_2'' : il vapore ha composizione a_2' , il liquido ha composizione a_2 . L e V sono in equilibrio per tutti i punti nella regione bifasica ed $F'=1$

- in a_3' il liquido residuo ha composizione a_3 e il vapore ha la stessa composizione del liquido originale
- diminuendo la pressione, abbiamo solo vapore la cui composizione coincide con quella iniziale del liquido

Questo processo è chiamato DISTILLAZIONE ISOTERMA

Diagramma T – composizione: 1) miscela ideale

Data una **miscela ideale** di due liquidi A e B, riportando T della miscela in funzione della composizione (a P cost) si ottiene il diagramma di stato T-composizione le cui curve di confine mostrano la composizione delle fasi in equilibrio alle varie T



- Al variare della composizione della miscela la T di ebollizione varia.

- I due valori limite della T sono le T di ebollizione dei liquidi puri T_A^* e T_B^*

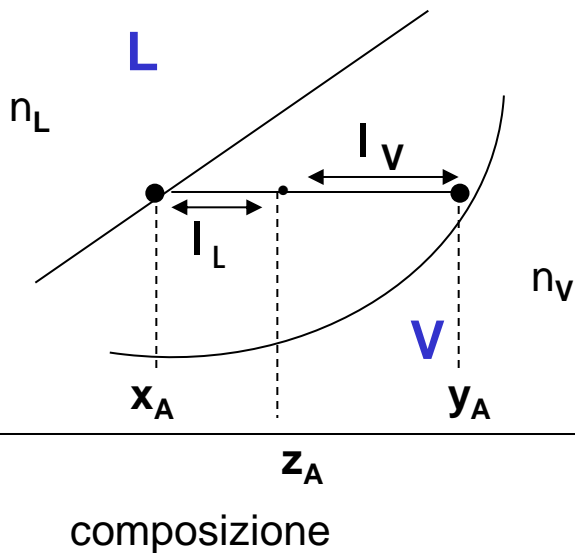
T_A^* è la T di ebollizione del liquido più volatile (P_A^* maggiore)

- Sopra la linea verde è presente solo fase V (più stabile ad alte T)
- Sotto la linea blu è presente solo fase L (più stabile a basse T)
- Nella regione intermedia (lente) c'è coesistenza L - V

Regola della leva

Un punto della regione bifasica del diagramma di stato indica non solo la presenza contemporanea di liquido e vapore ma rappresenta anche la **quantità relativa** delle due fasi presenti nel sistema.

Per stabilire le quantità relative di due fasi L e V presenti nella regione bifasica di un diagramma di stato si applica la **regola della leva**



n_L : n. moli presenti nella fase liquida (A+B)
(quantità di fase L);

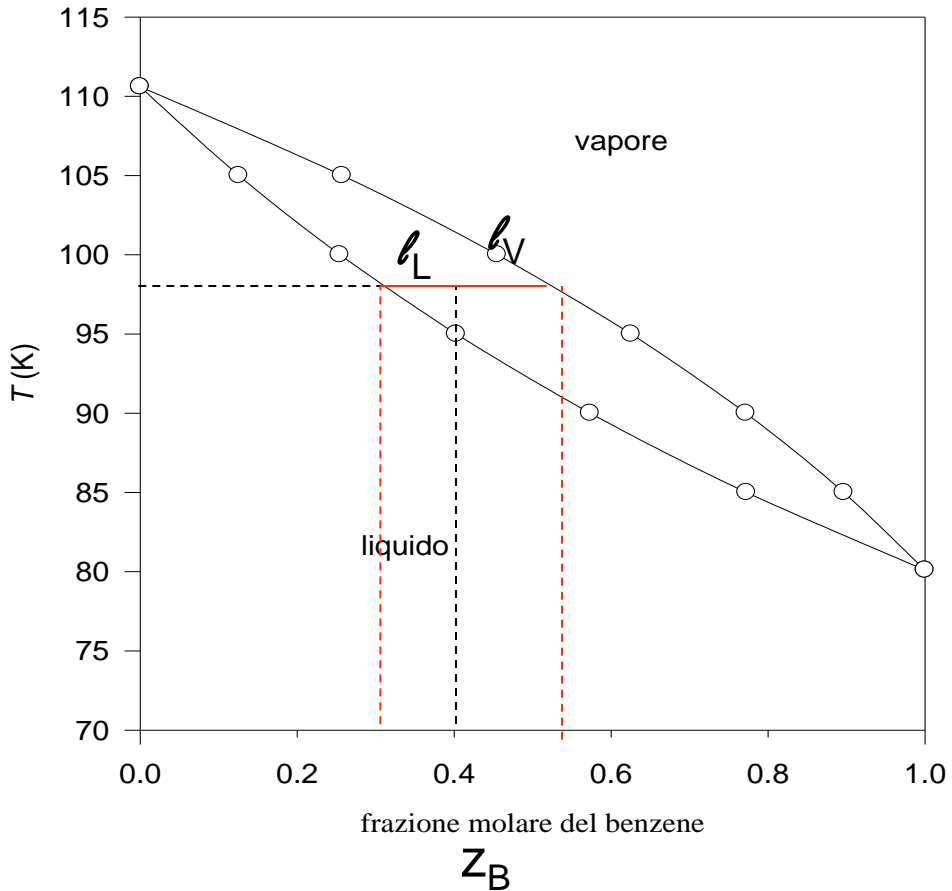
n_V : n. moli totali presenti nella fase vapore
(quantità di fase V)

z_A : frazione molare di A nell'intero sistema (L+V)

$$\begin{aligned} n_A &= n_L X_A + n_V Y_A \\ n_A &= n_L Z_A + n_V Z_A \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad n_V (Y_A - Z_A) = n_L (Z_A - X_A)$$

Regola della leva : $n_V l_V = n_L l_L$

Diagramma di fase temperatura-composizione
per la miscela benzene-toluene



$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{l_L}{l_V}$$

n_V = n. moli totali fase vapore

n_L = n. moli totali fase liquida

Distillazione

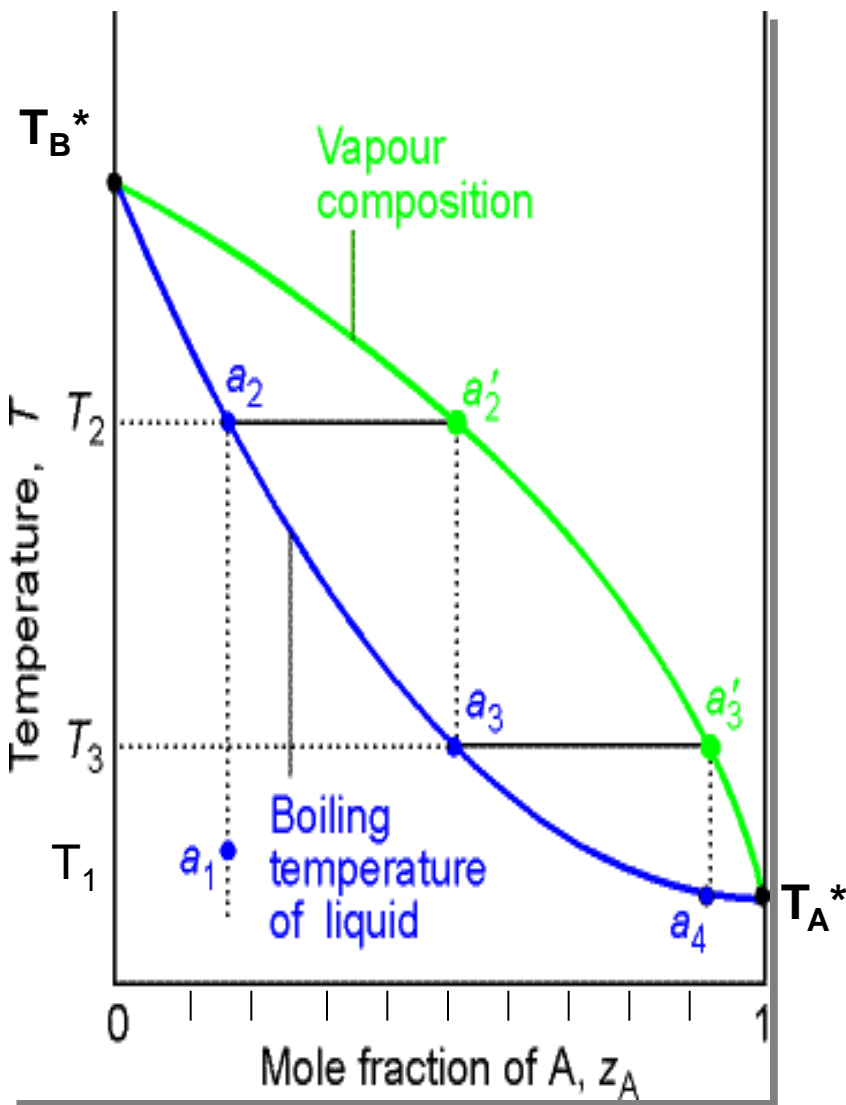
Processo di separazione di due componenti che hanno diversa volatilità. E' basato sulla vaporizzazione di una fase L e sulla sua successiva condensazione per raffreddamento.

Il vapore è piu' ricco del componente più volatile e viene raccolto in un recipiente separato.

Il liquido residuo si arricchisce del componente meno volatile.

Lo studio della distillazione di basa sui diagrammi
Temperatura - composizione

Distillazione di due liquidi volatili



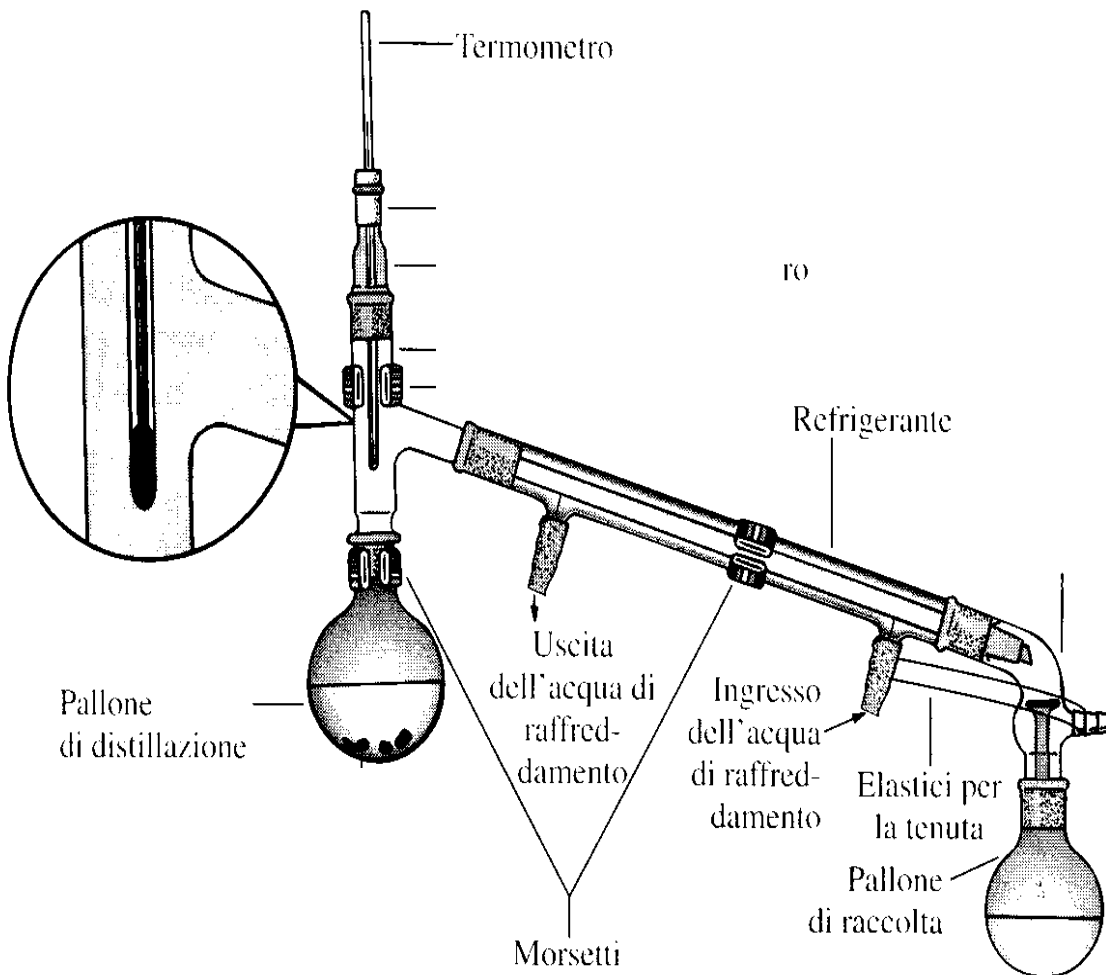
- Nel punto a_1 è presente solo liquido; la temperatura viene aumentata
- a T_2 la miscela bolle e il vapore che si forma ha composizione a'_2 , il liquido ha composizione a_2 . Questo vapore è più ricco del componente A.
- si preleva questo vapore che condenserà in un liquido che bollirà alla temp. T_3

- il liquido a composizione a_3 bolle e ottengo vapore a composizione a'_3 (ancora più ricco in A)
- si può reiterare il ciclo fino a quando si ottiene un vapore contenente A (quasi) puro (che condensato bollirà alla temperatura T_A^*), mentre B puro rimane nel liquido.

La distillazione semplice : il vapore viene raccolto e condensato. Il potere separatore è basso.

Questo metodo è utilizzabile per:

- Purificare liquidi da impurezze non volatili;
- Concentrare soluzioni, con rimozione parziale o totale del solvente.



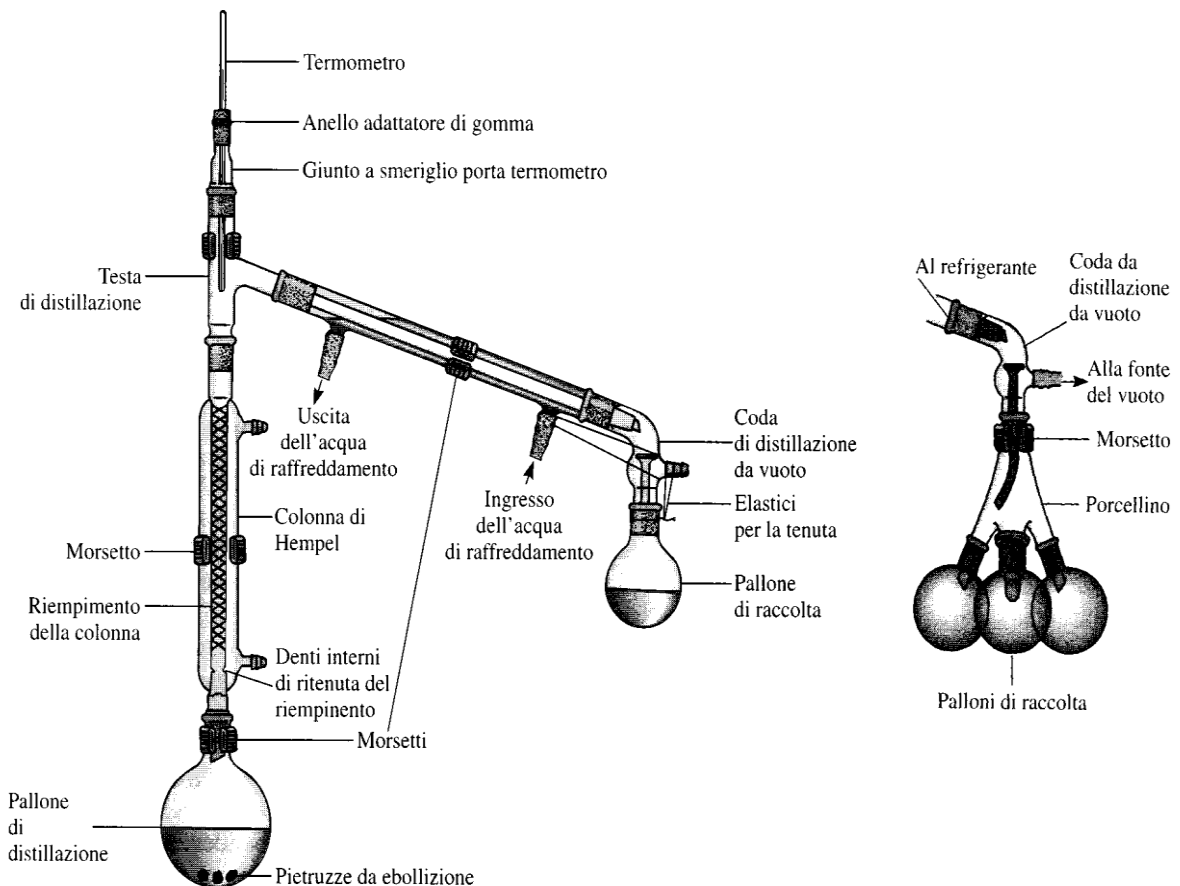
Distillazione frazionata

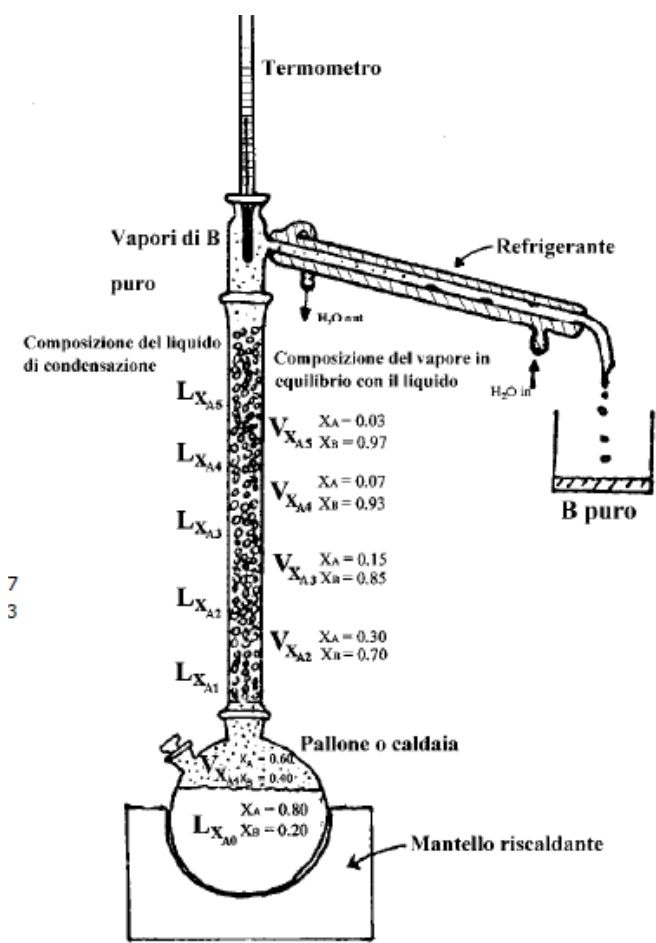
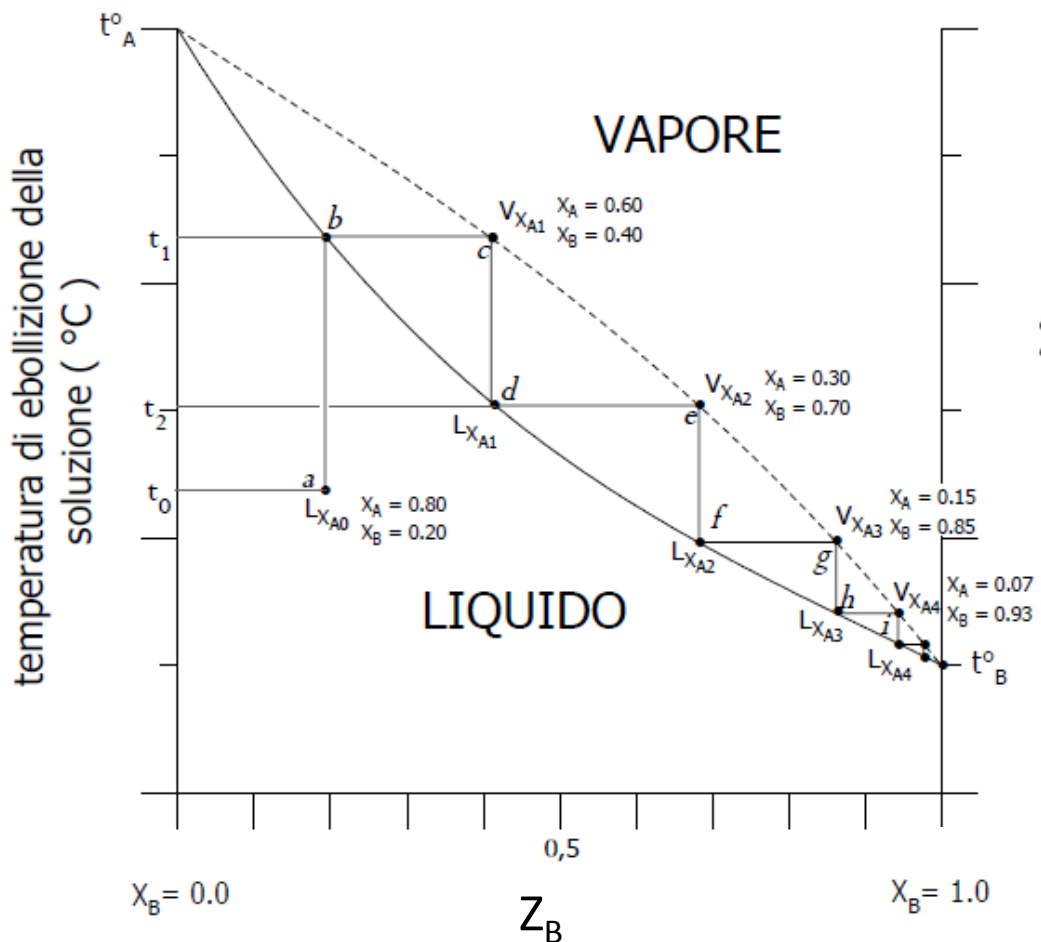
In questo tipo di distillazione si interpone una **colonna (colonna di frazionamento)** tra il sito di vaporizzazione e quello di condensazione.

Nella colonna avvengono una serie di condensazioni sulla superficie fredda ed evaporazioni ad opera dei vapori caldi provenienti dal pallone di distillazione, che permettono l'instaurarsi di equilibri multipli liquido/vapore che aumentano l'efficienza del processo di distillazione.

I cicli di condensazione e di vaporizzazione che avvengono alla superficie della colonna e del suo eventuale riempimento amplificano il potere di separazione ed il processo equivale ad una serie di processi di distillazione e condensazione.

Ogni ciclo arricchisce il vapore del composto più volatile, mentre quello meno volatile tenderà a ritornare nel pallone di distillazione.





L'azeotropo di minimo si osserva nelle miscele che presentano deviazioni positive dalla legge di Raoult (interazioni minori tra componenti diversi che tra componenti uguali)

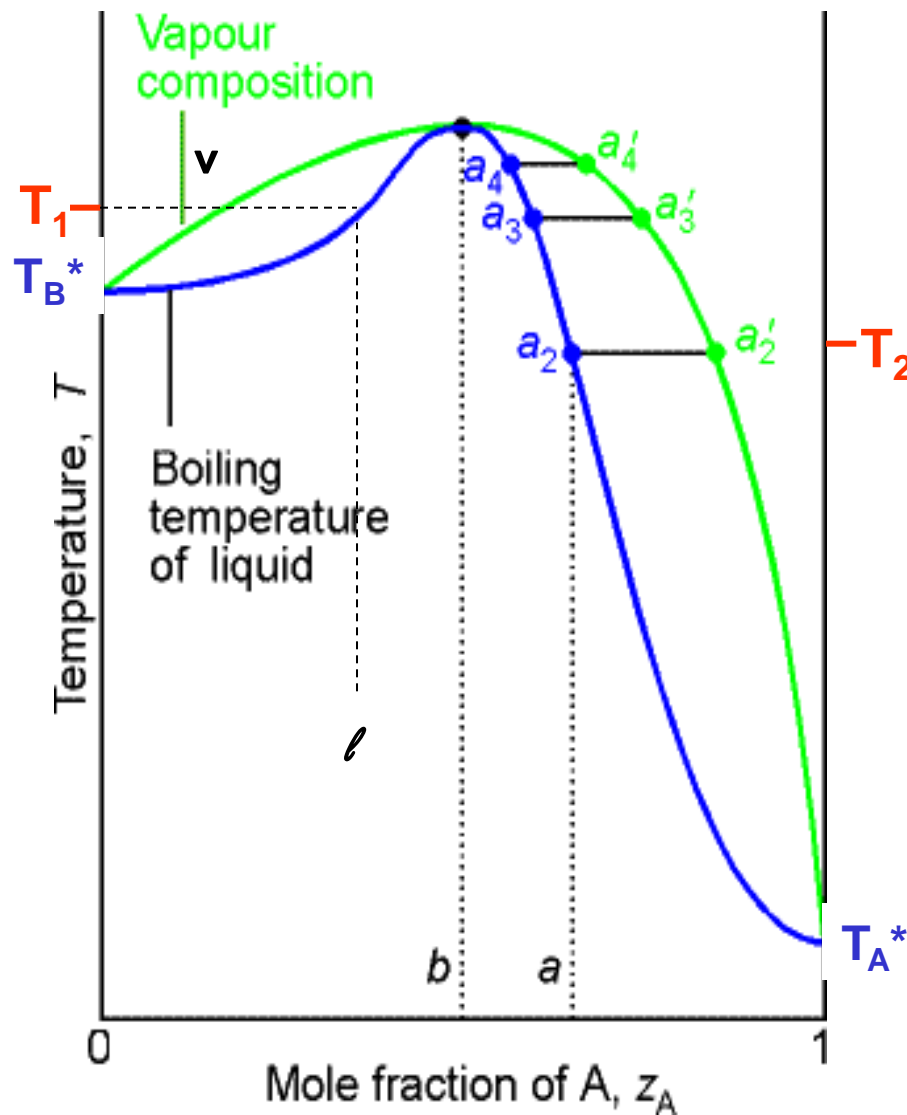


la fase liquida della miscela è meno stabile di quella dei componenti puri e bolle ad una T minore dei componenti puri

Miscele azeotropiche con minimo nel punto di ebollizione

| Componente A | Componente B | T_b miscela azeotropica | % p/p di A in miscela |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Acqua, 100.0 °C | Alcool etilico, 78.3 °C | 78.15 °C | 4.4 |
| Acqua, 100.0 °C | Alcool isopropilico, 82.4 °C | 80.4 °C | 12.1 |
| Alcool metilico, 64.7 °C | Ioduro di metile, 44.5 °C | 39.0 °C | 7.2 |
| Alcool etilico, 78.3 °C | Acetato d'etile, 77.2 °C | 71.8 °C | 31 |
| Acqua, 100.0 °C | Acido butirrico, 163.5 °C | 99.4 °C | 18.4 |
| Alcool etilico, 78.3 °C | Benzene, 80.2 °C | 68.2 °C | 32.4 |
| Acido acetico, 118.5 °C | Toluene, 110.6 °C | 105.4 °C | 28 |

➤ **AZEOTROPO DI MASSIMO** : è presente un valore massimo della T di ebollizione (alla composizione b)
 Il punto di ebollizione della miscela ad una certa composizione è maggiore di quello dei liquidi puri



- La miscela con **composizione b** è detta miscela azeotropica
- Una volta raggiunta la composizione azeotropica (b), non è più possibile proseguire nella separazione per semplice distillazione. In b il vapore e il liquido hanno la stessa composizione
- La miscela azeotropica bolle senza variazione di composizione (come se fosse un liquido puro)

In b L e V hanno la stessa composizione

Es: HCl-H₂O
 acetone/cloroformio

L'azeotropo di massimo si osserva nelle miscele che presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult (interazioni maggiori tra molecole diverse che tra molecole uguali)



la fase liquida della miscela è più stabile di quella dei componenti puri

La distillazione di un sistema con azeotropo porta ad un componente puro e alla miscela azeotropica

Miscele azeotropiche con massimo nel punto di ebollizione

| Componente A | Componente B | T_b miscela azeotropica | % p/p di B in miscela |
|------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Acqua, 100.0 °C | Acido formico, 100.8 °C | 107.1 °C | 77.5 |
| Acqua, 100.0 °C | Acido cloridrico, -84.0 °C | 108.6 °C | 20.2 |
| Acqua, 100.0 °C | Acido solforico, 10.5 °C | 338 °C | 98.3 |
| Acetone, 56.4 °C | Cloroformio, 61.2 °C | 64.7 °C | 80 |
| Fenolo, 181.5 °C | Anilina, 184.4 °C | 186.2 °C | 58 |

Diagrammi di stato Solido – Liquido di sistemi binari

Utili per individuare le regioni T-composizione dove **S e L possono coesistere**

Generalmente un sistema in cui sono presenti fase L e fase S viene detto ***sistema condensato***

Nello studio degli equilibri S-L di solito non si considera la fase vapore e si lavora a P atmosferica

$$\begin{array}{l} F = 4 - P \\ F' = 3 - P \end{array} \quad \leftarrow \quad \text{generalmente si sceglie } P \text{ cost (1 atm)}$$

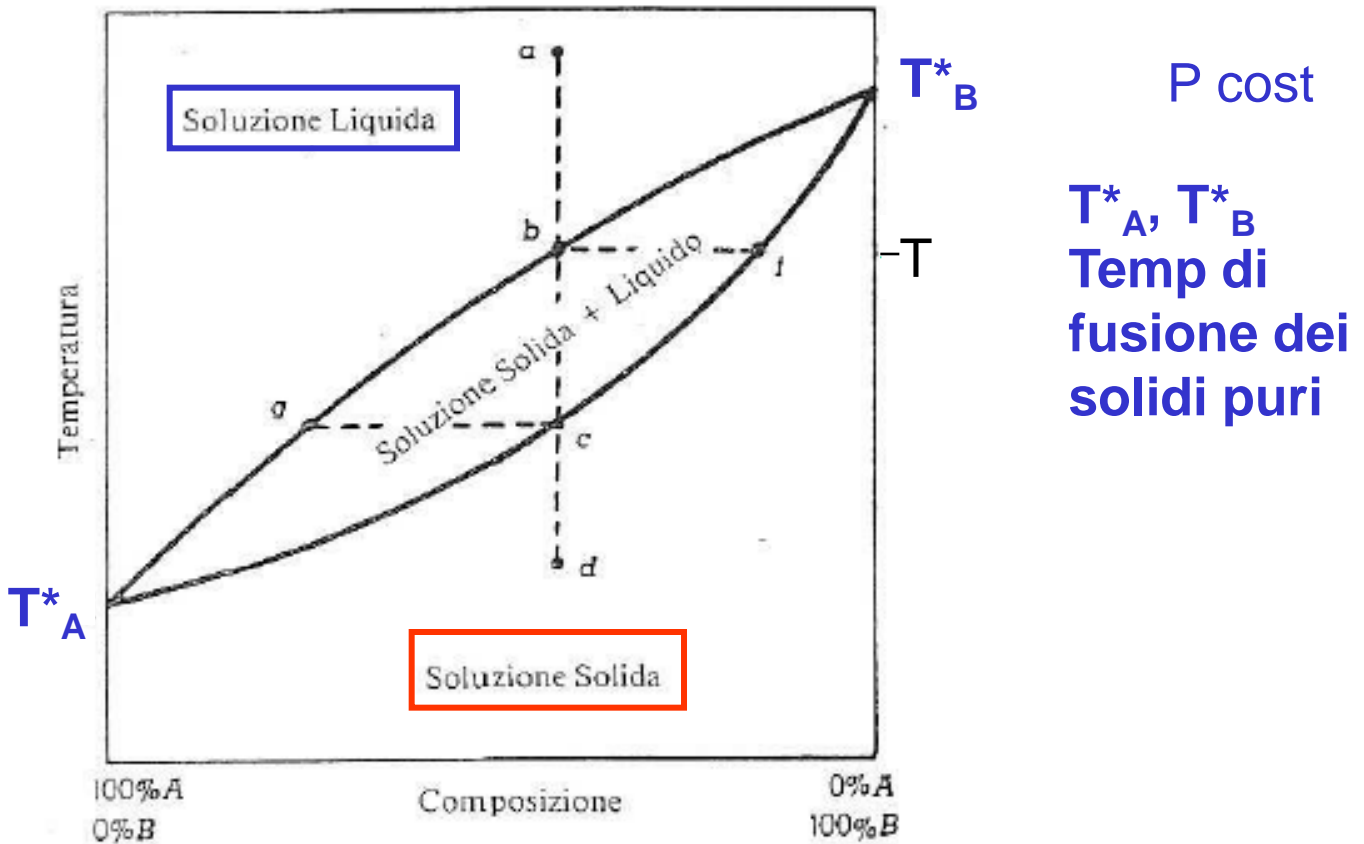
Gli equilibri S-L sono molto numerosi e di varia complessità.

Considereremo solo i casi più semplici

1. I 2 componenti A e B sono completamente miscibili nella fase solida e nella fase liquida (soluzioni solide)

Se una miscela L di A e B è raffreddata (punto a), ad una certa T (Temp. di gelo) il solido comincerà a separarsi (punto b). Il valore del punto di gelo dipende dalla composizione della miscela liquida **e varia con continuità**

Il diagramma che si ottiene è costituito da due curve



La curva superiore rappresenta le T del punto di gelo
La curva inferiore rappresenta le T del punto di fusione
Le T di gelo e di fusione variano in modo regolare con la composizione

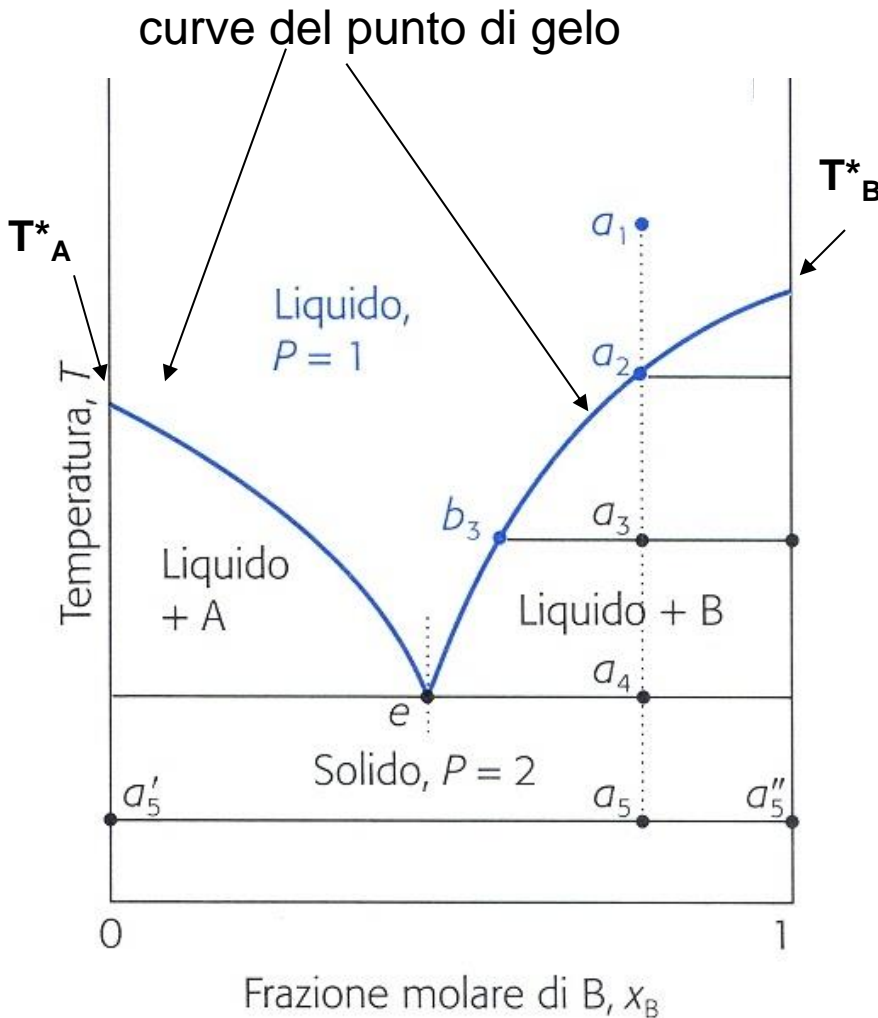
Es. : leghe metalliche [Cu - Ni ; Au - Pt]

2-naftolo - naftalene (composti organici non polari)

2. I due componenti **A e B** sono **immiscibili nella fase solida** e **miscibili nella fase liquida**

Se una miscela liquida di 2 componenti A e B simili viene raffreddata ad una certa T fase solida comincerà a separarsi dalla fase liquida

La T di gelo dipenderà dalla composizione della miscela liquida



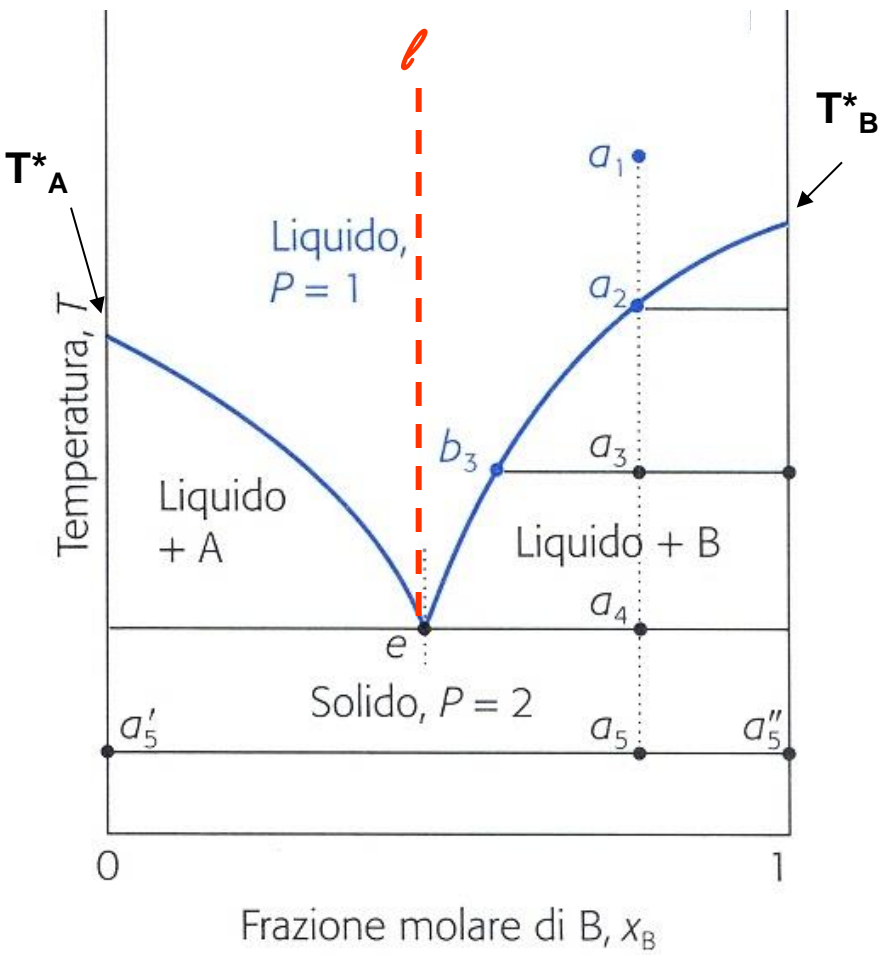
curva $T_A^* - e$:
abbassamento del punto di gelo di A per aggiunta di B

curva $T_B^* - e$:
abbassamento del punto di gelo di B per aggiunta di A

punto e : eutettico.

entrambi i solidi sono in equilibrio con la fase liquida : $F'=0$

Al di sotto della T del punto eutettico non può esistere fase liquida



Considero un sistema rappresentato dalla linea a_1 - a_5 :

- a_1 : liquido
- a_2 : comincia a separarsi B puro
- a_3 : siamo nella regione bifasica : la composizione del liquido è b_3 , quella del solido è B puro.
- a_4 : comincia a precipitare anche A.

T è la Temp dell'eutettico e resta costante fino a che tutto A+B è precipitato

- quando tutta la miscela è solidificata T può cominciare a scendere; in a_5 sono presenti due fasi solide

- la miscela eutettica è dotata del punto di fusione più basso. T_e è la minima temp. alla quale può esistere la miscela liquida
- le miscele a destra rispetto all'eutettico si raffreddano depositando B, quelle a sinistra depositando A

Es. : Bi/Cd ; KCl/AgCl

Analisi termica

Serve a costruire sperimentalmente i diagrammi S-L e a determinare la posizione del punto eutettico.

Una serie di miscele liquide a composizione nota sono fatte raffreddare lentamente e la T viene riportata in funzione del tempo in modo da **ottenere per ogni miscela una curva di raffreddamento**

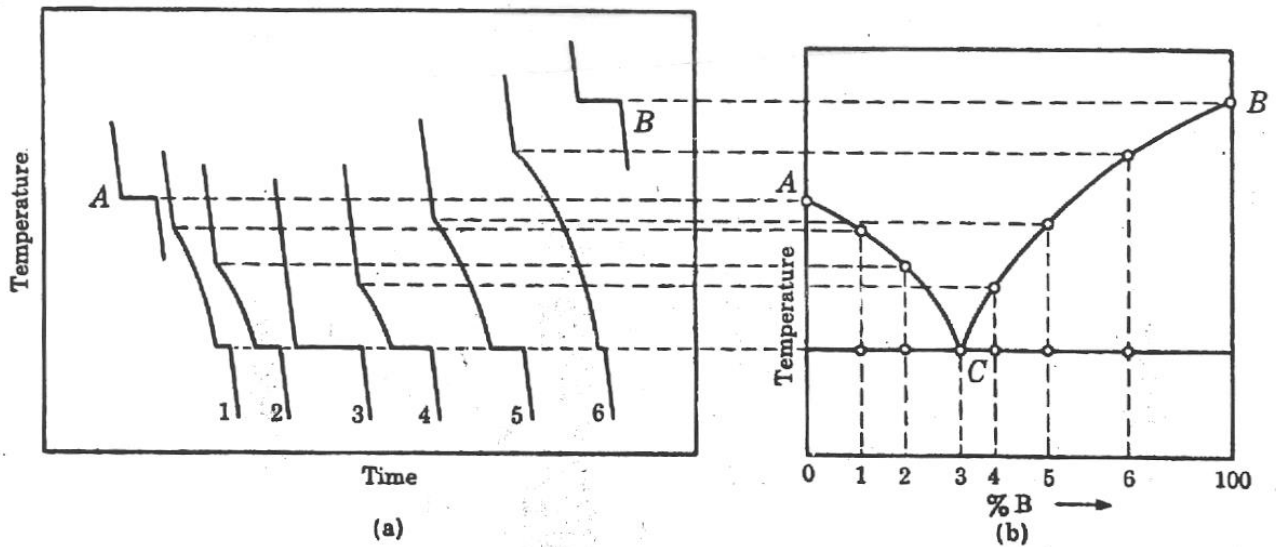


FIG. 41.3. Construction of phase diagram by thermal analysis, (a) cooling curves of pure A, B and mixtures of composition 1-6, (b) phase diagram

Si osservano essenzialmente due break nella T:

1° break : punto di gelo a quella composizione
la T del pto di gelo viene riportata in funzione della composizione e genera i punti connessi dalle linee AC e BC

2° break : punto eutettico : la T è la stessa a tutte le composizioni

Identificazione del farmaco mediante eutettici

Le temperature eutettiche di sostanze, aventi lo stesso punto di fusione, in miscela con vari altri componenti sono, di regola, differenti.

Spesso utilizzate come sostanze da saggio: **benzanilide** (pf 163 °C), **fenacetina** (pf 134.5 °C), **salofene** (pf 191 °C)

Temperature eutettiche di farmaci con benzanilide

| Composto | Punto di fusione (°C) | Temperatura eutettica (°C) |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Allobarbitale | 173 | 144 |
| Ergotamina | 172-174 | 135 |
| Imipramina cloridrato | 172-174 | 109 |