Le miscele semplici

E' necessario saper trattare le proprietà TD delle sostanze quando sono mescolate tra loro. Consideriamo per prime **le MISCELE SEMPLICI,** caratterizzate dalla presenza di più componenti chimici in assenza di reazioni chimiche.

Ricordiamo che una miscela **omogenea** (cioè con composizione e proprietà uniformi in ogni parte del campione) è anche detta **SOLUZIONE.**

Le soluzioni possono esistere nelle 3 fasi:

- **gas** : soluzioni gassose (i gas possono mescolarsi in tutte le proporzioni)
- **liquida** : le soluzioni liquide sono le più comuni (soluzioni liquide, di gas o solido sciolti in un liquido o liquido sciolto in liquido)
- **solida** : sono principalmente leghe di 2 o più metalli

In una soluzione:

- il componente *più abbondante* è detto **solvente;**
- Il componente *meno abbondante* è detto **soluto**

Quando si trattano le miscele è importante saper **esprimere il contributo che ciascun componente dà alle proprietà termodinamiche** che caratterizzano la miscela.

Il contributo che ciascun componente dà dipende dalla **composizione della miscela**

Per composizione di una miscela si intende la distribuzione in peso /in moli/ in volume…. dei componenti della miscela.
La composizione indica quali specie sono presenti e le loro quantità rispetto alla quantità totale di miscela.

In generale **la quantità di ciascun componente presente nella miscela** si può esprimere con diverse grandezze

- **Molarità (M)** (moli soluto/volume soluzione (L))
- **Molalità (m)** (moli soluto/ Kg solvente)
- **Frazione molare (x_i)** (moli componente i-mo/moli totali)
- **Percenuale in peso**

….

Per studiare le miscele da un punto di vista termodinamico **la frazione molare** è spesso preferita perché è una grandezza adimensionale e non dipende dalla temperatura

La frazione molare di ciascuno dei componenti è espressa dalla relazione

$$x_i = \frac{moli\ componente\ i}{moli\ totali}$$

$$0 \leq x_i \leq 1$$

$$\sum_i x_i = 1$$

Considereremo solo **miscele binarie** (a due componenti)

Grandezze parziali molari

Per descrivere correttamente le proprietà di una miscela bisogna **definire delle grandezze** TD che tengano conto degli **effetti delle interazioni inter-molecolari tra molecole diverse** rispetto a quelle tra molecole uguali.

A seconda della composizione della miscela queste interazioni sono diverse e le **proprietà TD** , in particolare quelle **estensive,** diventano **dipendenti dalla composizione della miscela** Si introducono le **grandezze parziali molari.**

La grandezze parziale molare di un componente ***A*** in una miscela è definita come **la variazione di una grandezza TD estensiva totale della miscela** (V, G, …) quando si aggiunge una quantità infinitesima del componente ***A*** mantenendo costanti T, P e le quantità di tutti gli altri componenti.

La grandezza parziale molare più semplice da descrivere è **il volume parziale molare**

Volumi parziali molari

Il volume parziale molare $\mathbf{V_A}$ di una sostanza ***A*** all'interno di una miscela è il contributo che la sostanza A dà al volume totale della miscela.

Consideriamo i seguenti esempi:

1. Se si aggiunge 1 mole di H_2O ad un grande volume di acqua pura a 25 °C, il V del liquido aumenta di 18 cm^3

18 cm^3 è il volume molare di H_2O liquida

2. Se si aggiunge 1 mole di **H_2O** ad un grande volume di **Etanolo,** il V totale aumenta di 14 cm^3

14 cm^3 è il volume parziale molare di H_2O in etanolo puro

La ragione di questo diverso aumento del volume è che le molecole di H_2O in etanolo sono sostanzialmente circondate da molecole di etanolo. Le interazioni H_2O – etanolo sono diverse dalle interazioni H_2O-H_2O

3. Se si aggiunge 1 mole di H_2O ad una soluzione equimolare di H_2O ed EtOH**,** il V totale aumenta di 17 cm^3

17 cm^3 è il volume parziale molare di H_2O in una miscela equimolare di H_2O e EtOH

Per esprimere questo comportamento si utilizza **il volume parziale molare V_A del componente A, che esprime come varia il volume della saluzione per aggiunta di una quantità infinitesima di componente *A*, mantenendo costanti T,P e le quantità degli altri componenti**

Per una miscela con due component A e B i volumi parziali molari dei due componenti sono espresso dale relazioni:

$$V_A = \left(\frac{dV}{dn_A}\right)$$

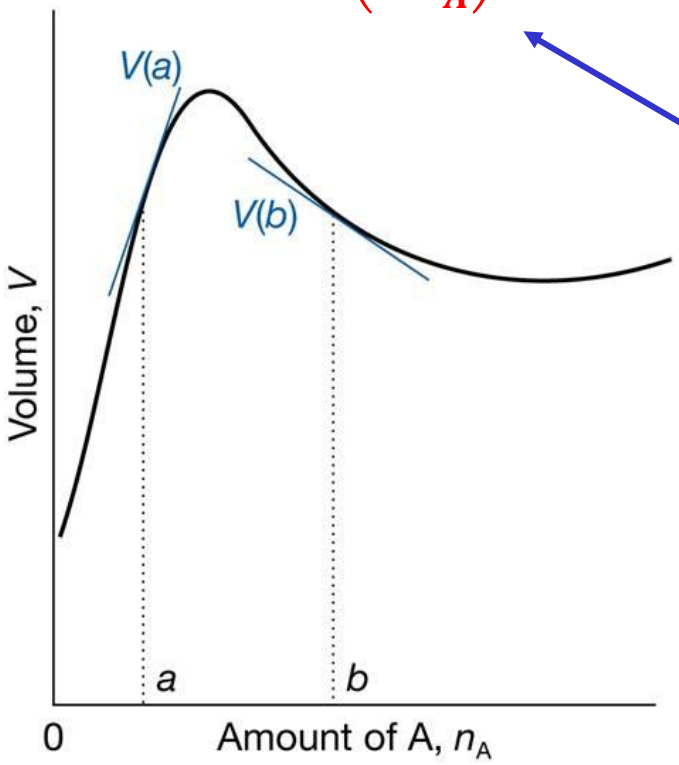
a T,P e n_B costanti

$$V_B = \left(\frac{dV}{dn_B}\right)$$

a T,P e n_A costanti

Se consideriamo **una miscela di due component A e B vediamo che cosa rappresenta il volume parziale molare di A** :

$$V_A = \left(\frac{dV}{dn_A}\right)$$ **a T,P e n_B costanti**



Volume parziale molare di A: la pendenza della curva in un determinato punto rappresenta V_A a quella composizione : V_A varia al variare della composizione :

Analogamente il volume parziale molare d B nella miscela considerata è

$$V_B = \left(\frac{dV}{dn_B}\right)$$ **a T,P e n_A costanti**

I volumi parziali molari V_A e V_B dipendono dalla composizione della miscela

Il volume totale della miscela A,B è dato da :

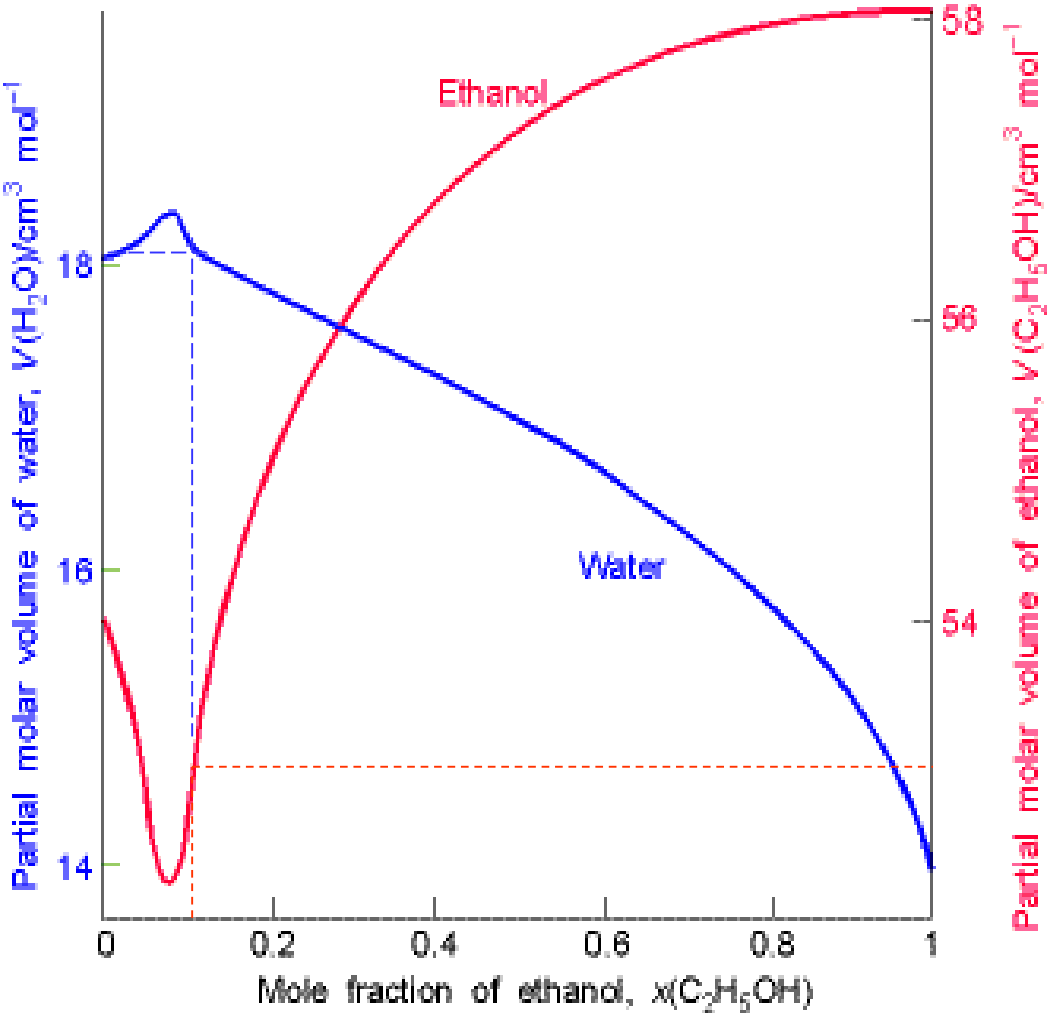
$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

Con V_A e V_B volumi parziali molari di A e B ad una certa composizione della miscela.

Se si conoscono V_A e V_B ad una certa composizione della miscela si può determinare il volume totale**.**

I volumi parziali molari si determinano sperimentalmente

Volumi parziali molari di H_2O e EtOH a P,T costanti



Energia di Gibbs parziale molare (o **potenziale chimico**)

Analogamente a quanto visto per il volume, il concetto di quantità parziale molare può essere utilizzato per altre grandezze TD estensive.

Ci interessa considerare **l'energia di Gibbs parziale molare detta anche potenziale chimico.**

Il potenziale chimico di un componente A di una miscela è il contributo della sostanza A all'en. di Gibbs totale della miscela

Per una miscela di due componenti A, B si definisce potenziale chimico di A :

$$G_A \equiv \mu_A = \left(\frac{dG}{dn_A}\right) \qquad \text{a T,P e } n_B \text{ costanti}$$

il potenziale chimico di A, μ_A esprime la variazione dell'energia di Gibbs totale della miscela per aggiunta di uan quantità infinitesima di A mantenendo T,P e moli di componente B costanti.

Analogamente si definisce **il potenziale chimico del componente B**:

$$G_B \equiv \mu_B = \left(\frac{dG}{dn_B}\right) \qquad \text{a T,P e } n_A \text{ costanti}$$

Energia di Gibbs totale per la miscela A,B :

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

L'enegia di Gibbs di una miscela dipende quindi dalla composizione della miscela oltreche' da T e da P

$G = G(T,P,n_A,n_{B,,}\, n_{C,}\ldots..)$

Quindi l'energia di Gibbs può variare se variano T,P e la composizione della miscela :

$$dG = VdP - SdT + \boldsymbol{\mu_A dn_A} + \mu_b dn_B + \mu_C dn_C + \ldots.$$

Per una miscela di due componenti A,B si può scrivere che la variazione di G è data da:

$$\boldsymbol{dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B}$$

se T,P costanti l'equazione diventa

$$\boldsymbol{dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B}$$

E' importante ricavare una relazione che colleghi il potenziale chimico di una gas in una miscela alla sua pressione parziale:

Potenziale chimico di un gas in una miscela e dipendenza da P

Ricordiamo la relazione per la variazione dell'energia di Gibbs di un gas perfetto con la P a T costante

$$\Delta G = G_f - G_i = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Consideriamo quantità molari e riscriviamo l'espressione come

$$G_m(P_f) = G_m(P)_i + RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Se $P_i = P°$ (P standard=1bar), si può porre $G_m(P_i) = G°_m$ e quindi

$$G_m(P) = G_m^0 + RT \ln \frac{P}{P°}$$

Per una **miscela di gas ideali** ogni componente j ha una pressione parziale $\boldsymbol{P_j}$ e G_m deve essere sostituito con l'energia parziale molare o potenziale chimico μ_j.

Pertanto l'espressione diventa

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \frac{P_j}{P°}$$

potenziale chimico del gas j nella miscella con pressione parziale Pj

potenziale chimico del componente j puro alla P standard (= $G°_m$)

L'espressione $\mu_j = \mu_j^0 + RT\, ln \frac{P_j}{P^\circ}$

mostra **la dipendenza del potenziale chimico di una gas in una miscela dalla sua pressione parziale** : il potenziale aumenta all'aumentare della pressione parziale del gas

Proprietà termodinamiche di miscele omogenee (soluzioni) liquide

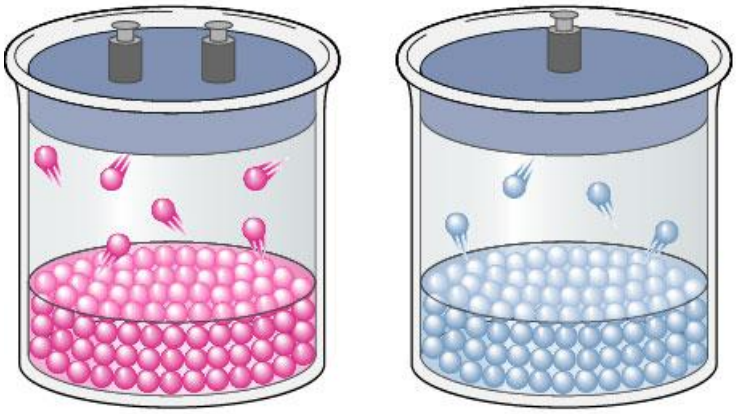
Si consideri ora una miscela liquida. Per studiare le sue proprietà TD bisogna saper esprimere il potenziale chimico di una sostanza in fase liquida in funzione della composizione della miscela liquida.

Consideriamo prima un liquido puro.
Il liquido sia posto in un recipiente chiuso.
Per descrivere termodinamicamente questo sistema è necessario :

- stabilire quali sono le fasi presenti
- esprimere le condizioni dell'equilibrio tra le fasi presenti
- saper esprimere il potenziale chimico della fase liquida

Ricordare che :

Liquido volatile : liquido che ha un' alta pressione di vapore (evapora facilmente)



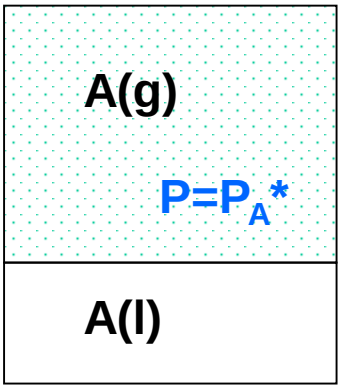
Solution A Solution B

Quando un solvente puro è introdotto in un recipiente chiuso ad una certa T, si instaura un equilibrio dinamico in cui il n. di molecole che passano dalla sup. del liquido alla fase vapore è uguale al n. di molecole che dalla fase vapore rientrano nel liquido

La pressione del vapore in equilibrio con il liquido ad una certa T è detta **tensione (pressione) di vapore**

- se il recipiente è chiuso, la pressione di vapore aumenta sino ad arrivare al valore di equilibrio
- se il recipiente è aperto, l'equilibrio non viene mai raggiunto, e il liquido evapora

1. Equilibrio liquido-vapore per un liquido puro A



Condizione di equilibrio

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g)$$

NB Denoteremo le grandezze relative alle sostanze pure con l'asterisco in apice !

per un gas A puro il potenziale chimico in funzione di P è

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{P_A^*}{P^\circ}$$

P_A^* è la pressione del gas A puro

all'equilibrio tra fase liquida e fase vapore

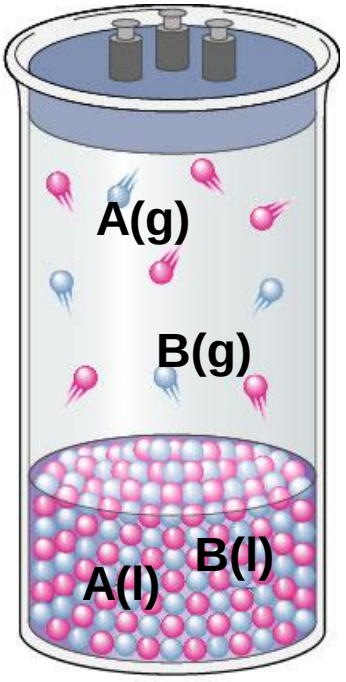
$$\mu_A^*(l) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ}$$

↓

Espressione che correla Il potenziale chimico del liquido puro alla pressione del suo vapore

2. Equilibrio L-V per una miscela binaria di liquidi volatili .

Siano A e B due liquidi volatili in un recipiente chiuso a T costante : la parte superiore del recipiente è occupata dalla fase vapore in equilibrio con la soluzione liquida sottostante.



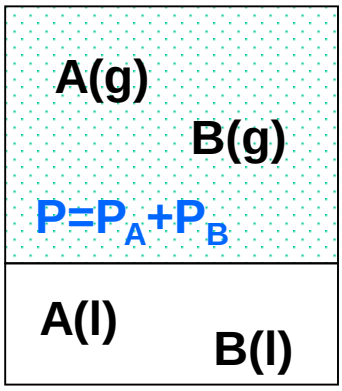
Solution of A and B

condizione di equilibrio tra fase liquida e fase vapore per la miscela a T,P costanti :

$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

il potenziale chimico di ciascun componente in fase liquida deve essere uguale al potenziale chimico di quel componente nella fase vapore



Condizione di equilibrio a T,P costanti

$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

μ_A (l) è il potenziale chimico di A nella miscela liquida; analogamente per B. All'equilibrio, essendo $\mu_A(g) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$ **avremo:**

$$\mu_A(l) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

Pressione parziale di A nella miscela in fase vapore

Si può ricavare $\mu_A^0(g)$ dalla relazione del potenziale per una sostanza pura $\mu_A^*(l)$:

$$\mu_A^0(g) = \mu_A^*(l) - RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ}$$

Sostituendo in $\mu_A(l)$ si ottiene la seguente espressione

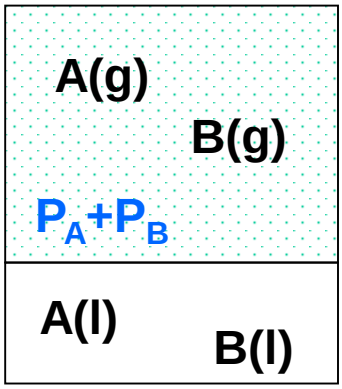
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Potenziale chimico di un liquido A in una miscela

che ha come riferimento il potenziale del liquido puro $\mu_A^*(l)$ in equilibrio con il vapore puro alla pressione p_A^* **.Questa relazione esprime come varia il potenziale del liquido A in miscela al variare della sua pressione nella fase vapore**

Riepilogo

In una miscela di liquidi volatili l'equilibrio L-V è raggiunto quando il potenziale chimico di un componente nella fase vapore è uguale al potenziale chimico di quello stesso componente nella miscela in fase liquida.



Condizione di equilibrio

$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

Abbiamo dimostrato che : - il potenziale chimico di un componente nella miscela in fase gassosa si esprime come:

$$\mu_A(g) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

il potenziale chimico di un componente nella miscela in fase liquida si esprime come:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Vediamo ora come questa relazione può essere correlata alla composizione della miscela liquida

Consideriamo una miscela in fase liquida in equilibrio con la sua fase vapore. Se i due liquidi sono molto affini (ad es. benzene/ toluene) **esiste una relazione** espressa **dalla LEGGE di RAOULT** che lega P parziale di un componente A in una miscela gassosa con la sua frazione molare nella miscela liquida

$$P_A = x_A P_A^*$$ **LEGGE di RAOULT**

la p.di vapore parziale di un componente di una miscela gassosa è proporzionale alla sua frazione molare nella miscela liquida: la costante di proporzionalità corrisponde alla pressione di vapore di A puro

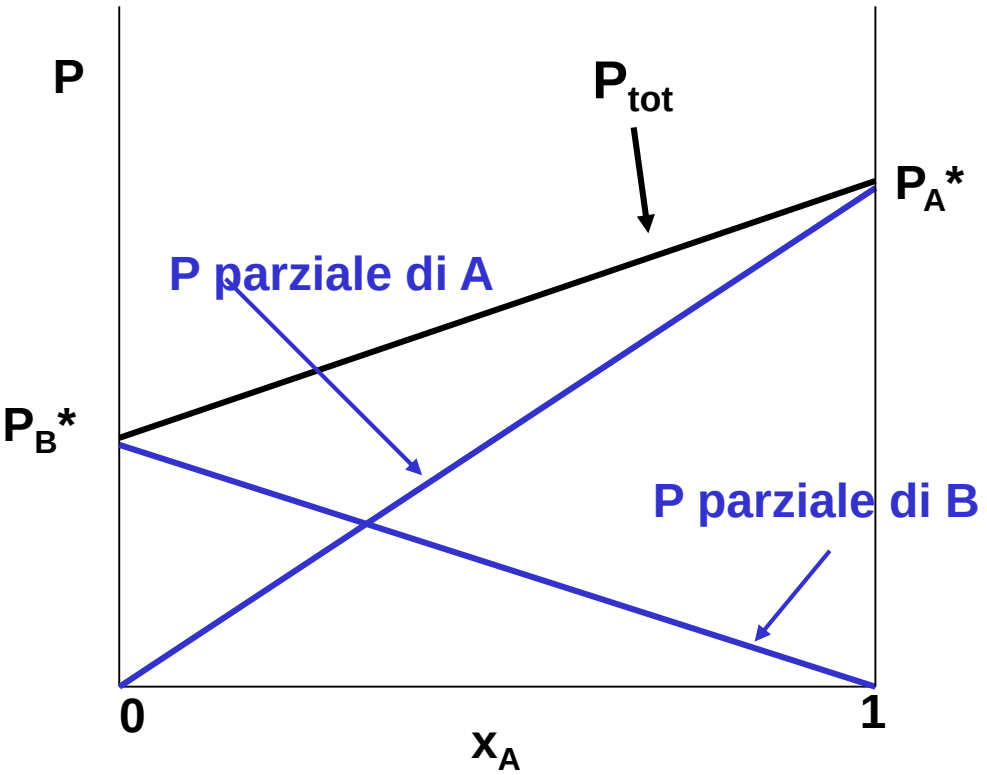
Questa relazione deriva da misure sperimentali eseguite su miscele di liquidi volatili dal chimico francese F. Raoult

Una miscela di 2 liquidi volatili A e B che seguono la legge di Raoult in tutto il range di composizione è detta *MISCELA IDEALE*

Legge di Raoult : interpretazione grafica

Il seguente grafico mostra come variano le pressioni parziali di vapore dei due componenti di una miscela al variare della frazione molare dei componenti nella miscela liquida (composizione)

diagramma P – composizione secondo la legge di Raoult



$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

la pressione totale è

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$

$$= P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

Non tutte le soluzioni binarie di liquidi volatili si comportano in modo ideale. Distinguiamo:

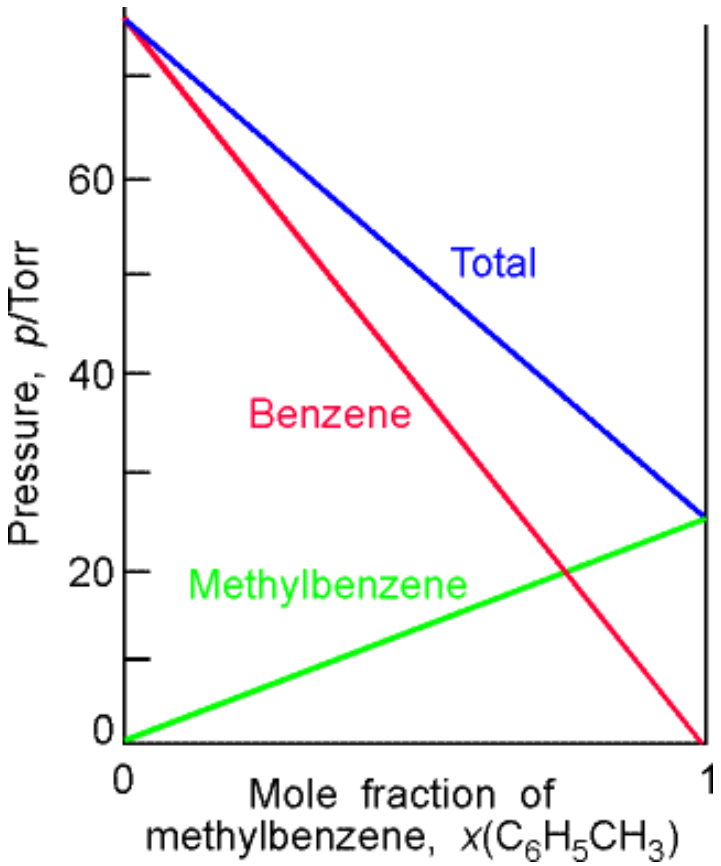
1. **Soluzioni ideali : seguono la legge di Raoult: $P_A = x_A P_A^*$ e il potenziale chimico del liquido A si può scrivere come:**

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Il potenziale chimico di un componente A nella fase liquida :

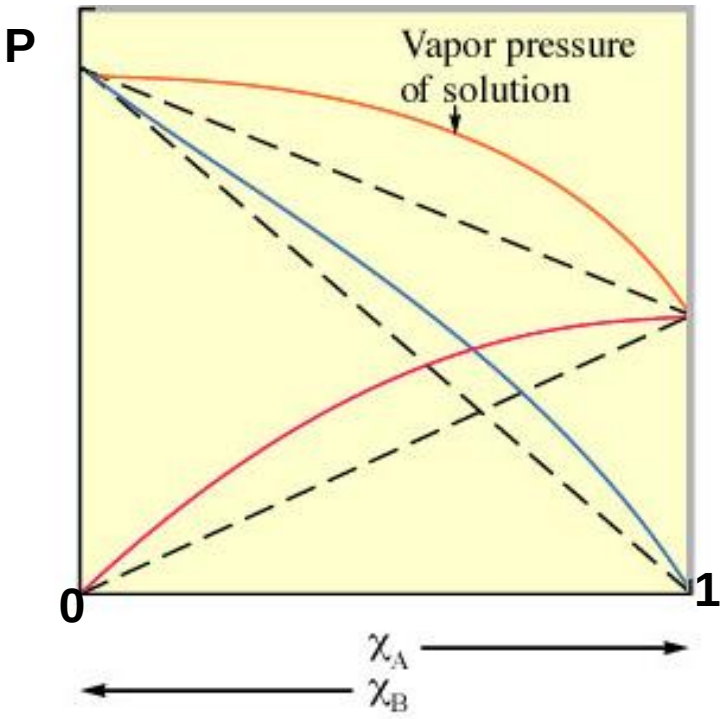
- **dipende dalla composizione della fase liquida;**
- **è sempre minore del potenziale chimico di A liquido puro.**

Es. : miscela BENZENE - TOLUENE



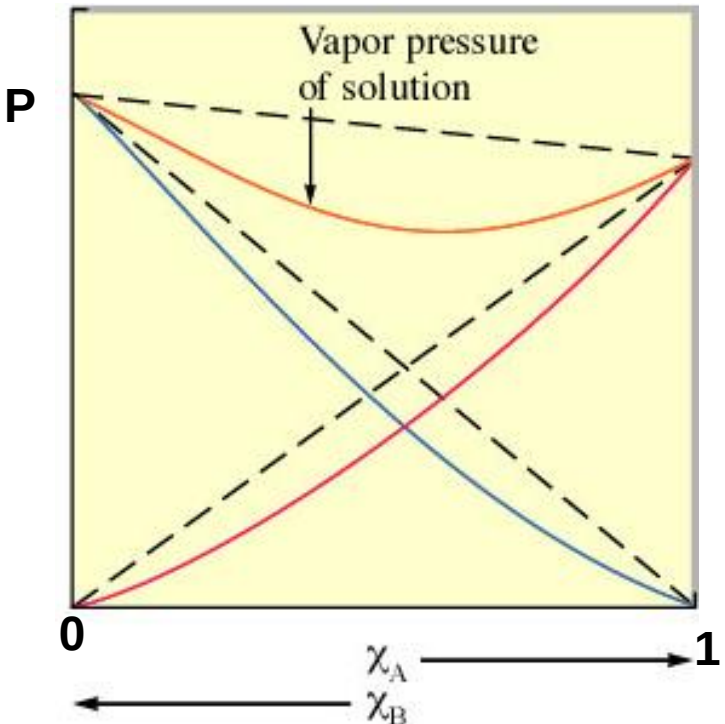
Benzene e Toluene sono composti volatili con una struttura simile e quindi forze intermolecolari simili. Una loro soluzione si comporta idealmente

2. Miscele non ideali. Per molte soluzioni binarie di liquidi volatile si osservano **deviazioni sia positive che negative dalla legge di Raoult : le interazioni tra A e B sono diverse da quelle A-A e B-B**



Es: CS_2/acetone

Deviazioni positive : le forze intermolecolari tra molecole diverse (A-B) nel L sono piu' deboli che tra molecole simili (A-A, B-B): le molecole hanno una maggior tendenza a passare dal L alla fase vapore rispetto al comportamento ideale



Es. Acetone/cloroformio

deviazioni negative: comportamento opposto (interazioni in soluzione L più forti tra molecole diverse quindi minor tendenza a passare in fase vaporei)

Riassumendo per una miscela ideale di due liquidi volatili

Una miscela di 2 liquidi A e B è definita ideale quando i due liquidi sono perfettamente solubili tra di loro e la loro miscelazione non comporta variazioni di volume o di temperatura.

In una miscela ideale le interazioni tra molecole diverse sono identiche a quelle tra molecole uguali; il comportamento di queste miscele è regolato da due leggi:

Fase vapore : legge di Dalton

la pressione di vapore in equilibrio con una miscela di due liquidi volatili è data dalla somma delle pressioni di vapore parziali dei suoi componenti individuali:

$$P = P_A + P_B \ , \ P_A = y_A P, \ P_B = y_B P$$

Fase liquida : Legge di Raoult

la pressione di vapore di un componente di una miscela ideale di due liquidi è uguale alla pressione di vapore del componente puro moltiplicata per la sua frazione molare nella miscela liquida.

$$P = P_A + P_B$$

$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

3. Soluzioni diluite ideali

Sperimentalmente si è osservato che le deviazioni dall'idealità sono molto più marcate per il soluto (componente in difetto) che per il solvente (componente in eccesso).
Il solvente si comporta in modo quasi ideale (cioè segue la legge di Raoult)

Il chimico inglese Henry trovò sperimentalmente che **per soluzioni diluite** (a bassa concentrazione di soluto) la pressione di vapore del soluto è proporzionale alla sua frazione molare nel liquido attraverso una costante di proporzionalità (empirica) diversa dalla pressione del vapore puro.

Questa nuova costante è la **costante di Henry.**
Indicando con B il soluto (componente in difetto)

$$P_B = x_B K_B$$ **Legge di Henry**

K_B ha le dimensioni di una pressione

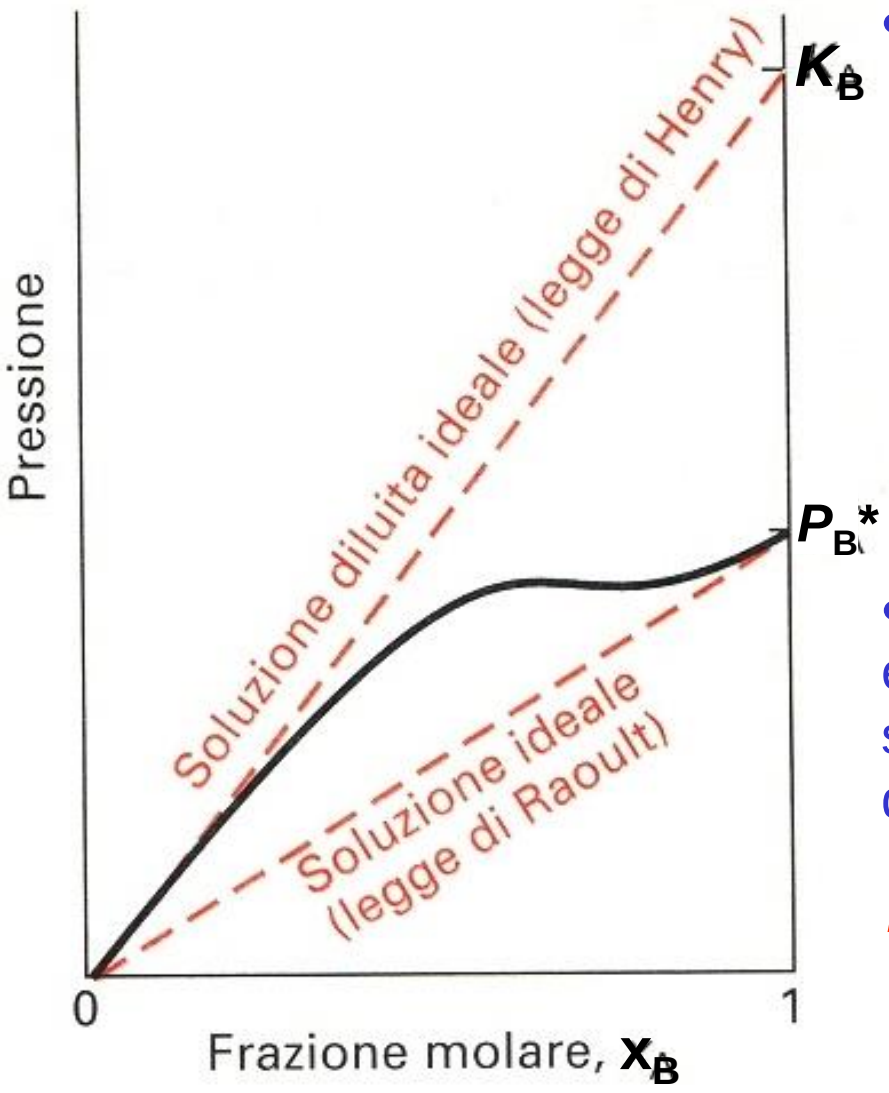
Vediamo come si può determinare empiricamente K_B estrapolandola dai dati sperimentali

Legge di Henry : interpretazione grafica

$$P_B = x_B K_B$$

Per soluzioni molto diluite (solvente in forte eccesso rispetto al soluto)

Il solvente (componente in eccesso) si comporta in modo quasi ideale (segue la legge di Raoult)
Il soluto (componente in forte difetto) segue la legge di Henry



- quando B è **SOLUTO** ($x_B \rightarrow 0$) la sua p.di v. varia secondo la la legge di Henry

  $P_B = x_B K_B$

- quando B è in forte eccesso ($x_B \rightarrow 1$) la sua p. di v. è descritta dalla legge di Raoult

  $P_B = x_B P_B^*$

legge di Henry

$$P_B = x_B K_B$$

Per x_B soluto, la variazione di P_B con x_B e' ancora lineare ma la costante di proporzionalita' non è più P_B^* ma K_B **(costante di Henry espressa in atm)**

per $x_B \rightarrow 0$ $\quad P_B = x_B K_B$

Le soluzioni in cui :

Il Solvente	**Il Soluto**
obbedisce alla legge di Raoult	**obbedisce alla legge di Henry**

sono anche dette **soluzioni diluite ideali**

La legge di Henry è utile per studiare la solubilità dei gas nei liquidi.
Quando un gas è posto a contatto con un liquido entra in soluzione in misura più o meno grande. La quantità di gas disciolto è misurata dalla sua concentrazione.
La solubilità è la massima concentrazione che un soluto può avere in un solvente

La legge di Henry fornisce una relazione di proporzionalità tra la solubilità di un gas in un liquido (x_B) e la sua pressione parziale P_B

$$P_B = x_B K_B$$

Le costanti di Henry sono tabulate per diversi gas disciolti in liquidi.

La tabella sottostante riporta la K di Henry per diversi gas disciolti in H_2O

Gas (in H_2O)	K/(torr)
CO_2	1.25×10^6
H_2	5.34×10^7
N_2	6.51×10^7
O_2	3.30×10^7

T= 298 K