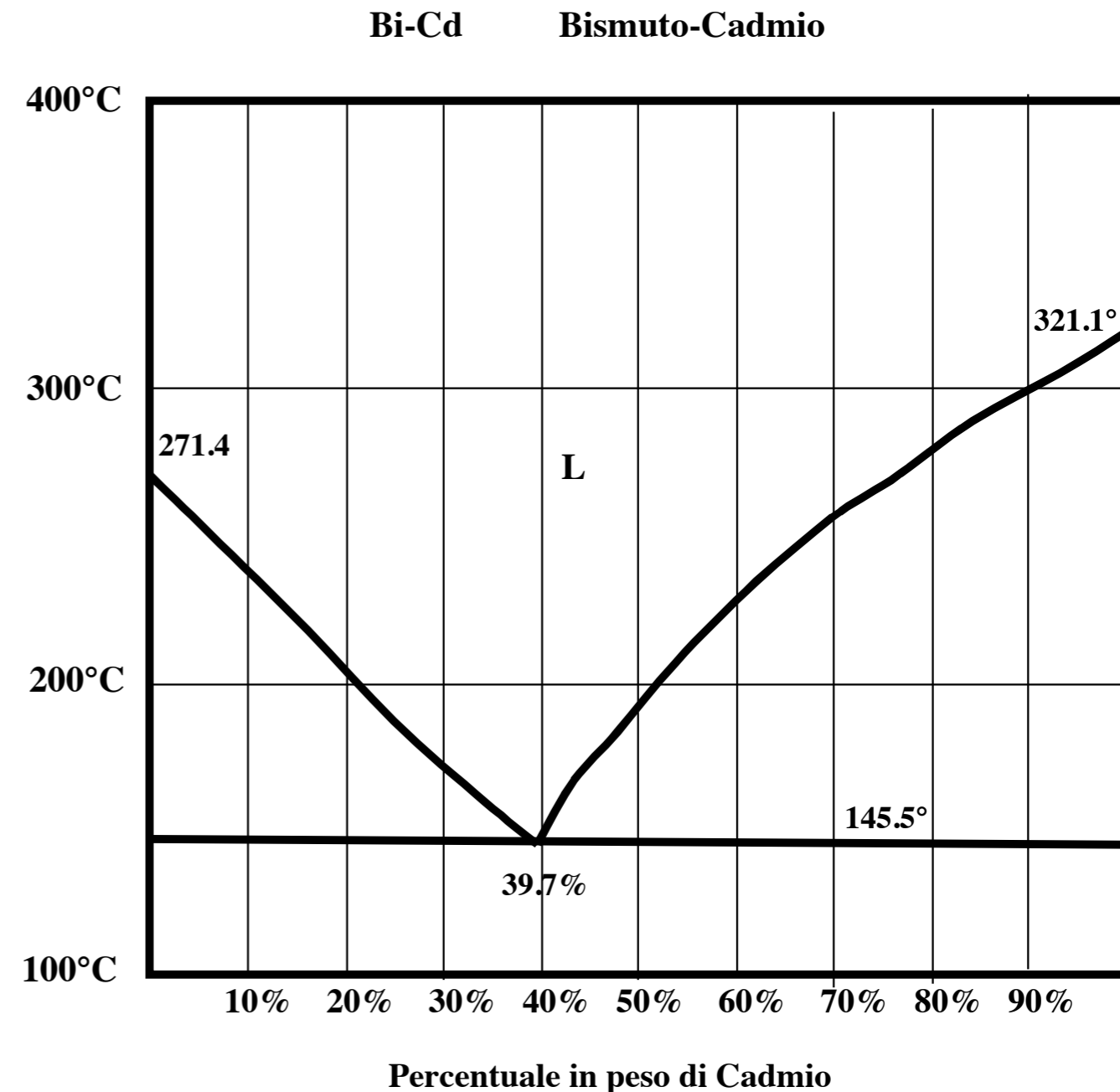


# Equilibri solido-liquido e proprietà colligative

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

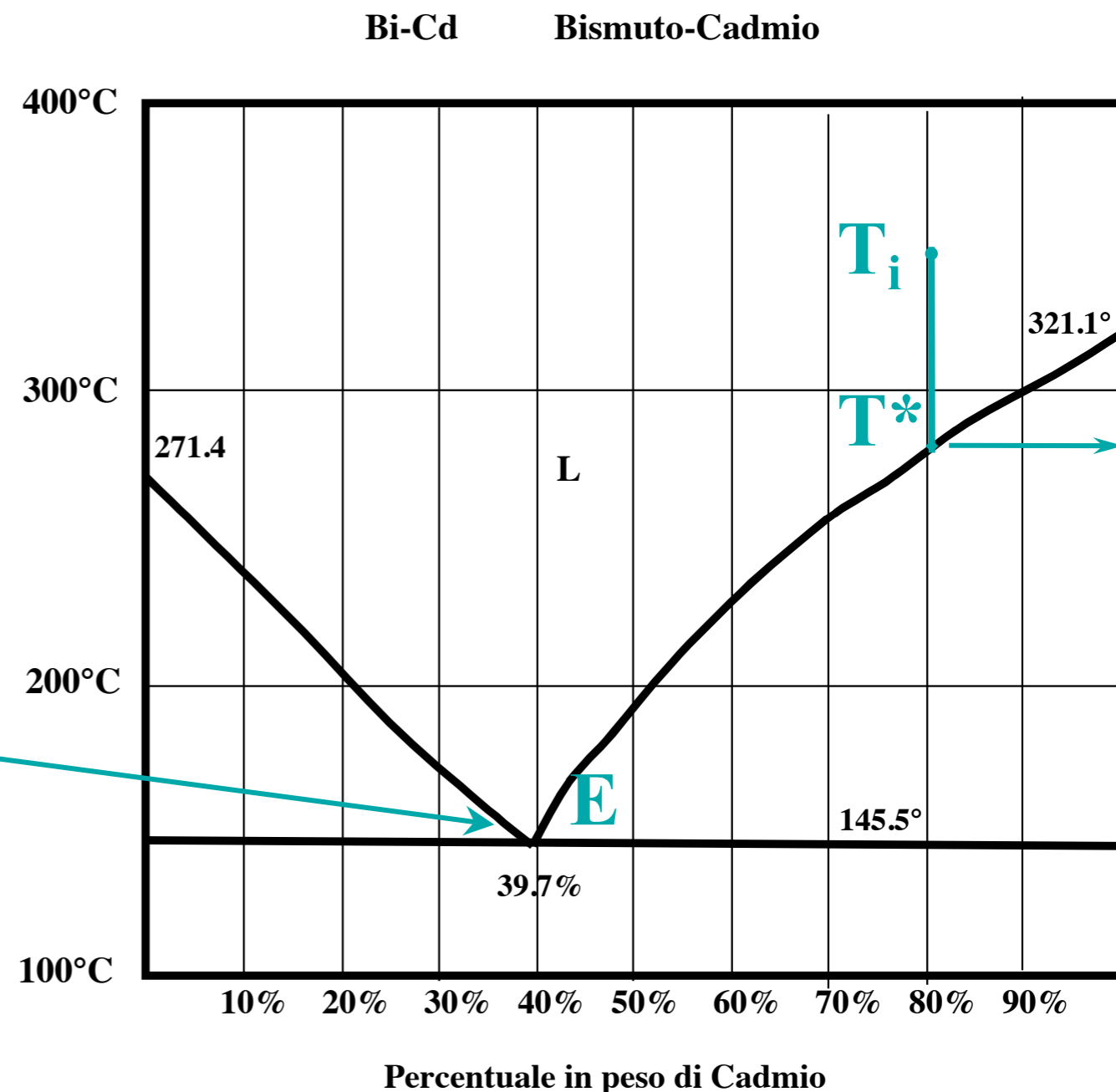
# Equilibrio solido-liquido

- il diagramma (a  $P=\text{cost}$ ) mostrato si riferisce a una miscela di due specie miscibili allo stato liquido ma immiscibili allo stato solido
- Tale diagramma prende il nome di **Diagramma Eutettico Semplice**



# Equilibrio solido-liquido

- se, da una temperatura  $T_i$  al di sopra del punto di fusione, si abbassa la temperatura, si arriva ad una temperatura  $T^*$  in cui uno dei due solidi, il solvente, precipita allo stato puro.
- $T^*$  è normalmente minore di  $T_i$
- Il punto “E” è detto “eutettico”



# Analisi dell'equilibrio: miscela bicomponente in equilibrio solido-liquido

- Distinguiamo due fasi: quella solida (apice “S”) e quella liquida (apice “L”)
- Definiamo la specie ad alta concentrazione nel liquido “solvente”, “1”
- L'altra specie prende il nome di “soluto”, “2”
- La relazione di equilibrio rispetto alla specie “1” ( il solvente) è

$$\hat{f}_1^S(T^*, P, x^S) = \hat{f}_1^L(T^*, P, x^L)$$

$$f_1^S(T^*, P) = x_1 \gamma_1 f_1^L(T^*, P)$$

- Ovviamente, se  $T^* = T_{m1}$  (temperatura di fusione del puro solvente)

$$f_1^S(T_{m1}, P) = f_1^L(T_{m1}, P) \Rightarrow x_1 = \frac{1}{\gamma_1}$$

# Analisi dell'equilibrio: miscela bicomponente in equilibrio solido-liquido

➤ Solitamente,  $T^* < T_{m1}$

$$f_1^S(T^*, P) = x_1 \gamma_1 f_1^L(T^*, P) \Rightarrow \ln(x_1 \gamma_1) = \ln\left(\frac{f_1^S(T^*, P)}{f_1^L(T^*, P)}\right)$$

$$G_i(T, P) = RT \ln(f_i) + \Gamma_i(T)$$

$$\ln(x_1 \gamma_1) = \frac{G_1^S(T^*, P) - G_1^L(T^*, P)}{RT} = -\frac{\Delta G_1^{\text{fus}}(T^*, P)}{RT}$$

➤ Oss. : per basse pressioni

$$\ln\left(\frac{f_1^S(T^*, P)}{f_1^L(T^*, P)}\right) \approx \ln\left(\frac{f_1^S(T^*, P_0)}{f_1^L(T^*, P_0)}\right) \quad \Delta G_1^{\text{fus}}(T^*, P) \approx \Delta G_1^{\text{fus}}(T^*, P_0)$$

# Analisi dell'equilibrio: miscela bicomponente in equilibrio solido-liquido

$$\ln(x_1\gamma_1) = -\frac{\Delta G_1^{\text{fus}}(T^*, P_0)}{RT^*}$$

“ $\Delta$ ” si riferisce  
alla differenza  
fra fuso e solido

$$\Delta G_1^{\text{fus}}(T^*) = \Delta H_1^{\text{fus}}(T^*) - T^* \Delta S_1^{\text{fus}}(T^*)$$

$$\Delta H_1^{\text{fus}}(T^*) = \Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1}) + \int_{T_{m1}}^{T^*} \Delta C_{p1} dT = \Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1}) + \Delta C_{p1}^{\text{mh}}(T^* - T_{m1})$$

$$\Delta S_1^{\text{fus}}(T^*) = \Delta S_1^{\text{fus}}(T_{m1}) + \int_{T_{m1}}^{T^*} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT = \Delta S_1^{\text{fus}}(T_{m1}) + \Delta C_{p1}^{\text{ms}} \ln\left(\frac{T^*}{T_{m1}}\right)$$

$$\Delta S_1^{\text{fus}}(T_{m1}) = \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{T_{m1}}$$

# Analisi dell'equilibrio: miscela bicomponente in equilibrio solido-liquido

$$\ln(x_1\gamma_1) = -\frac{\Delta G_1^{\text{fus}}(T^*, P_0)}{RT^*}$$

“ $\Delta$ ” si riferisce  
alla differenza  
fra fuso e solido

$$\frac{\Delta G_1^{\text{fus}}(T^*)}{RT^*} = \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT^*} \left( \frac{T_{m1} - T^*}{T_{m1}} \right) + \frac{\Delta C_{p1}^{\text{mh}}}{RT^*} (T^* - T_{m1}) - \frac{\Delta C_{p1}^{\text{ms}}}{R} \ln \left( \frac{T^*}{T_{m1}} \right)$$

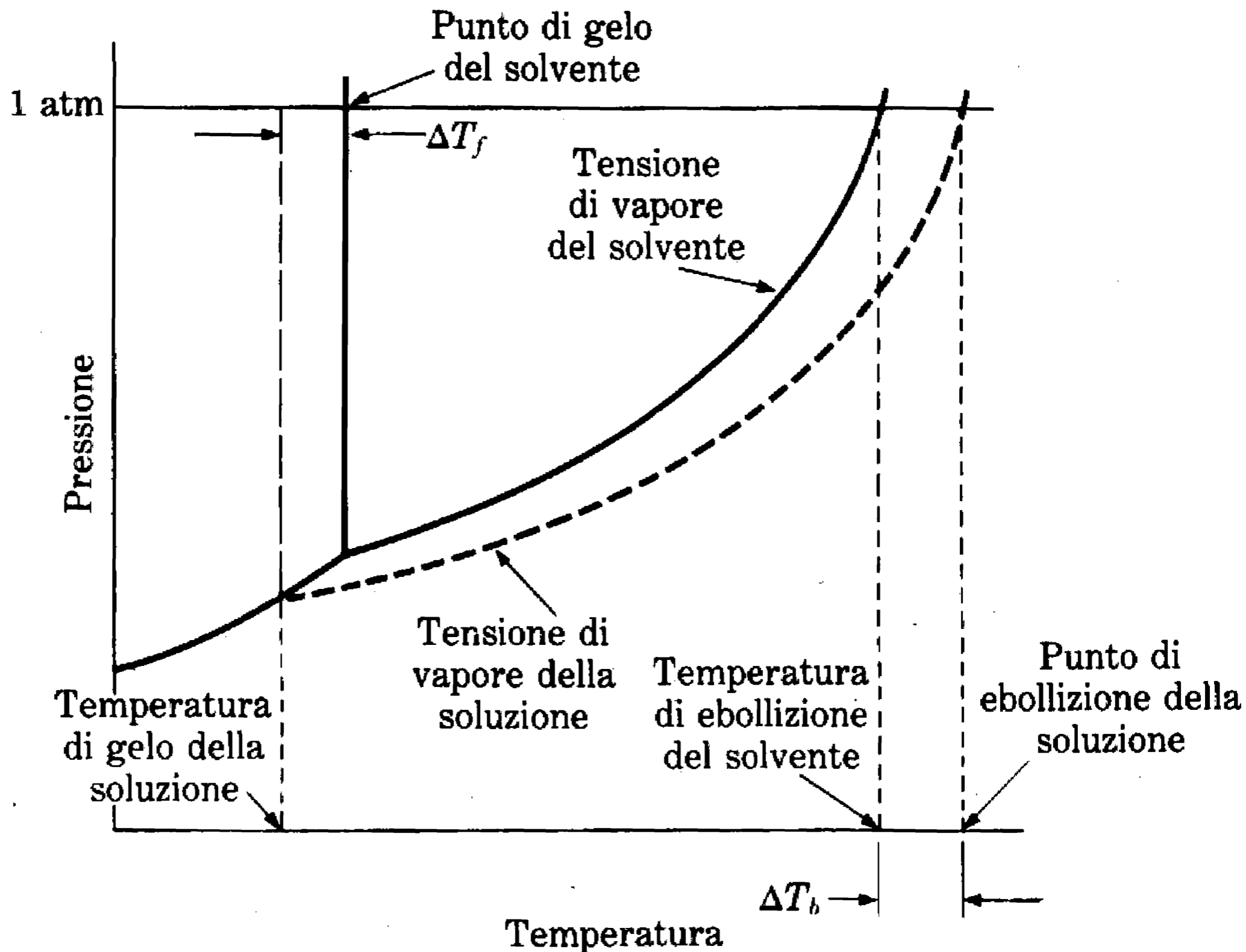
$$\ln(x_1) = -\ln(\gamma_1) - \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT^*} \left( \frac{T_{m1} - T^*}{T_{m1}} \right) - \frac{\Delta C_{p1}^{\text{mh}}}{RT^*} (T^* - T_{m1}) + \frac{\Delta C_{p1}^{\text{ms}}}{R} \ln \left( \frac{T^*}{T_{m1}} \right)$$

# Le proprietà colligative

- Sono proprietà caratteristiche delle soluzioni (ideali), dipendenti dal numero di particelle del soluto (e non dalla sua natura chimica) contenute in un certo volume di solvente
- **ABBASSAMENTO CRISCOPICO:** se si aggiunge una piccola frazione molare di soluto ad un solvente e si abbassa la temperatura, si raggiunge una temperatura  $T^*$  a cui il solvente inizia a precipitare come un solido puro.  $T^*$  è minore della temperatura di solidificazione del solvente puro
- **INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO:** se si aggiunge una piccola frazione molare di un soluto non volatile ad un solvente, la soluzione inizia a bollire ad una temperatura  $T^*$  più alta della temperatura di ebollizione del solvente puro
- **PRESSIONE OSMOTICA:** è la pressione che si deve esercitare affinché non si abbia il passaggio di un solvente attraverso una membrana semipermeabile che divide due soluzioni a diversa concentrazione di soluto



# Abbassamento crioscopico ed innalzamento ebullioscopico



# Abbassamento crioscopico

- Si tratta di un equilibrio solido-liquido

$$\ln(x_1) = -\ln(\gamma_1) - \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT^*} \left( \frac{T_{m1} - T^*}{T_{m1}} \right) - \frac{\Delta C_{p1}^{\text{mh}}}{RT^*} (T^* - T_{m1}) + \frac{\Delta C_{p1}^{\text{ms}}}{R} \ln\left(\frac{T^*}{T_{m1}}\right)$$

- Se  $T_{m1}$  e  $T^*$  non sono molto lontane fra loro

$$\ln(x_1) \approx -\ln(\gamma_1) - \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT_{m1}^2} (T_{m1} - T^*)$$

- Se  $x_1 \approx 1$ ,  $\ln(\gamma_1) \approx 0$

$$\ln(x_1) \approx -\frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT_{m1}^2} (T_{m1} - T^*)$$

# Abbassamento crioscopico

$$\ln(x_1) \approx -\frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT_{m1}^2} (T_{m1} - T^*)$$

➤ Se  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 \approx 0$        $\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

$$T_{m1} - T^* \approx \frac{RT_{m1}^2}{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})} x_2$$

$$x_2 \approx \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT_{m1}^2} (T_{m1} - T^*)$$

# Abbassamento crioscopico

$$\ln(x_1) \approx -\frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT_{m1}^2} (T_{m1} - T^*)$$

➤ Se  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 \approx 0$        $\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

$$T_{m1} - T^* \approx \frac{RT_{m1}^2}{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})} x_2 \qquad x_2 \approx \frac{\Delta H_1^{\text{fus}}(T_{m1})}{RT_{m1}^2} (T_{m1} - T^*)$$

**costante crioscopica**, dipendente dalle sole proprietà del solvente

# Innalzamento ebullioscopico

➤ Si tratta di un equilibrio fra un gas puro ed una miscela liquida

$$\hat{f}_1^V(T^*, P, y) = \hat{f}_1^L(T^*, P, x)$$

$$f_1^V(T^*, P) = x_1 \gamma_1 f_1^L(T^*, P)$$

$$\ln(x_1 \gamma_1) = \ln\left(\frac{f_1^V(T^*, P)}{f_1^L(T^*, P)}\right)$$

$$\ln(x_1 \gamma_1) = \frac{G_1^V(T^*, P) - G_1^L(T^*, P)}{RT^*} = \frac{\Delta G_1^{\text{vap}}(T^*, P)}{RT^*}$$

# Innalzamento ebullioscopico

$$\ln(x_1\gamma_1) = \frac{\Delta G_1^{\text{vap}}(T^*, P)}{RT^*}$$

“ $\Delta$ ” si riferisce  
alla differenza fra  
vapore e liquido

temperatura di ebollizione della  
specie 1 pura alla pressione P

$$\frac{\Delta G_1^{\text{vap}}(T^*)}{RT^*} = \frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{b1})}{RT^*} \left( \frac{T_{b1} - T^*}{T_{b1}} \right) + \frac{\Delta C_{p1}^{\text{mh}}}{RT^*} (T^* - T_{b1}) - \frac{\Delta C_{p1}^{\text{ms}}}{R} \ln \left( \frac{T^*}{T_{b1}} \right)$$

$$\ln(x_1) = -\ln(\gamma_1) + \frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{b1})}{RT^*} \left( \frac{T_{b1} - T^*}{T_{b1}} \right) + \frac{\Delta C_{p1}^{\text{mh}}}{RT^*} (T^* - T_{b1}) - \frac{\Delta C_{p1}^{\text{ms}}}{R} \ln \left( \frac{T^*}{T_{b1}} \right)$$

# Innalzamento ebullioscopico

$$\ln(x_1) = -\ln(\gamma_1) + \frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{\text{bl}})}{RT^*} \left( \frac{T_{\text{bl}} - T^*}{T_{\text{bl}}} \right) + \frac{\Delta C_{p1}^{\text{mh}}}{RT^*} (T^* - T_{\text{bl}}) - \frac{\Delta C_{p1}^{\text{ms}}}{R} \ln \left( \frac{T^*}{T_{\text{bl}}} \right)$$

➤ Se  $T_{\text{m1}}$  e  $T^*$  non sono molto lontane fra loro, e se  $\ln(\gamma_1) \approx 0$

$$\ln(x_1) \approx \frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{\text{bl}})}{RT_{\text{bl}}^2} (T_{\text{bl}} - T^*)$$

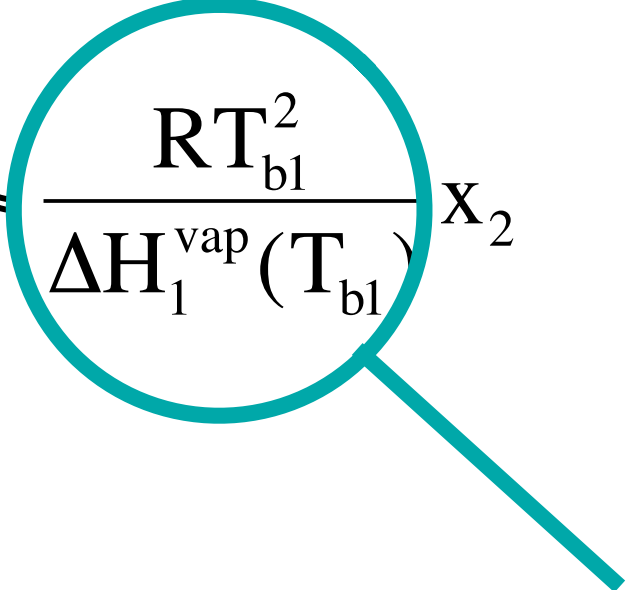
➤ Se  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 \approx 0$

$$\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

$$x_2 \approx -\frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{\text{bl}})}{RT_{\text{bl}}^2} (T_{\text{bl}} - T^*)$$

# Innalzamento ebullioscopico

$$x_2 \approx -\frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{\text{bl}})}{RT_{\text{bl}}^2} (T_{\text{bl}} - T^*)$$

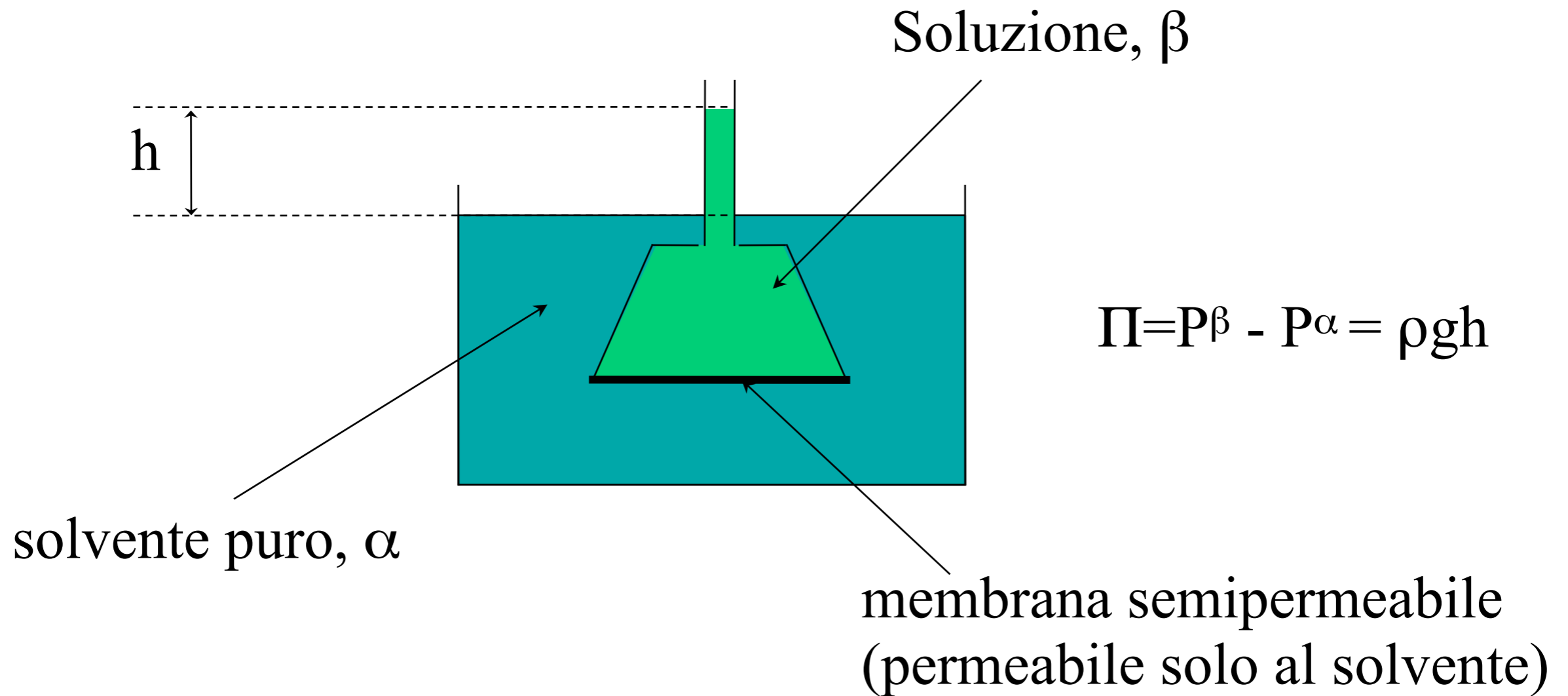
$$(T^* - T_{\text{bl}}) \approx \frac{RT_{\text{bl}}^2}{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{\text{bl}})} x_2$$


$$x_2 \approx \frac{\Delta H_1^{\text{vap}}(T_{\text{bl}})}{RT_{\text{bl}}^2} (T^* - T_{\text{bl}})$$

**costante ebullioscopica**, dipendente dalle sole proprietà del solvente



# Pressione osmotica



➤ Si tratta di un equilibrio fra un liquido puro ed una miscela liquida

$$f_1(T, P^\alpha) = x_1^\beta \gamma_1^\beta f_1(T, P^\beta)$$

# Pressione osmotica

$$f_1(T, P^\alpha) = x_1^\beta \gamma_1^\beta f_1(T, P^\beta)$$

$$f_i(T, P_2) = f_i(T, P_1) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V_i dP\right) \approx f_i(T, P_1) \exp\left[\frac{V_i^L(P_2 - P_1)}{RT}\right] \quad \text{a } T = \text{cost}$$

$$\exp\left[\frac{V_1^L(P^\alpha - P^\beta)}{RT}\right] = x_1^\beta \gamma_1^\beta$$

$$\Pi = P^\beta - P^\alpha = -\ln(x_1^\beta \gamma_1^\beta) \frac{RT}{V_1^L}$$

# Pressione osmotica

$$\Pi = P^\beta - P^\alpha = -\ln(x_1^\beta \gamma_1^\beta) \frac{RT}{V_1^L}$$

➤ Se  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 \approx 0$

$$\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

e se  $\ln(\gamma_1) \approx 0$

$$\Pi = P^\beta - P^\alpha = x_2^\beta \frac{RT}{V_1^L}$$

# Pressione osmotica

$$\Pi = P^\beta - P^\alpha = x_2^\beta \frac{RT}{V_1^L}$$

$$x_2^\beta = \frac{\text{moli soluto}}{\text{moli soluto} + \text{moli solvente}} \approx \frac{\text{moli soluto}}{\text{moli solvente}}$$

$$V_1^L \cdot (\text{moli solvente}) = V_{\text{tot}}^{\text{solvente}} \approx V_{\text{tot}}^{\text{soluzione}} \quad \frac{(\text{moli soluto})}{V_{\text{tot}}^{\text{soluzione}}} = C_2^\beta$$

$$\Pi = P^\beta - P^\alpha = C_2^\beta RT$$