

I CAMBIAMENTI DI FASE IN SOLUZIONE

Qualunque specie in soluzione può cambiare fase.

PRECIPITAZIONE: passaggio dalla soluzione alla fase solida.

Nei prossimi equilibri consideriamo $s =$ solvente, $x =$ soluto.

EQUILIBRIO SOLUZIONE - FASE GASSOSA

LEGGE DI RAULT: la tensione di vapore del solvente in soluzione è $P_v(S) = P_v(S) x_s$

Se x è l'unico soluto, vale $\Delta P_v(S) = P_v(S) x_x$

SOLUZIONE IDEALE: la legge di Raoult vale anche per il soluto: $P_v(X) = P_v(X) x_x$, perciò $P_{tot} = P_v(S) + P_v(X)$

FASE GASSOSA: $x'_s = x_s / [x_s + x_x (P_v(X) / P_v(S))]$ e: $x'_x = x_x / [x_x + x_s (P_v(S) / P_v(X))]$, perciò vale la relazione: $P_v(S) > P_v(X) \Rightarrow x'_s > x_s, x'_x < x_x$ (cioè la miscela gassosa è ricca nel componente più volatile).

DISTILLAZIONE FRAZIONATA: procedimento che, mediante successive separazioni, permette di avere il componente più volatile in fase gassosa e il meno volatile in soluzione.

MISCELA AZEOTROPICA: miscela in cui i componenti hanno la stessa composizione in vapore e in soluzione.

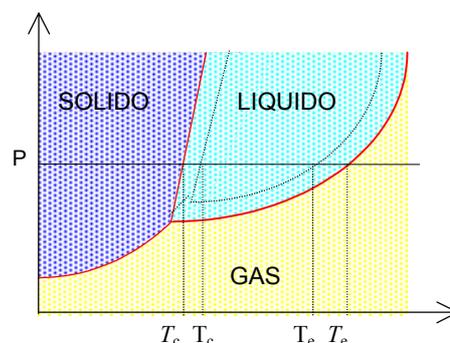
LEGGE DI HENRY: $P_v(X) = P^* x_x$; vale per il soluto in una soluzione diluita (P^* dipende dalla natura di soluto e solvente)

Se il soluto è poco volatile, vale: $P_{tot} = P_v(S)$

Poiché $P_v(S) < P_v(S)$, la temperatura T_e di ebollizione della soluzione è maggiore della temperatura T_e del solvente.

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO: $\Delta T_e = T_e - T_e = k_e m_x$ ($k_e =$ costante ebullioscopica)

Se il soluto è gassoso la legge di Henry indica la condizione di equilibrio tra soluto puro e soluto in soluzione.



EQUILIBRIO SOLUZIONE - FASE SOLIDA

Poiché $P_v(S) < P_v(S)$, la temperatura T_c di congelamento della soluzione è minore della temperatura T_c del solvente.

INNALZAMENTO CRIOSCOPICO: $\Delta T_c = T_c - T_c = k_c m_x$ ($k_c =$ costante crioscopica)

Se le soluzioni sono diluite, per il solvente vale: $\Delta T_c = k_c m_x$

per il soluto l'equilibrio tra soluto in soluzione e soluto puro è dato da: $\ln [X] = K' + K'' / T$.

Perciò in sostanze pure T_c e T_e sono costanti, in soluzione T_c e T_e variano con la concentrazione.

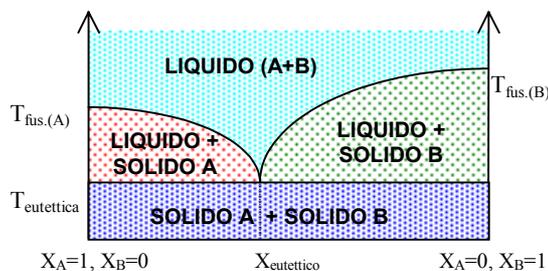
MISCELE DI DUE COMPONENTI E DIAGRAMMA EUTETTICO

Non considerando un complicato diagramma a tre variabili (P, T, x), si considerano le due più interessanti (T, x).

1) Due componenti miscibili allo stato liquido ma non miscibili allo stato solido

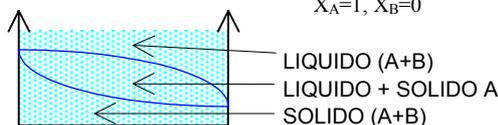
Raffreddando una soluzione la temperatura diminuisce finché non incontra la temperatura di equilibrio di uno dei componenti; la soluzione raggiunge la concentrazione eutettica e la miscela eterogenea (EUTETTICO) si congela con tale concentrazione.

EUTETTICO: solido costituito da cristalli mescolati con la stessa composizione della soluzione (ha temperatura di fusione più bassa di quella dei componenti).



2) Due componenti completamente miscibili

Non c'è una concentrazione eutettica.



EQUILIBRIO TRA DUE SOLUZIONI - OSMOSI

MEMBRANA SEMIPERMANENTE: è una membrana permeabile ad alcune sostanze e impermeabile ad altre.

OSMOSI: fenomeno per cui, data una membrana permeabile al solo solvente, se si hanno uguali pressioni idrostatiche e stesse temperature, il flusso di solvente della soluzione più diluita a quella più concentrata è maggiore del flusso inverso, l'effetto è neutralizzabile aumentando la pressione della soluzione più concentrata.

PRESSIONE OSMOTICA: è la pressione esercitata sulla membrana. $\pi = M_x R T$

SOLUZIONI ISOTONICHE: sono soluzioni che hanno la stessa pressione osmotica.

EQUILIBRIO DI UN SOLUTO TRA DUE SOLVENTI NON MISCIBILI

COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE: rapporto tra le concentrazioni del soluto nei due solventi ad equilibrio raggiunto.

PROPRIETA' COLLIGATIVE: sono proprietà che dipendono solo dalle concentrazioni, non dalla natura del soluto.

1) TENSIONE DI VAPORE

2) TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE DELLA SOLUZIONE CON SOLUTI NON VOLATILI

3) TEMPERATURA DI CONGELAMENTO DEL SOLVENTE IN SOLUZIONE

4) PRESSIONE OSMOTICA

(le costanti ebullioscopica e crioscopica dipendono solo dalla natura del solvente).

Se il soluto non è elettrolita valgono relazioni quali:

$$\Delta T_c = (k_c / m_s) (m_x / MM_x) ; \quad \pi = (R T / V) (m_x / MM_x)$$

COMPONENTE DI VAN'T HOFF: fattore correttivo, da porre a destra nelle equazioni precedenti se il soluto è elettrolita, che rappresenta il rapporto tra particelle di soluto e (m_x / MM_x) ; vale: $i = n \alpha + (1 - \alpha)$.