

BASI CHIMICO-FISICHE delle OPERAZIONI UNITARIE [CHIM-FIS 3]

appunti e schemi versione#B2 – Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

INDICE: [DIAGRAMMI DI FASE](#) – [PROPRIETÀ COLLIGATIVE](#) – [ESEMPI](#) – [ES.OSMOSI](#)

GENERALITA': i diagrammi di fase spiegano il **comportamento** di sostanze pure e sistemi a più componenti in condizioni di equilibrio **dinamico** tra fasi; ciò serve alla comprensione dei principi delle operazioni unitarie di **separazione** dei componenti di miscugli [p.es. evaporazione,...].

1) DIAGRAMMI DI FASE DI SOSTANZE PURE:

ACQUA -

CARATTERISTICHE:

- le curve in **nero** rappresentano i confini tra fasi;
- es.: Tebollizione [press.vapore=p esterna] a 1 bar 100°C;
- indicazione dei passaggi di stato: 1-1; 3-3; 4-4; variando la T [p] cambia la direzione della trasformazione;
- [N.B.:passaggio di stato 2-2 liq.-vap. per abbassamento p ≡ operazione flash];
- **PUNTO TRIPLO:** $p_c=0,006 \text{ bar}$ [611Pa], $T_c=0,01^\circ\text{C}$ [273,15K];
- punto **triplo** = quello a cui la superficie di separazione tra fasi scompare, con presenza di 1 fase;

● **REGOLA DELLE FASI:** [vedi preced.documento] → $V = C - F + N$;

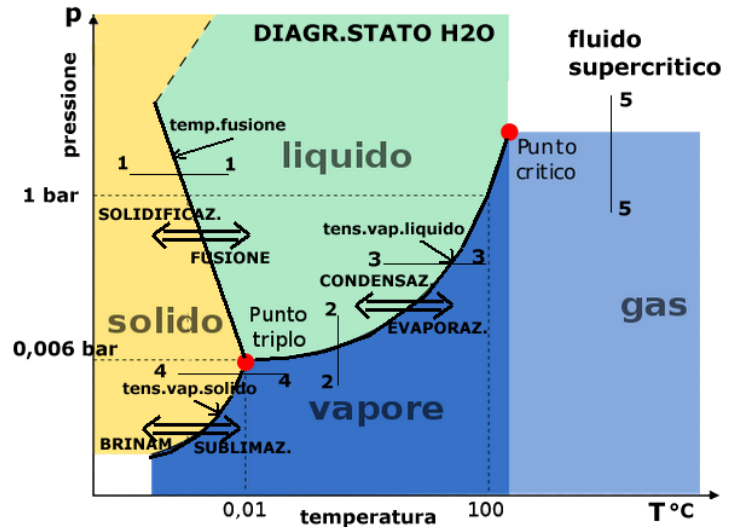
es.: su una curva [nera] → $V = 1 - 2 + 2 = 1$; data 1 variabile fisica si determina il punto;

es.: in una zona [colore] → $V = 1 - 1 + 2 = 2$; date 2 variab.fisiche per determinare il punto;

es.: punto triplo ● → $V = 1 - 3 + 2 = 0$;

FLUIDO SUPERCRITICO:

- per $T > T_c$, $p > p_c$; simile ad un gas, densità intermedia gas/liquido, bassa viscosità, tensione superficiale=0 [no interfase];
- proprietà: elevate capacità solvente (dens>); es.: CO_2 $T_c = 31^\circ\text{C}$, $p_c = 73,8 \text{ bar}$ (bassa viscosità)
- usi industriali: estrazioni S/fluido (→caffaina, oli essenziali), depurazione, analisi cromatografiche,...



V	VARIANZA – N°GRADI DI LIBERTA'
C	COMPONENTI = n°sostanze presenti
F	FASI = n°fasi nel punto esaminato
N	N° variabili fisiche considerate [es.T;p]

2) SOSTANZE PURE – PASSAGGI DI FASE: EVAPORAZIONE ED EBOLLIZIONE

● passaggi di fase = situazione dinamica, con movimenti di particelle, rotture/attuazioni di legami;

● evaporazione= rottura di legami, forze intermolecolari, nella superficie di fase; minore richiesta di energia, avviene a qls.T;

● ebollizione = se il passaggio L→V avviene in tutta la massa;

► **influenza di T:** sulla distribuzione di en.cinetica tra particelle, sulla rottura di legami intermolecolari;

es. [vedi diagr.]: a Energia cinetica E_L la quantità di molecole a en.cin. elevata a T_3 risulta > di quella a T_2 ;

N.B.: le particelle che evaporano sottraggono energia a quelle restanti nel liq.

-caso sist. **APERTO**= continua **evaporazione** a qualsiasi T;

-caso sist. **CHIUSO**= **evaporazione**, a quella T, fino a situazione di equilibrio stabile evaporazione ↔ condensazione;

→ p_A° = pressione parziale o **tensione di vapore [sost.pura]**; funzione di T, aumenta con T; **ebollizione:** quando $p_A^\circ = P$ tot.sistema; [passaggio di stato a T= ebolliz. cost.].

EN.GIBBS E PASSAGGI DI STATO -

cfr.preced. EN.GIBBS = consente di prevedere l'andamento di una trasformazione, e la situazione di equilibrio dinamico tra fasi;

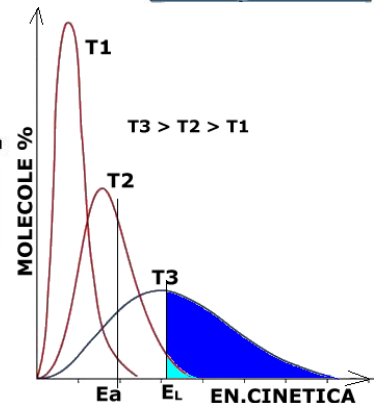
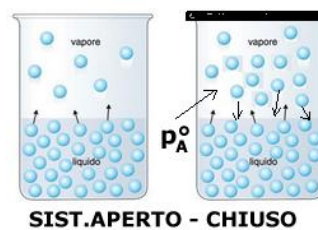
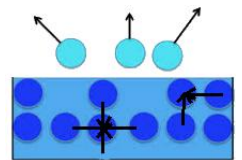
all'equilibrio per 1 mole [$G^* = \text{en.Gibbs specifica, per unità mole}$]: $G^*_{\text{LIQ}} = G^*_{\text{VAP}}$;

da qui si può ottenere la relazione tra pressione sul sistema e T di passaggio stato:

→ $dp/dT = \Delta H_{LV}/[T(V_1^* - V_2^*)]$; [con $\Delta H_{LV} = \text{cal.latente evap.cond.}$; $V^* = \text{vol.specif.fase } 1/2$];

[sost.pura] Eq. **CLAUSIUS-CLAPEYRON**: $\ln p_2/p_1 = \Delta H_{LV}/[R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)]$;

dall'equazione è possibile ricavare la **tensione di vapore** di un componente **puro**, considerando, tra due punti vicini 1 e 2 [$T_1, p_1; T_2, p_2$], costante il calore latente ΔH_{LV} [λ]; posto $K = \Delta H_{LV}/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$, si può anche scrivere $p_2 = p_1 e^K$



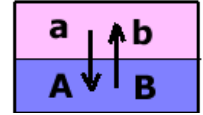
[INIZIO]

3) SOLUZIONI BINARIE - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE e proprietà COLLIGATIVE

caso **A** solvente – **B** soluto **solido**; [x fraz.molari, p° tens.vap compon.puro]

→ **legge Raoult**: $P = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B$; posto $p_B^\circ \cong 0$, sarà $P = p_A^\circ x_A$;

all'equilibrio: pressione parziale $[p_A]_{soluz.} < [p_A]_{compon.puro}$, sia per trasformazioni liq-vap che sol-vap; vedi diagr.fase per liq.puro [**linea intera**] // soluzioni acquose [**linea tratteggiata**]:



► **FENOMENI** [ebolliz.–condensaz.] dovuti alla presenza di **soluto** nella soluzione:

- **INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO**: [Teb.]soluzione > [Teb.]solvente puro;
 - **ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO**: [Tcond.]soluzione < [Tcond.]solvente puro;
- sono fenomeni dipendenti dalla **composizione** del **soluto**, → **proprietà colligative**;

[vedi **appendice**]

Es. **soluzione solvente A + 1soluto B**:

differenza di pressione solvente puro/soluzione: $\Delta p = p_A^\circ - p_A^\circ x_A = p_A^\circ (1-x_A) = p_A^\circ x_B$;

ANNOTAZIONE:

- la differenza di pressione è direttamente proporzionale alla frazione molare del **soluto**;

- rispetto al solvente puro, sulla superficie di una **soluzione** ci sono **meno** molecole di solvente: perciò il n° molecole di solvente della soluzione che evaporeranno sarà **minore**, rispetto al solvente puro, e questo porta a una minore tensione di vapore per la soluzione. da cui si può ottenere l'espressione per:

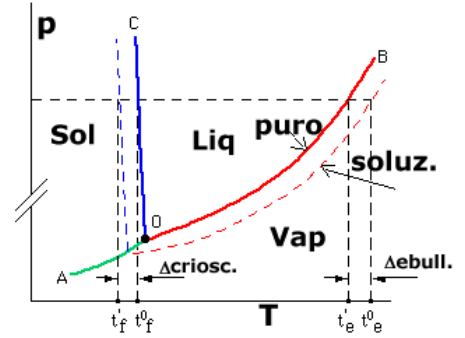
innalzam.ebullioscopico: $\Delta T_{EB} = x_B \cdot [RT^2/\Delta H_{EB}]$;

abbassamento crioscopico: $\Delta T_{CRIO} = x_B \cdot [RT^2/\Delta H_{FUS}]$;

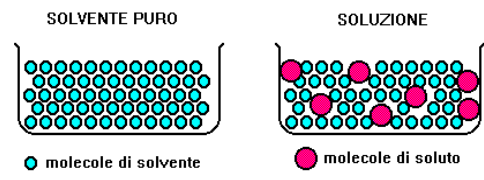
N.B.: il termine [] è cost., a una det.T dipende solo da tipo di solvente; si può anche scrivere:

$\Delta T_{EB} = K_{EB} \cdot m \cdot i$; $\Delta T_{CRIO} = K_{CRIO} \cdot m \cdot i$;

i=coeff.Van't Hoff≡n°particelle solutoB nel solventeA; **K_{eb},K_{crio}** cost.ebull./crioscop.; **m**=molarità del soluto [moli/dm³soluz.];



esempi:



TIPI DI SOLUTO:	ESEMPI	coefficiente i
Soluto non dissociato	Saccarosio, zuccheri	i = 1
Elettrolita completamente dissociato	NaCl	i = 2
	CaCl ₂	i = 3
	Na ₃ PO ₄	i = 4
Elettrolita parzialmente dissociato	CH ₃ COOH	i = C(1+α)
	Ca(OH) ₂	i = C(1+2α)

C=concentraz.; α = grado di dissociaz.

3.1- OSMOSI - PRESSIONE OSMOTICA – OSMOLARITA' -

[vedi anche doc. "trattamenti acque1"]

→ fenomeni di **diffusione** del soluto tra solvente <-> soluzione: soluzione e solvente sono separati da una membrana che è **permeabile** alle particelle del solvente, e a quelle del soluto: dopo un certo tempo si raggiunge l'equilibrio nei due ambienti;

OSMOSI: se la membrana è **semipermeabile**, permette solo il passaggio di **solvente**, non di soluto; le particelle del soluto tendono ancora ad occupare il massimo volume possibile, ma non possono più diffondere dalla soluzione concentrata al solvente.

- **conseguenze:flusso** di solvente verso la soluzione, e nei 2 ambienti si instaura una differenza di pressione.
- proprietà **colligativa**: l'osmosi dipende dal n°particelle di soluto, **augmenta** con la sua concentrazione; due soluzioni si dicono **isotoniche** quando hanno la stessa pressione osmotica.

Tipi di membrane semipermeabili:

- naturali, come ad esempio le pareti delle cellule viventi vegetali e animali;
- artificiali, es.porcellana porosa con pori con deposito di Cu esacianoferrato(III),...

● **pressione osmotica**: [al termine del trasferimento di solvente – raggiunto stato di equilibrio]

→ Eq. **Van't Hoff**: $\Pi V = nRT$; ovv. anche $\Pi = cRT = \Delta h \cdot \gamma$;

con Π = press.osmotica [Pa]; $c = n/V$ concentrazione molare; γ = peso specif.N/m³;

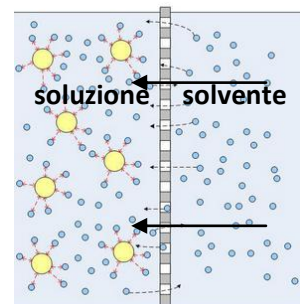
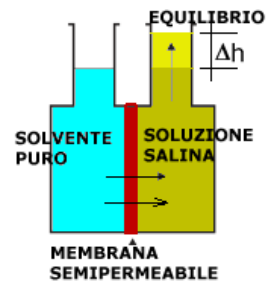
Def.: Osmolarita'= pressione osmotica generata da diversi soluti presenti in 1 dm³ di **soluzione**.

[**osmole** = unità di misura del N°particelle che danno la pressione osmotica della soluzione]

per soluti di diversa natura = somma di tutte le particelle presenti

→ **osM** = $c_1 i_1 + c_2 i_2 + c_3 i_3 + \dots$ [ci = conc. molari moli/dm³ soluz.]

[N.B.: **osmolità** → quando ci =conc. **molali** (moli/kg solvente)]



● **pressione osmotica di soluzioni di sali -**

calcolo della pressione osmotica totale, per soluzioni sufficientemente

diluite: $\Pi_{tot} = [\sum c_i \cdot x_i] R T$ [Pa]

con c_i =conc.singoli sali = g/dm³/(P.M.)=moli/dm³; i =n°particelle in soluzione;

$c_i \cdot x_i$ = osmolarità moli/dm³ soluz.; R=8,32 J/(mol · K); T= K;

● **calcolo battente idrostatico Δh [innalzamento dovuto a press.osmotica]:**

$\Pi = \Delta h \cdot \gamma$; $\rightarrow \Delta h = \Pi/\gamma = Pa/(N/m^3) = m$; [esercizi in **appendice**]

SALE	P.M. g/mol	N°particelle in soluzione
NaCl	58,4 g/mol	i = 2
NaBr	102,9 g/mol	i = 2
MgSO ₄	120,4 g/mol	i = 2
KCl	74,5 g/mol	i = 2
MgCl ₂	95,2 g/mol	i = 3

APPENDICE

A1 – TABELLA COSTANTI EBULLIOSCOPICHE/CRIOSCOPICHE [k_{EB} :°C kg/mol; k_{CR} : °C kg/mol; PE=Teb; PF=Tfus]

$\Delta T_{EB} = K_{EB} \cdot m^*$; $\Delta T_{CRIO} = K_{crio} \cdot m^*$ con $m^* = \text{conc. molale} = c \cdot x_i$;

SOLVENTE	PE	K_{eb}	PF	K_c
Acido acetico	118.1°C	3.07	16.6°C	3.9
Acetone	56.5°C	1.71	- 95°C	---
Acido stearico	383°C	---	69.4°C	4.5
Acqua	100.0°C	0.51	0.0°C	1.86
Benzene	80.15°C	2.53	5.5°C	4.9
Canfora	208.3°C	5.95	178.4°C	37.7
Carbonio disolfuro	46.3°C	2.34	- 108.6°C	---
Carbonio tetracloruro	76.8°C	5.03	- 22.8°C	---
Clorofornio	61.3°C	3.63	- 63.5°C	---
Etanolo (alcool etilico)	78.5°C	1.22	- 115°C	---
Etere etilico	34.6°C	2.02	- 120°C	---
Fenolo	182°C	3.56	41°C	7.4
Metanolo (alcool metilico)	64.65°C	0.83	- 97.8°C	---
Nitrobenzene	210.9°C	5.24	5.7°C	7.0
Toluene	110.6°C	3.33	- 95°C	---

[INIZIO]

A2) **ANIMAZIONE DI ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO - INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO:**

[VEDI animazione su <http://www.didascienze.it/proprietà-colligative.html>]

CASO 1: ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

*Es1:

150gH2O + 5gNaCl

risultato:

1000g H2O+ 33g NaCl

$n_{NaCl}=33/58,45=0,56\text{mol}$

$m = 0,56/1 \text{ mol}/1\text{kg}$ [molalità]

$K_{cr} = 1,86^\circ\text{C}\cdot\text{kg}/\text{mol}$

$i=2$ [complet.dissoc.]

$\Delta T_{cr.} = K_{cr} \cdot m \cdot i = -2,1^\circ\text{C}$

$\rightarrow T_{cr} = - 2,10^\circ\text{C}$ [teorica]

*Es.2:

100g H2O+ 10g NaCl

risultato:

1000g H2O+ 100g NaCl

$n_{NaCl}=100/58,45=1,71\text{mol}$

$m = 1,71/1 \text{ mol}/1\text{kg}$

[molalità]

$K_{cr} = 1,86^\circ\text{C}\cdot\text{kg}/\text{mol}$

$i=2$ [complet.dissoc.]

$\Delta T_{cr.} = K_{cr} \cdot m \cdot i = -6,3^\circ\text{C}$

$T_{cr} = - 6,3^\circ\text{C}$ [teorica]

*Es.3: [simil testo]

100g H2O+35g NaCl

risultato:

1000 g H2O+350g NaCl

$n_{NaCl}=350/58,45=5,9 \text{ mol}$

$m = 5,9/1 \text{ mol}/1\text{kg}$

$K_{cr} = 1,86^\circ\text{C}\cdot\text{kg}/\text{mol}$; $i=2$

$\Delta T_{cr.} = K_{eb} \cdot m \cdot i = -21,9^\circ\text{C}$;

$T_{cr} = -21,9^\circ\text{C}$

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

Start

Solvent: **Water**
 Boiling Point: **100** °C
 Freezing Point: **0** °C
 Kb: **0.51** °C·kg/mol
 Kf: **1.86** °C·kg/mol

Temperature (°C): **-4.59**

Reset
Micro Level Reaction

*Es.4:

100g H₂O+ 10g CaCl₂

risultato:

1000g H₂O+ 100g CaCl₂
 $n_{CaCl_2} = 100/110,98 = 0,9 \text{ mol}$
 $m = 0,9/1 \text{ mol/1kg [molalità]}$
 $K_{cr} = 1,86^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$
 $i = 3 \text{ [complet.dissoc.]}$
 $\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i = -5^\circ\text{C}$
 $T_{cr} = -5^\circ\text{C [teorica]}$

CASO 2: INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

Start

Solvent: **Water**
 Boiling Point: **100** °C
 Freezing Point: **0** °C
 Kb: **0.51** °C·kg/mol
 Kf: **1.86** °C·kg/mol

Temperature (°C): **100.85**

Reset
Micro Level Reaction

*ES.1:

100 g H₂O+5g NaCl

risultato:

1000g H₂O + 50g NaCl
 $n_{NaCl} = 50/58,45 = 0,85 \text{ mol}$
 $m = 0,85/1 \text{ mol/1kg}$
 $K_{eb} = 0,512^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$
 $i = 2 \text{ [completam diss.]}$
 $\Delta T_{Eb} = K_{eb} \cdot m \cdot 2 = 0,87^\circ\text{C}$
 $T_{eb} = 100,87^\circ\text{C [teorica]}$

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

Start

Solvent: **Water**
 Boiling Point: **100** °C
 Freezing Point: **0** °C
 Kb: **0.51** °C·kg/mol
 Kf: **1.86** °C·kg/mol

Temperature (°C): **100.57**

Reset
Micro Level Reaction

*ES.2:

150g H₂O + 5g NaCl

risultato:

1000g H₂O+33g NaCl
 $n_{NaCl} = 33/58,45 = 0,56 \text{ mol}$
 $m = 0,56/1 \text{ mol/1kg}$
 $K_{eb} = 0,512^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$
 $i = 2 \text{ [completam diss.]}$
 $\Delta T_{Eb} = K_{eb} \cdot m \cdot 2 = 0,57^\circ\text{C}$
 $T_{eb} = 100,57^\circ\text{C [teorica]}$

Solvent: **Water**
 Boiling Point: **100** °C
 Freezing Point: **0** °C
 Kb: **0.51** °C·kg/mol
 Kf: **1.86** °C·kg/mol

Temperature (°C): **100.17**

Reset
Micro Level Reaction

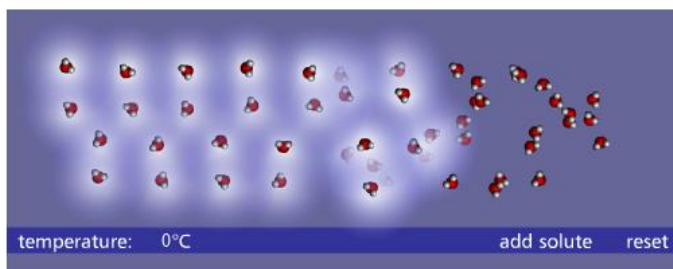
*ES.3: [simil testo]

100g H₂O + 1g NaCl

risultato:

1000g H₂O+10g NaCl
 $n_{NaCl} = 10/58,45 = 0,17 \text{ mol}$
 $m = 0,17/1 \text{ mol/1kg}$
 $K_{eb} = 0,512^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$
 $i = 2 \text{ [completam diss.]}$
 $\Delta T_{Eb} = K_{eb} \cdot m \cdot 2 = 0,17^\circ\text{C}$
 $T_{eb} = 100,17^\circ\text{C [teorica]}$

Una interessante simulazione di **Frederick Senese** della Frostburg State University del Maryland sulla variazione della temperatura di solidificazione dell'acqua in relazione alla presenza di soluto: una proprietà colligativa. Aggiungete il soluto e variate anche la temperatura vedete che cosa accade!



[\[INIZIO\]](#)

A3 – ESERCIZI SU OSMOSI –

Es.1 – soluzione salina -

calcolo della pressione osmotica di acqua di mare ($\gamma_{H_2O} = 9800 \text{ N/m}^3$) a $T=15^\circ\text{C}$ [288K], sali completam.dissociati, soluz.dil.;

Dati: [concentrazioni in g/dm^3 – P.M. g/mole – fattore i]: NaCl [27 – 58,4 - 2]; NaBr [0,52 -102,9 - 2]; MgSO_4 [3,72 -120,4 - 2];

KCl [0,47 -74,5 - 2]; MgCl_2 [3,29 – 95,2 - 3]; $R = 8,32 \text{ J/molK}$;

risultato:

$$\Pi_{\text{tot}} = [\sum c_i \times i] R T \text{ [Pa]}; \text{ concentrazioni } [\text{mol/dm}^3 = (\text{g/P.M.})/\text{dm}^3].$$

$$\text{NaCl: } c = 27/58,4 = 0,462; \text{ NaBr: } c=0,005; \text{ MgSO}_4: c= 0,031; \text{ KCl: } c=0,006; \text{ MgCl}_2: c=0,035; [c=\text{mol/dm}^3]$$

$$\sum c_i \times i = 1,113 \text{ mol/dm}^3 = 1,113 \text{ kmol/m}^3;$$

$$\rightarrow \Pi_{\text{tot}} = 8,32[\text{kJ/kmol K}] \times 288 \times [1,113 \text{ kmol/m}^3] = 2667 \text{ kPa.}$$

Battente idrostatico per pressione osmotica:

$$\rightarrow \Delta h = \Pi/\gamma = \text{Pa}/(\text{N/m}^3) = 2667000/9800 = 272,13 \text{ m};$$