

Si ricorda che tutto il materiale prodotto è protetto da diritto d'autore; può essere utilizzato per finalità di studio e di ricerca a uso individuale e non può essere utilizzato per finalità commerciali, per finalità di lucro anche indiretto (per es. non può essere condiviso su piattaforme online a pagamento o comunque su servizi erogati a scopo di lucro o su siti che guadagnano con introiti pubblicitari).

È inoltre vietata la condivisione su qualsiasi social media di materiale coperto da diritto d'autore, salvo l'adozione di licenze Creative Commons.

Si richiama l'attenzione degli/delle studenti/studentesse a un uso consapevole e corretto dei materiali resi disponibili dalla comunità universitaria, nel rispetto delle disposizioni del codice etico di Ateneo

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

EQUILIBRI FISICI NELLE SOLUZIONI:

PROPRIETA' COLLIGATIVE

Proprietà delle soluzioni:

- **abbassamento della tensione di vapore**
- **abbassamento del punto di congelamento**
- **innalzamento del punto di ebollizione**
- **pressione osmotica**

dipendono dalla natura del solvente e dal n° di moli del soluto, e non dalla natura del soluto

(no dissociaz, no interaz tra mol soluto)

Utilizzate per dedurre il n° di moli e peso molecolare di un soluto

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

legge di Raoult soluzioni ideali (diluite)

la tensione di vapore di un solvente è proporzionale alla frazione molare del solvente stesso.

soluzione binaria,

solvente componente **1**, **soluto** componente **2**

$$\chi_1 + \chi_2 = 1$$

legge di Raoult

$$P_1 = P^\circ_1 \chi_1$$

$$P_1 = P^\circ_1 (1 - \chi_2)$$

$$P^\circ_1 - P_1 = P^\circ_1 \chi_2$$

$$\Delta P = P^\circ_1 \chi_2$$

ΔP dipende dalla quantità di soluto, non dalle sue caratteristiche

Energia libera del solvente in soluzione

$$G_1 = G^\circ_1 + RT \ln \frac{P_1}{P^\circ_1}$$

in soluzioni diluite (**legge di Raoult**) :

$$G_1 = G^\circ_1 + RT \ln \chi_1$$

esprimo l'energia libera del solvente in funzione del n° di moli del soluto

$$\chi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$G_1 = G^\circ_1 + RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = G^\circ_1 + RT \ln n_1 - RT \ln(n_1 + n_2)$$

$$G_1 \equiv (T, n_1, n_2)$$

Variaz. di G_1 in fz di n_2 con n_1 e T cost: derivata parziale

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial n_2} \right)_{T, n_1} = -RT \frac{\partial}{\partial n_2} [\ln(n_1 + n_2)]$$

soluzioni diluite $n_1 \gg n_2$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial n_2} \right)_{T, n_1} = -RT \frac{1}{n_1 + n_2} \cong -\frac{RT}{n_1}$$

$$\mathbf{G}_1 \equiv \mathbf{G} (\mathbf{P}, \mathbf{T}, \mathbf{n}_2) \quad (\mathbf{1} \text{ mol di solv})$$

$$d\mathbf{G}_1 = \left(\frac{\partial \mathbf{G}_1}{\partial \mathbf{P}} \right)_{\mathbf{T}, \mathbf{n}_2} d\mathbf{P} + \left(\frac{\partial \mathbf{G}_1}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{P}, \mathbf{n}_2} d\mathbf{T} + \left(\frac{\partial \mathbf{G}_1}{\partial \mathbf{n}_2} \right)_{\mathbf{T}, \mathbf{P}} d\mathbf{n}_2$$

Dall'equaz. fondamentale

$$d\mathbf{G}_1 = \mathbf{V}_1 d\mathbf{P} - \mathbf{S}_1 d\mathbf{T} - \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{n}_1} d\mathbf{n}_2$$

Relazione per esaminare le 4 proprietà colligative.

Gli equilibri fisici

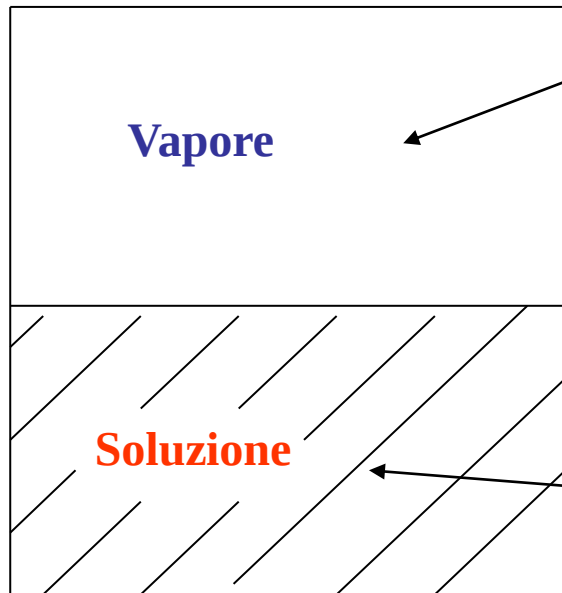
- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

DERIVAZIONE DELLA LEGGE DI RAOULT

T cost

La composizione del vapore non varia

$$G_7 \equiv G_7(T, P, n_2)$$



$$dG_1^V = V_1 dP$$

equilibrio

$$dG_1^I = V_1 dP - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$dG_1 = V_1 dP - \cancel{S_1 dT} - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$V_1^v dP = V_1^l dP - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$V_1^l \ll V_1^v$$

$$V_1^v dP = -\frac{RT}{n_1} dn_2$$

Gas perfetti

$$V_1^v = \frac{RT}{P}$$

$$\cancel{\frac{RT}{P}} dP = -\cancel{\frac{RT}{n_1}} dn_2$$

$$dP = -P \frac{dn_2}{n_1}$$

Solz diluita:

$$dX_2 = \frac{dn_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{dn_2}{n_1}$$

$$dP = -P d\chi_2$$

legge di Raoult

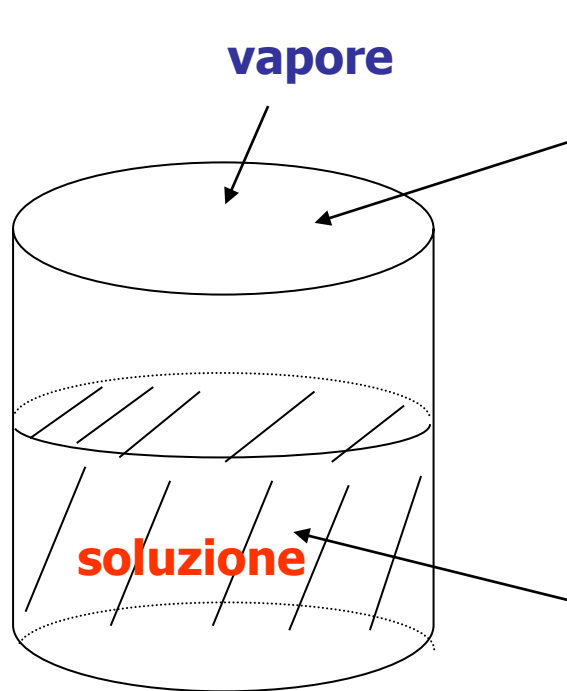
Abbassamento della tensione di vapore per aggiunta di un soluto

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore(Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

INNALZAMENTO DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE

P cost



vapore

$$dG_1^V = -S_1 dT$$

$\Delta G = 0$

equilibrio

$$G_1^l = G_1^v$$

$$dG_1^l = dG_1^v$$

soluzione

$$dG_1^l = -S_1 dT - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$dG_1 = \cancel{V_1 dP} - S_1 dT - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$-S_1^v dT = -S_1^l dT - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$-S_1^v - S_1^l = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \quad \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} dT = \frac{RT}{n_1} dn_2$$

Solz diluita

$$dT = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{vap}}} d\chi_2$$

INNALZAMENTO DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE

Relazione con diminuzione della tensione di vapore...

Gli equilibri fisici

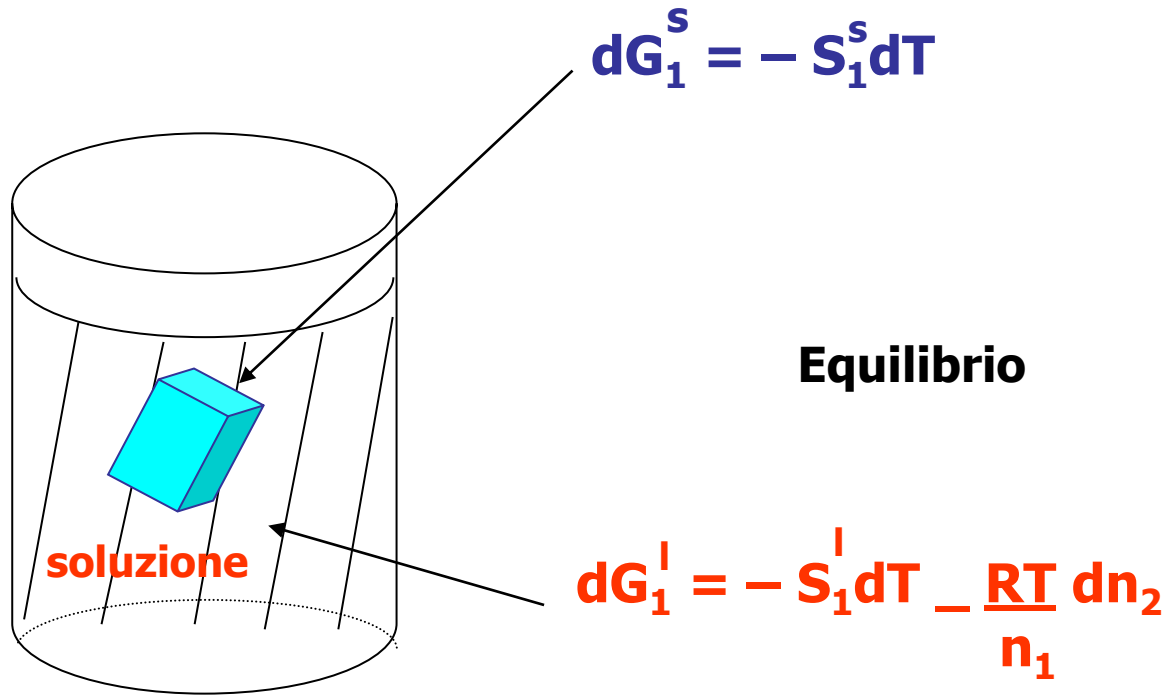
- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI CONGELAMENTO

Solvente distribuito tra una fase liquida e una solida, P cost

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

• $\Delta H > 0$
 $\Delta S > 0$



$$dG_1 = V_1 dP - S_1 dT - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$-S_1^s dT = -S_1^l dT - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

$$S_1^l - S_1^s = \Delta H_{\text{fus}}/T$$

$$\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T} dT = -\frac{RT}{n_1} dn_2$$

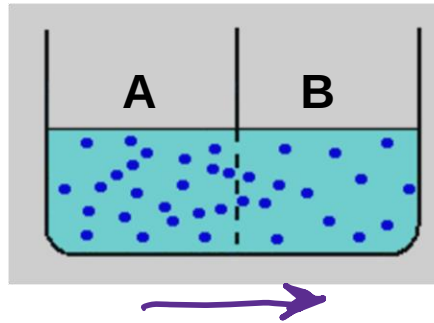
$$dT = -\frac{RT^2}{\Delta H_{\text{fus}}} dX_2$$

ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI CONGELAMENTO

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

Diffusione



Consideriamo un po' più in dettaglio il problema della diffusione dal punto di vista del potenziale chimico.

Nell'esempio in figura:

essendo $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$:

$$(c_{\text{solute}})^A > (c_{\text{solute}})^B$$
$$(\mu_{\text{solute}})^A > (\mu_{\text{solute}})^B$$

La situazione più stabile del sistema (condizione di equilibrio) è quella per cui:

$$(\mu_{\text{solute}})^A = (\mu_{\text{solute}})^B$$

condizione che evidentemente richiede che sia:

$$(c_{\text{solute}})^A = (c_{\text{solute}})^B$$

Per permettere al sistema di raggiungere l'equilibrio è quindi necessario che si instauri un flusso di soluto da A a B che annulli la differenza di potenziale iniziale.

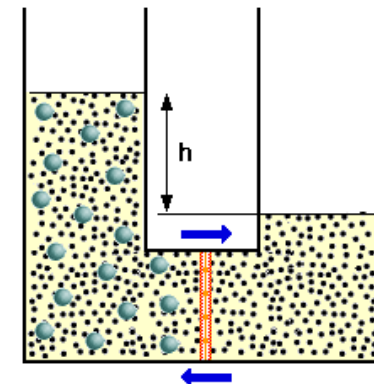
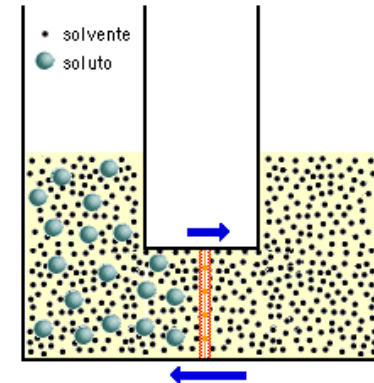
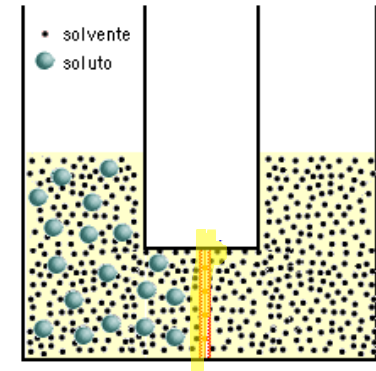
Si noti che abbiamo qui trascurato gli eventuali effetti sul solvente, operazione sicuramente lecita se immaginiamo che la soluzione sia diluita.

Diffusione e Osmosi

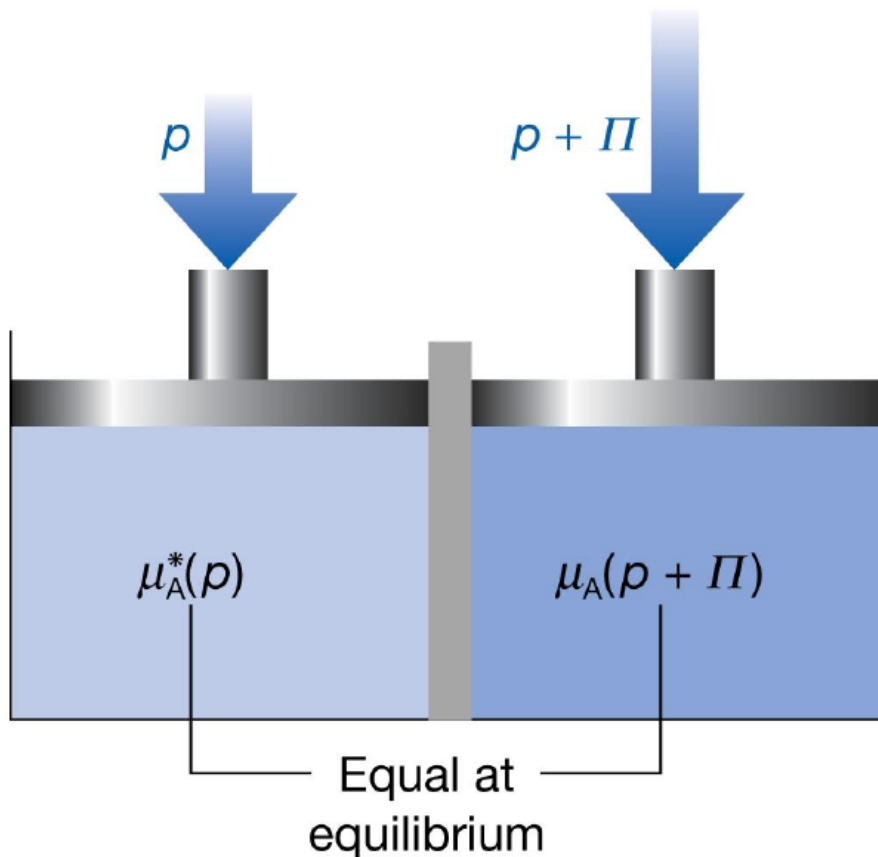
Introduciamo una variante all'esperimento precedente, immaginando che le zone a diversa concentrazione del soluto siano separate da una **membrana semipermeabile**, cioè una membrana con pori tali da essere permeabile al solvente, ma non al soluto.

L'unico modo che il sistema ha per cercare di raggiungere la situazione di equilibrio è che del solvente migri attraverso la membrana diluendo il soluto e diminuendone in conseguenza il potenziale chimico. Tale fenomeno è detto **Osmosi**.

Il flusso osmotico provoca un innalzamento del livello del solvente nel ramo contenente la soluzione e si crea quindi un potenziale idrostatico, che si esplica attraverso una sovrappressione che si oppone al flusso del solvente.



Pressione osmotica



- La **pressione osmotica** è quella pressione che, aggiunta a quella atmosferica è necessaria per impedire il passaggio del solvente attraverso la membrana semipermeabile
- La pressione osmotica si indica con Π

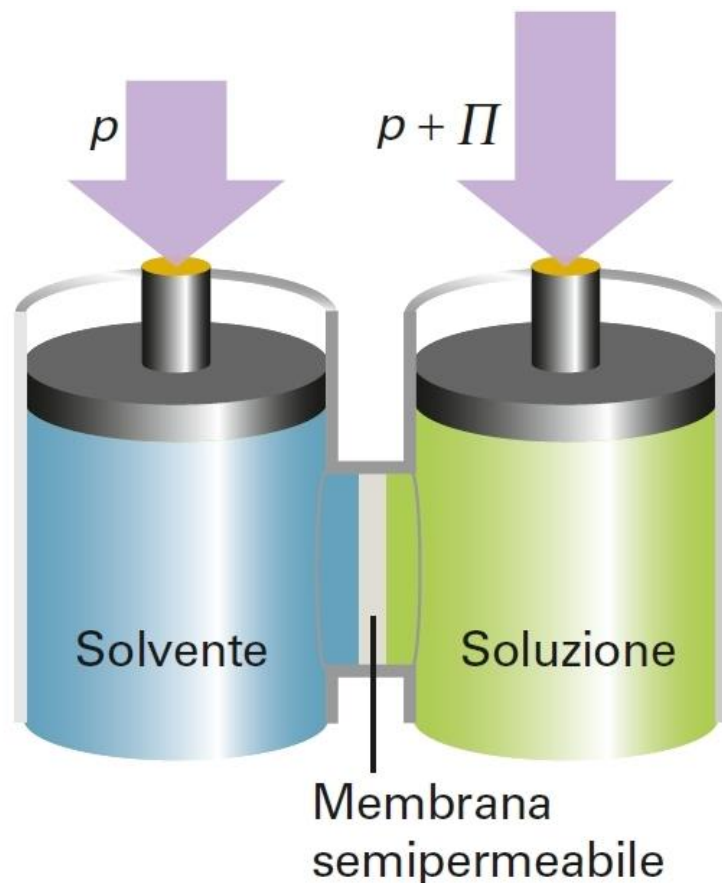


Figura 5 La base del calcolo della pressione osmotica. La presenza di un soluto riduce il potenziale chimico del solvente nel compartimento di destra, ma l'applicazione di una pressione lo aumenta. La pressione osmotica è la pressione necessaria per uguagliare il potenziale chimico del solvente nei due compartimenti.

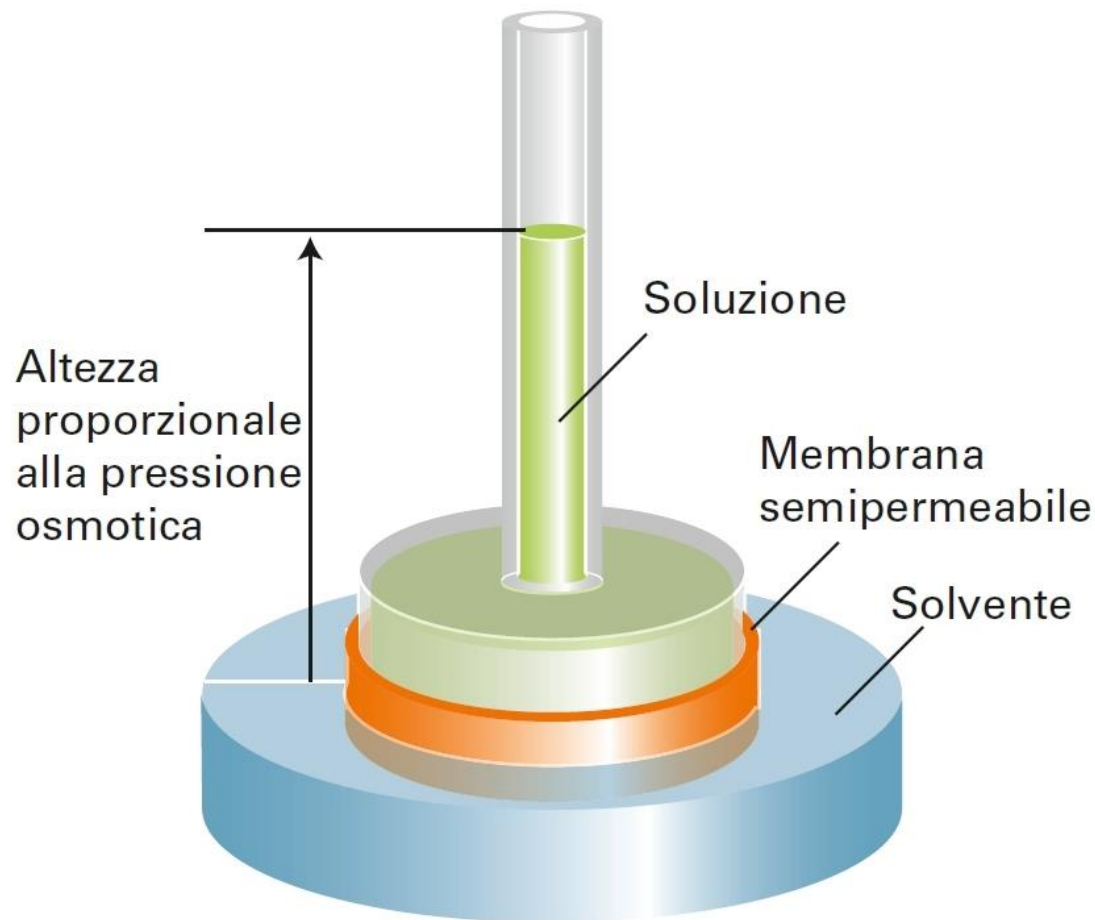


Figura 4 In un semplice esperimento di osmosi, una soluzione viene separata dal solvente puro con una membrana semipermeabile. Il solvente puro passa attraverso la membrana e la soluzione sale all'interno del tubo. Il flusso cessa quando la pressione esercitata dalla colonna di liquido è uguale alla pressione osmotica della soluzione.

PRESSIONE OSMOTICA

Solvente distribuito tra due fasi liquide: solvente puro e soluzione.

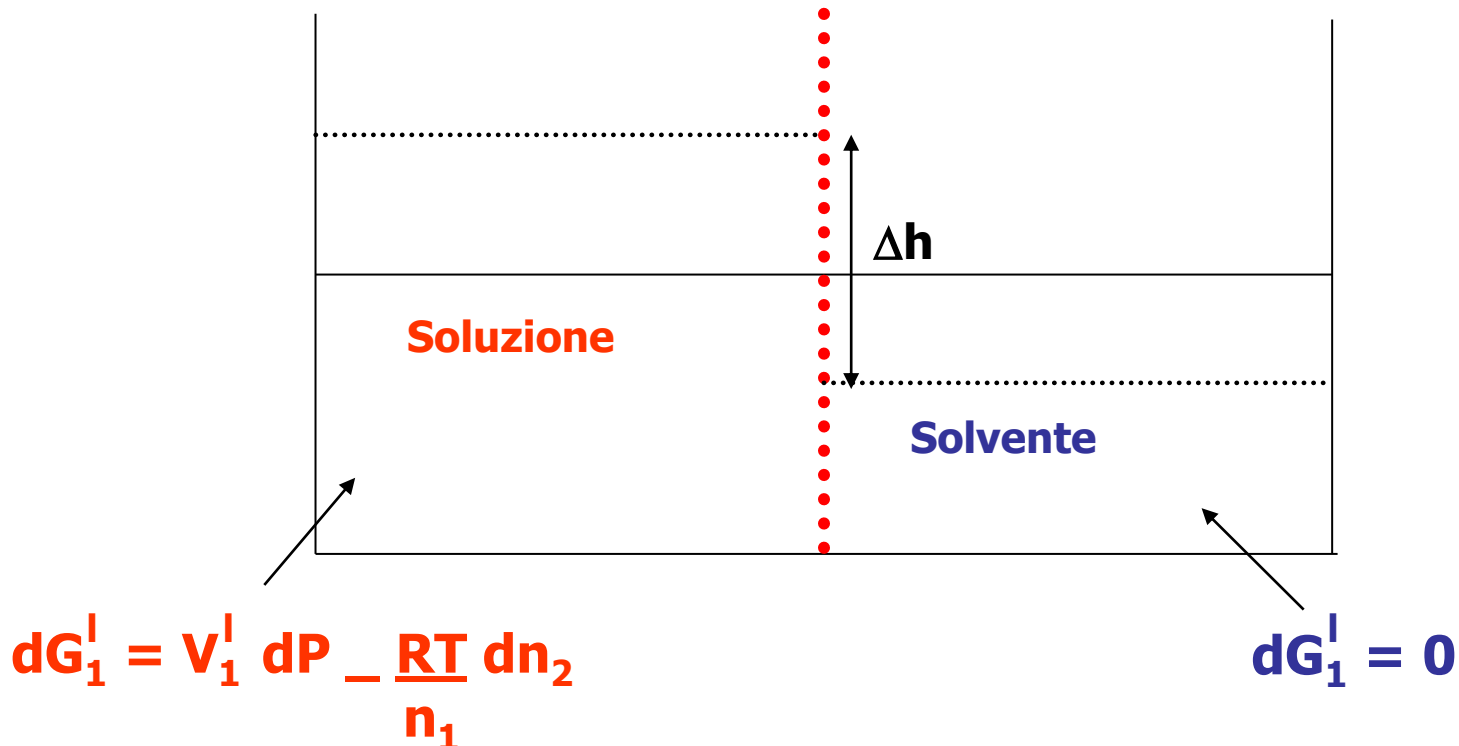
Flusso di solvente attraverso la barriera semipermeabile

eccesso di pressione idrostatica

EQUILIBRIO

$$dG_1 = V_1 dP - \cancel{S_1 dT} - \frac{RT}{n_1} dn_2$$

membrana semipermeabile



equilibrio:

$$V_1^l dP - \frac{RT}{n_1} dn_2 = 0$$

$$V_1^l dP = \frac{RT}{n_1} dn_2$$

approssimando

$$dP = \frac{RT}{V_1^l} dX_2$$

integrando

$$\int_{P_{\text{solv}}}^{P_{\text{solz}}} dP = \frac{RT}{V_1^l} \int_0^{X_2} dX_2$$

$$\Pi = P_{\text{soluz}} - P_{\text{solv}} = \frac{RT}{V_1^l} X_2$$

PRESSIONE OSMOTICA

$$\Pi = \frac{RT}{V_1^l} X_2$$

OSMOMETRIA: misura della pressione osmotica per la determinazione delle **MASSE MOLECOLARI** di macromolecole

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} X_2$$

$$\Pi V_1 = X_2 RT$$

Solz diluite:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

e dunque

$$\Pi V_1 = \frac{n_2}{n_1} RT$$

$$\Pi n_1 V_1^1 = n_2 RT$$

$$\Pi V = n_2 RT$$

V= volume della soluzione.

Relazione valida al limite di diluizione infinita

ω_2 **peso di soluto, M_2 massa molecolare**

$$n_2 = \omega_2 / M_2$$

$$\Pi V = \frac{\omega_2}{M_2} RT$$

$$\Pi = \frac{\omega_2}{VM_2} RT$$

C
concentrazione
massa/volume

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M_2}$$

$$M_2 = \frac{RT}{\Pi / C}$$

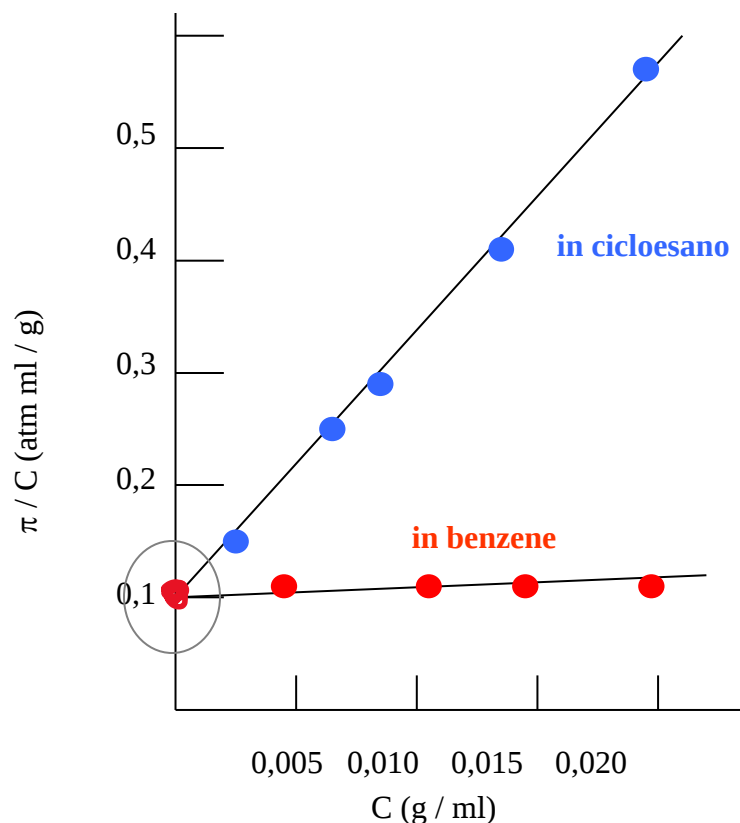
$$M_2 = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{RT}{\Pi / C}$$

Validità a diluizioni elevate
In assenza di interazioni tra
molecole di soluto

Determinazione della massa molecolare M di macromolecole

Esempio

Determinazione del P.M. di una frazione di Poliisobutilene da determinazione di Pressione Osmotica in 2 solventi.



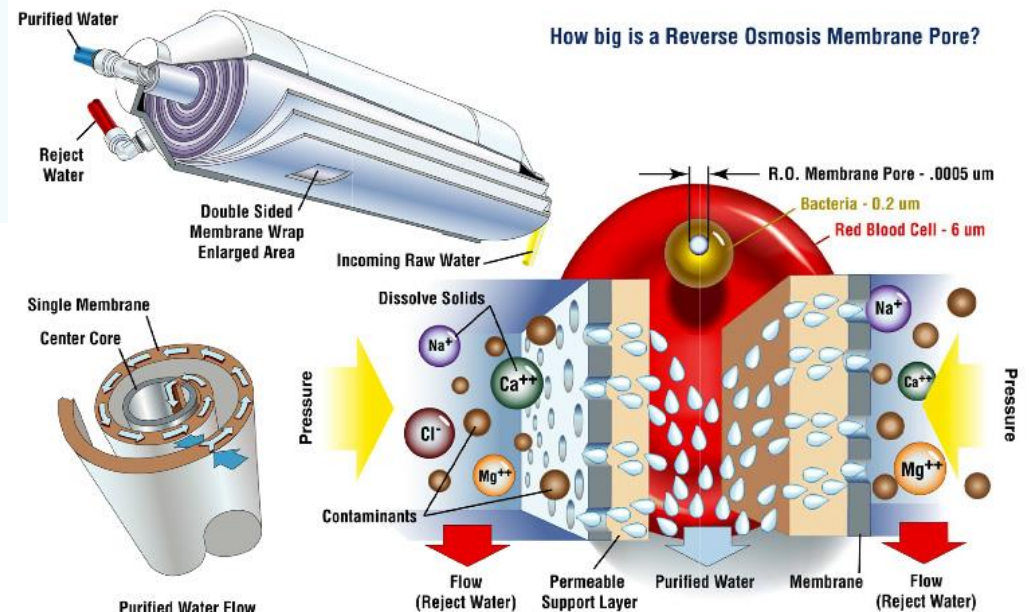
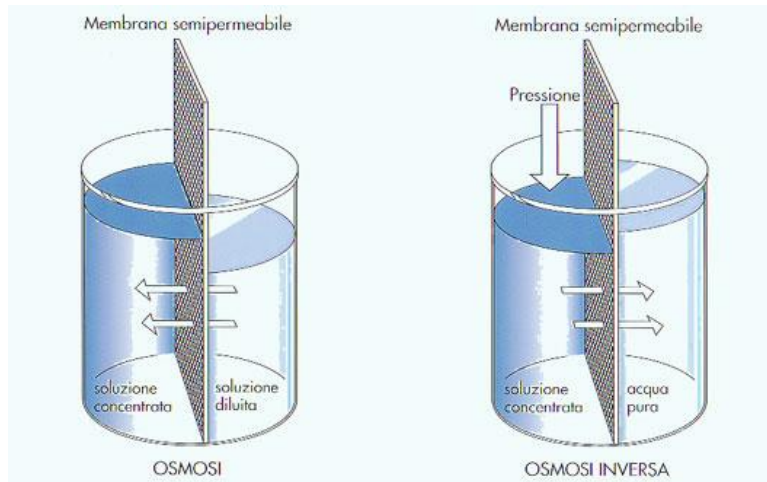
π/C più costante in benzene
(comportamento ideale)

$$M_2 = \lim_{\pi / C} \frac{RT}{\pi / C} = \frac{82,06 \cdot 298}{0,097} = 250.000 \text{ g}$$

estrapolazione grafica a diluizione infinita

Pressione osmotica: conseguenze e applicazioni

Desalinizzazione e purificazione delle acque per osmosi inversa



Pressione osmotica: conseguenze e applicazioni

Pressione Osmotica e Sangue

- Le pareti cellulari sono membrane semipermeabili
- La pressione osmotica non può cambiare, altrimenti le cellule vengono danneggiate
- Il flusso di acqua da un globulo rosso verso l'ambiente deve essere all'equilibrio



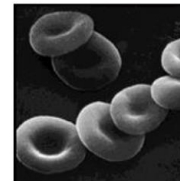
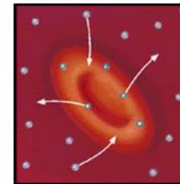
- Una soluzione **Isotonica** ha la stessa pressione osmotica delle cellule del sangue

5% glucosio e 0.9% NaCl

Osmosi e Globuli Rossi

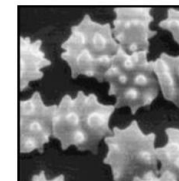
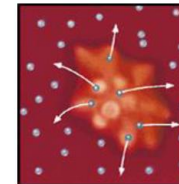
Soluzione Isotonica

I Globuli Rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante



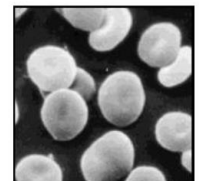
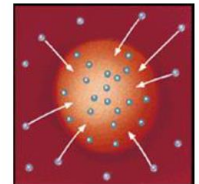
Soluzione Ipertonica

la concentrazione esterna è più alta
Raggrinzimento

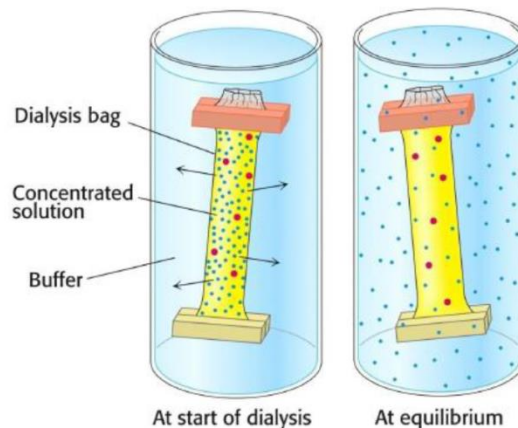


Soluzione Ipotonica

la concentrazione esterna è più bassa
Emolisi



Dialisi



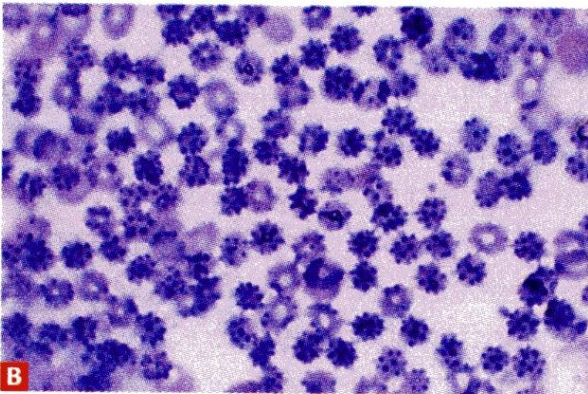
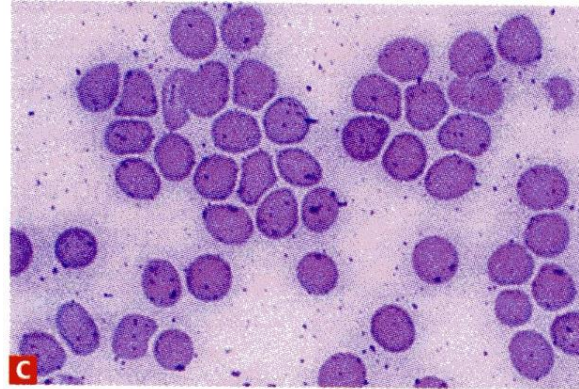
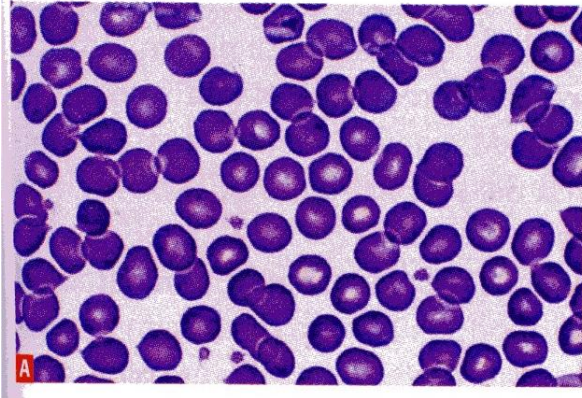
Metodo di purificazione delle proteine o altre macromolecole basato sulla pressione osmotica

- **Cellule del sangue**
- **Sostanze tossiche (urea, acido urico, creatinina, ecc.)**

Pressione Osmotica

anche tra due soluzioni con diversa concentrazione separate da una membrana semipermeabile.

Fenomeni osmotici utilizzati dagli organismi viventi per trasferimenti di soluzioni.



Effetti sui globuli rossi del sangue di soluzioni:

(A) isotonica

(B) ipertonica

(C) ipotonica

$$C_{\text{int}} < C_{\text{ext}}$$

$$C_{\text{ext}} < C_{\text{int}}$$

Pressione osmotica: conseguenze e applicazioni

Pressione osmotica e conservazione degli alimenti

Pensiamo per un attimo ad una marmellata fatta in casa... lo zucchero viene aggiunto in abbondanza non solo per migliorarne il sapore, ma anche e soprattutto per aumentarne la **conservabilità**. Eppure, lo zucchero è elemento importante per la vita di molti microrganismi coinvolti nella degradazione del prodotto. Questo apparente controsenso viene smontato dal



concetto stesso di osmosi. Se applichiamo questa legge alla marmellata, infatti, essendo la sua pressione osmotica nettamente superiore, le cellule batteriche presenti nel vasetto perdono acqua per osmosi, raggrinzendosi e morendo (o perlomeno inattivandosi). L'uso di soluzioni ipertoniche, quindi, aumenta i **tempi di conservazione degli alimenti**, perché riduce la disponibilità di acqua per la vita e la proliferazione dei microrganismi. Le

leggi dell'osmosi sono sfruttate anche nelle salamoie (in cui gli alimenti sono immersi in soluzioni ipertoniche dove il soluto è il comune **sale da cucina**). Altri esempi sono dati dai **capperi** (o dagli altri alimenti conservati sotto sale) e dai canditi. Così, nel caso vi foste chiesti come mai il sale vada aggiunto alle bistecche solo a cottura terminata, ora avete la risposta: la sua presenza sulla **carne cruda** favorisce l'uscita dei succhi intra ed extracellulari, riducendone l'appetibilità; allo stesso modo certe verdure, come le melanzane, vengono cosparse di sale e lasciate riposare per un paio d'ore, proprio per consentire all'osmosi di spurgare la loro acqua e liquidi amari.

FENOMENI DI MEMBRANA

Studio termodinamico degli equilibri fisici

Es misure di pressione osmotica

Processi che coinvolgono SOLUZIONI SEPARATE DA MEMBRANE SEMIPERMEABILI.

Cellule e compartimenti intracellulari separate da membrane semipermeabili

trasporto di ioni e molecole stadio critico dei processi biologici.

DIALISI

Tecnica per rimuovere piccole specie cariche da soluzioni contenenti proteine e sali

Due compartimenti separati da una **membrana permeabile ad alcuni soluti**: **equilibrio tra tali soluti nei due settori**

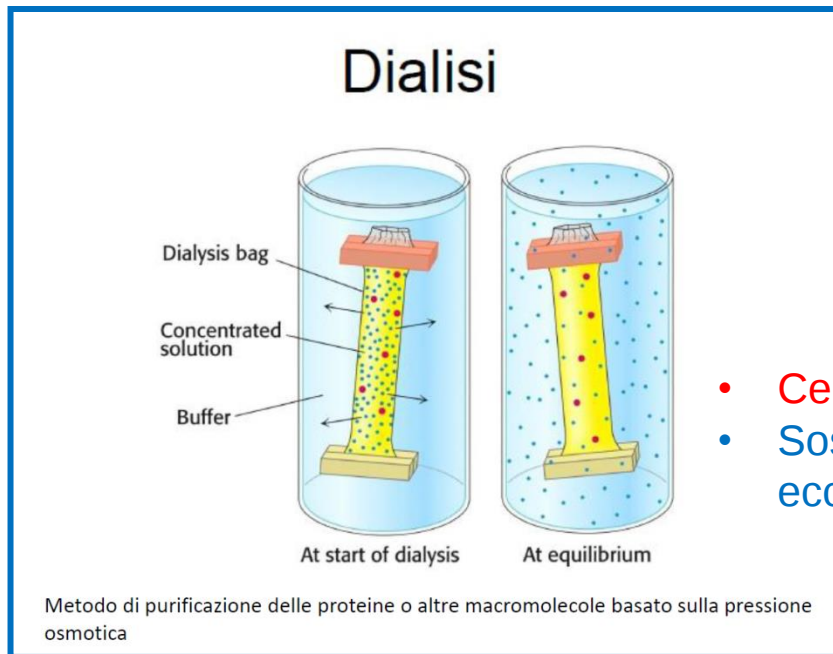
rilievo fisiologico degli equilibri di membrana nei **sistemi viventi**

equilibri di membrana utilizzati in studi di laboratorio.

soluzione proteica in un sacchetto di membrana (es cellofan) permeabile a specie ioniche semplici sottoposto all'azione di acqua corrente

rimuovo la maggior parte del sale che attraversa la membrana.

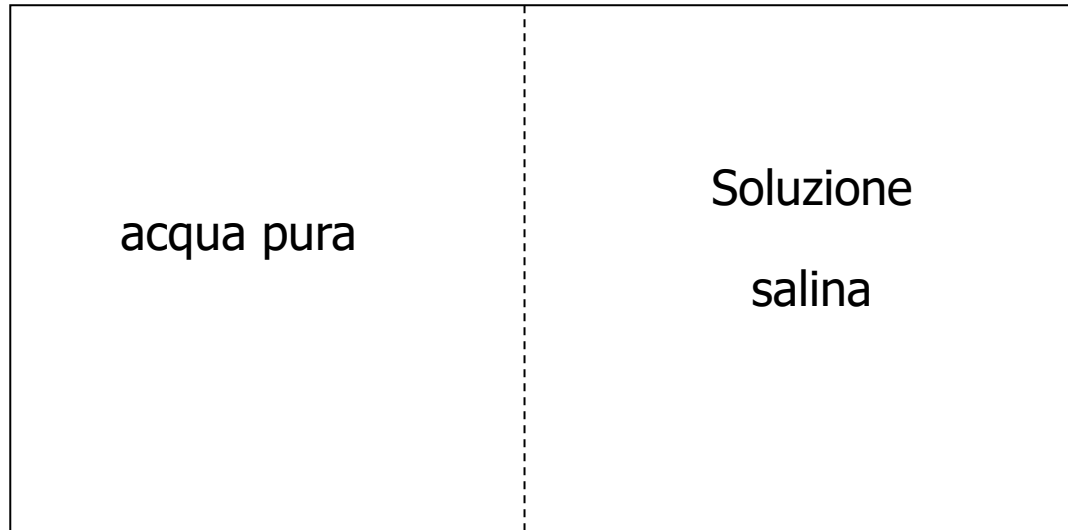
- **Cellule del sangue**
- **Sostanze tossiche** (urea, acido urico, creatinina, ecc.)



membrana tra due soluzioni:

trasporto di specie fino alla condizione di equilibrio:

potenziale chimico delle specie coinvolte nei due comparti uguali



$$\overline{G}_B^s = \overline{G}_B^d$$

$$\mu_B^s = \mu_B^d$$

B il soluto

P, T cost ed uniformi

$$(\mu^\circ_B)^s + RT \ln a_B^s = (\mu^\circ_B)^d + RT \ln a_B^d$$

Assumo uno stato standard comune nei due comparti:

$$a_B^s = a_B^d$$

$$\gamma_B^s C_B^s = \gamma_B^d C_B^d$$

assumo in buona approssimazione, che il coefficiente di attività sia uguale nei due comparti:

$$C_B^s = C_B^d$$

equilibrio per la specie B: concentrazione uguale nei due comparti.

Esperimento di dialisi: una delle solz. contiene soluti che non attraversano la membrana.

Asimmetria:

soluti (macromolecole, proteine, ...) influenzano il soluto "B" in un settore e non nell'altro

non vale più

$$C_B^s = C_B^d$$

Deviazione dall'equazione:

❖ approssimazione $\gamma_B^s = \gamma_B^d$ grossolana

in genere si deve tener conto del loro diverso valore.

❖ **macromolecole** non in grado di attraversare la membrana **capaci di legare i soluti B**

comparto con solz. proteica: B in parte libero e in parte legato

altro comparto: B tutto libero

Equilibrio: concentrazioni di B libero uguali.

Es soluzione proteica nel comparto di destra

Equilibrio (conc per semplicità):

$$C^s_{\text{Blibero}} = C^d_{\text{Blibero}}$$

cioè

$$C^s_{\text{Blibero}} = C^d_{\text{Btotale}} - C^d_{\text{Blegato}}$$

Misura della capacità di interazione delle proteine con altre specie chimiche.

EQUILIBRI DI MEMBRANA DI DONNAN

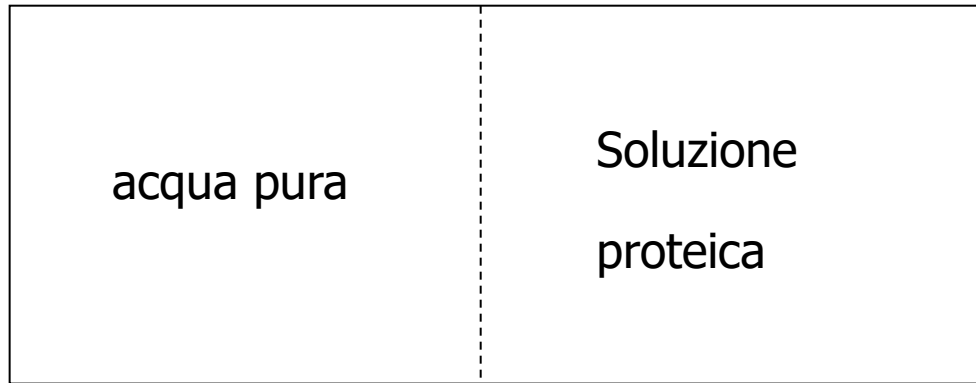
- fenomeni di trasporto nei compartimenti cellulari
- studi di pressione osmotica e dialisi

equilibrio influenzato dalla presenza di cariche sulla macromolecola
proteine e acidi nucleici portatori di CARICHE (tranne al pH isoionico)

Protonazione/deprotonazione

neutralità elettrica complessiva: controioni in soluzione

Hip: P^z / zNa^+ .



- 1) Gli ioni Na^+ diffondono da ds a sin.
- 2) dissociazione di H_2O : perdita della neutralità elettrica
- 3) Accumulo di ioni H^+ a ds e di OH^- a sin

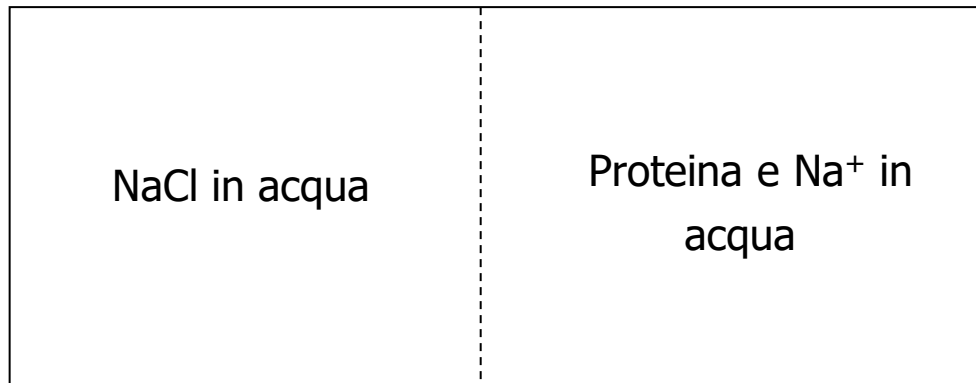
In assenza di tampone: variazioni del pH

complicazioni degli esperimenti di pressione osmotica o dialisi.

Studio dell'equilibrio tra soluzioni proteiche e soluzioni tampone.

EQUILIBRIO DI MEMBRANA DI DONNAN

sistema semplice solz proteica/solz NaCl



Hip. Condizioni iniziali

- proteina carica $-z$ (P^{z-}) con concentrazione C_p .
- neutralità elettrica: ioni Na^+ , conc. iniziale zC_p
- conc. iniziale della soluzione salina C_s (Na^+ e Cl^-)

	Compartimento SALINO		Compartimento PROTEICO		
	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	P^{z-}
Concentrazioni iniziali	C_S	C_S	zC_P	0	C_P
Variazioni per raggiungere l'equilibrio	-x	-x	+x	+x	
Concentrazioni all'equilibrio	$C_S - x$	$C_S - x$	$zC_P + x$	x	C_P

- 1) migrazione ioni Cl^- migra nel settore della soluzione proteica
- 2) Migrazione ioni Na^+ per mantenere la neutralità elettrica,
- 3) Comparsa di H^+ e OH^- (dissociazione di H_2O) trascurabile

Compartimento
SALINO

Compartimento
PROTEICO

Concentrazioni
all'equilibrio

Na ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	P ^{z-}
$C_S - x$	$C_S - x$	$zC_P + x$	x	C_P

Calcolo di x

Equilibrio:

$$(\mu_{\text{NaCl}})^s = (\mu_{\text{NaCl}})^d$$

$$(\mu^\circ + 2RT \ln a_{\pm})_{\text{NaCl}}^s = (\mu^\circ + 2RT \ln a_{\pm})_{\text{NaCl}}^d$$

μ° , stato standard

$$a_{\text{NaCl}}^s = a_{\text{NaCl}}^d$$

$$a_{\text{Na}^+}^s a_{\text{Cl}^-}^s = a_{\text{Na}^+}^d a_{\text{Cl}^-}^d$$

$$a = \gamma C$$

$$(\gamma_{\pm}^2)^s C_{\text{Na}^+}^s C_{\text{Cl}^-}^s = (\gamma_{\pm}^2)^d C_{\text{Na}^+}^d C_{\text{Cl}^-}^d$$

Hip: coefficienti medi di attività siano uguali nei due comparti,
sostituisco le concentrazioni all'equilibrio

$$(zC_p + x)(x) = (C_s - x)(C_s - x)$$

da cui

$$zC_p x + x^2 = C_s^2 - 2C_s x + x^2$$

$$zC_p x + 2C_s x = C_s^2$$

$$x(zC_p + 2C_s) = C_s^2$$

e infine

$$x = \frac{C_s^2}{zC_p + 2C_s}$$

$$X = \frac{C_s^2}{zC_p + 2C_s}$$

condizioni limite:

a) $C_s \gg zC_p$ $x \approx 1/2 C_s$

b) elevata conc. proteica, zC_p grande

Initially		At equilibrium				
Salt compartment	Protein compartment	Salt compartment		Protein compartment		
$C_s = [Na^+]C_p = [P^-]$		$[Na^+]$	$[Cl^-]$	$[Na^+]$	$[Cl^-]$	$[P^-]$
$= [Cl^-]$	$= [Na^+]$	$= C_s - x = C_s - x$		$= C_p + x$	$= x$	$= C_p$
1,0	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0
1,0	0,01	0,502	0,502	0,508	0,498	0,010
1,0	0,1	0,52	0,52	0,58	0,48	0,1
1,0	1,0	0,67	0,67	1,33	0,33	1,0

NB: approssimazioni utilizzate

- a) effetto della dissociazione di H_2O trascurabile (variazione di pH)
- b) $\gamma_{\pm}$ uguale nei due comparti

Quando non sono accettabili si ottiene un'equazione più complicata

Trasporto di singole specie ioniche

POTENZIALI di MEMBRANA

membrane biologiche naturali (e materiali sintetici) in grado di far passare una singola specie ionica.

Elettrodi Selettivi per singoli ioni.

es. vetri permeabili a H^+ ; membrane a K^+ etc

- Membrana permeabile a K^+ , che separa due soluzioni con diverse attività di ioni K^+ : Tendenza a diffondere verso la conc più bassa

differenza di potenziale $\Delta\Phi$ tra i due lati della membrana (sbilanciamento di cariche)

bilancia gli effetti della diversa concentrazione

Equilibrio (ione di carica z) in termini di energia libera

$$RT \ln \frac{C_2}{C_1} = z F \Delta\Phi$$

Es soluzione intracellulare ed extra-cellulare con rapporti di concentrazione di K^+ pari a 20:1 (valore tipico).

La relazione precedente ci fornisce il potenziale di membrana alla temperatura fisiologica di 37 °C:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= \frac{RT}{z F} \ln 20 = \\ &= \frac{(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (310 \text{ K}) \ln 20}{1 \cdot 96.500 \text{ C mol}^{-1}} = 0,080 \text{ V} = \underline{80 \text{ mV}}\end{aligned}$$

valore molto vicino a quello della differenza di potenziale osservato in sistemi biologici.

Sistema biologico reale: situazione è più complicata:

- ❖ attività (e non concentrazioni);
- ❖ variazioni di pH;
- ❖ la membrana può essere attraversata da più specie.

TRASPORTO ATTIVO

Trasferimenti di ioni o molecole attraverso una membrana in direzione opposta a quella in cui la specie si muoverebbe spontaneamente.

trasferimento opposto alla variazione di energia libera

Es

- trasferimento di aminoacidi dal plasma sanguigno a soluzioni intracellulari;
- concentrazione di HCl (~ 1 M) nei succhi gastrici dal plasma ($\text{pH} \approx 7$)
- trasferimento di ioni K^+ in cellule da fluidi extracellulari poveri in K^+ e ricchi in Na^+ .

Calcolo del gradiente di energia libera contro cui tali processi devono essere trascinati:

- ✓ coefficienti di attività delle specie coinvolte;
- ✓ esistenza di legami con altre specie;
- ✓ effetti Donnan;
- ✓ effetti di potenziali elettrici.

per semplicità

$$G_2 - G_1 = \Delta G = RT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

a 37 °C :

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_2 - G_1 = 8,314 \cdot 310 \ln \frac{C_2}{C_1} = \\ &= 5.940 \log \frac{C_2}{C_1} \text{ J} = 5,94 \log \frac{C_2}{C_1} \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta G = 5,94 \log \frac{C_2}{C_1} \text{ kJ}$$

gradienti di concentrazione 10:1 $\Delta G \approx 6 \text{ kJ mol}^{-1}$

un gradiente di 100:1 $\Delta G \approx 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

“Driving forces” fornite dall'accoppiamento con $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$

membrana: **accoppiamento** tra idrolisi di ATP e fenomeni di trasporto Processi di trasporto attivo

Trattazione dei processi di trasporto

processi biologici

metodi di analisi sperimentale (diffusione e ultracentrifugazione, elettroforesi, viscosità, ...).

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

EQUILIBRI DI FASE NELLE SOSTANZE PURE

Distribuzione di una sostanza tra varie fasi.

Processi fisici: non varia la composizione chimica

es. vaporizzazione, fusione, grafite → diamante, etc

Stato fisico (f di T e P): solido, liquido, gas

Equilibri di fase:

- **applicazioni pratiche: produzione di potenza mediante vapore, fabbricazione di diamanti, distillazione di composti poco stabili..**
- **Successo della termodinamica per risolvere problemi chimici e di ingegneria**

Equazione di Clausius-Clapeyron

DEFINIZIONI

Fase: sistema completamente uniforme per composizione chimica e per stato fisico

Es.: s, l, g, diverse fasi solide

Transizione di stato: passaggio spontaneo da una fase all'altra

T, P caratteristiche

Es. $P = 1 \text{ atm}$, H_2O

$T < 0^\circ\text{C}$ fase stabile: ghiaccio

$T > 0^\circ\text{C}$ fase stabile: liquido

energia di Gibbs

Temperatura di transizione : T a cui due fasi sono in equilibrio

fasi metastabili: termodinamicamente instabili ma cineticamente non labili (es stabilità dei gliceridi in chimica degli alimenti)

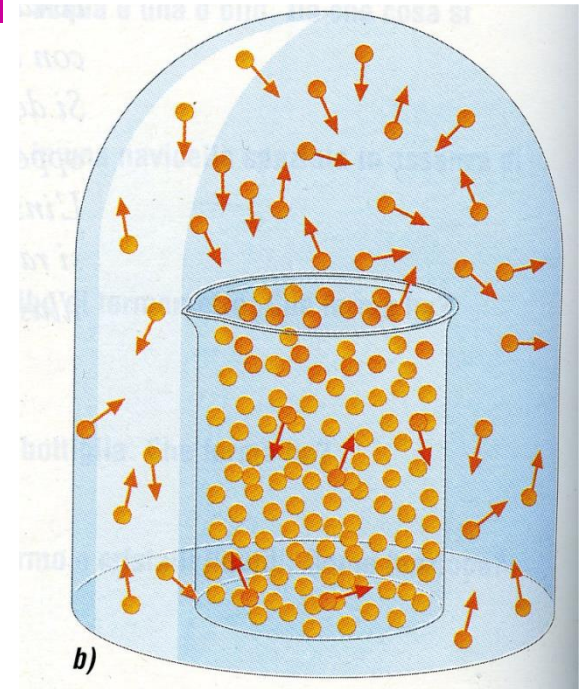
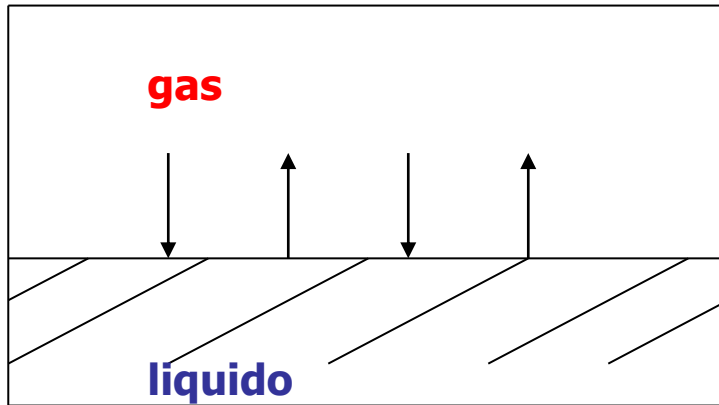
TENSIONE DI VAPORE DI UN LIQUIDO

Liquido puro in un recipiente chiuso, T cost

Equilibrio:

n molecole verso fase gas = n molecole verso fase liquida

Tensione di vapore: pressione del vapore in equilibrio con il liquido.



NB: processo dipendente da T (E_{kin})

PUNTO DI EBOLLIZIONE

Liquido scaldato in recipiente aperto

vaporizzazione di tutta la massa del liquido:

bolle di vapore non distrutte da P_{ext}

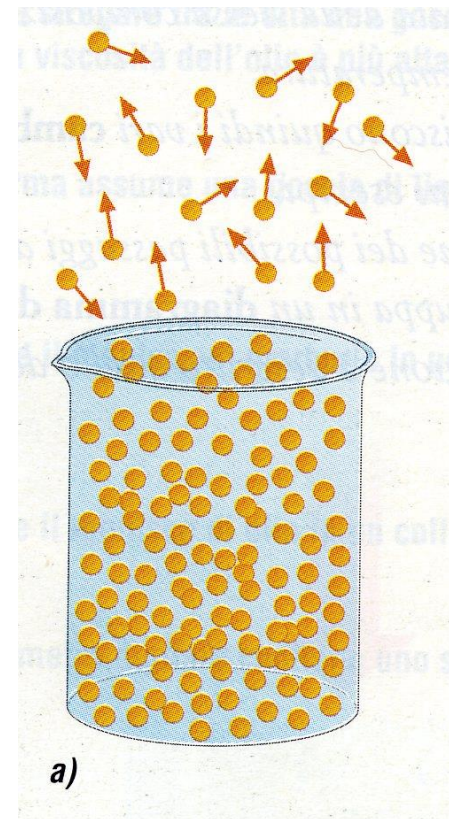
T di ebollizione (bp o T_b):

$$P_{\text{vap}} = P_{\text{ext}}$$

Punto di ebollizione normale $P = 1 \text{ atm}$

Punto di ebollizione standard $P = 1 \text{ bar}$

(1.00 bar = 0.987 atm)



Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

DIAGRAMMI DI STATO

Regioni di P e T di stabilità termodinamica delle diverse fasi

Confini di fase: curve che separano tali regioni

Valori di T e P in cui le due fasi coesistono: **equilibrio**

Punto triplo: T e P per cui ho 3 fasi all'equilibrio

Punto critico: sopra T_c non ho confine tra L e G

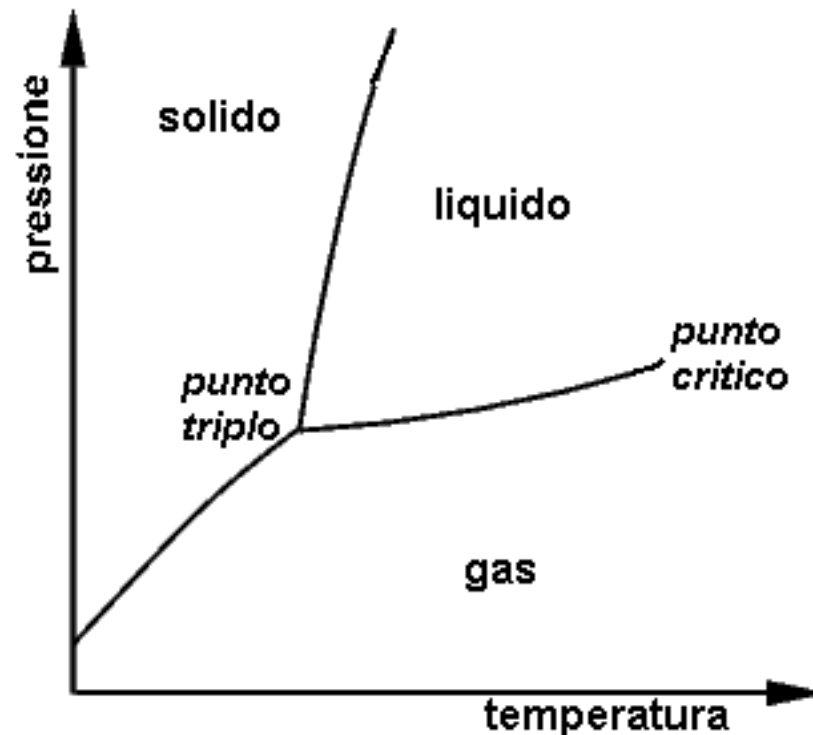
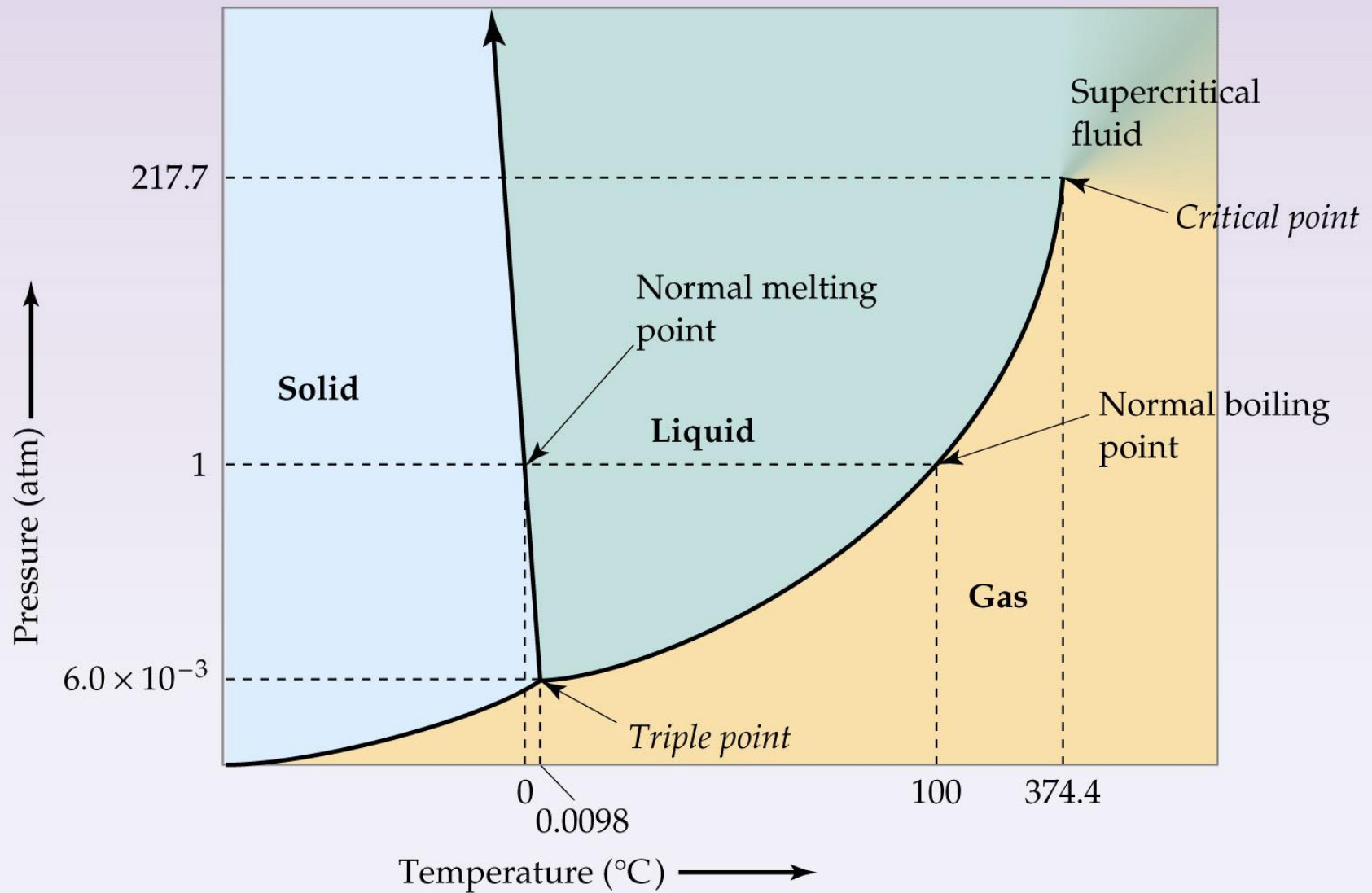


DIAGRAMMA DI FASE DELL'ACQUA



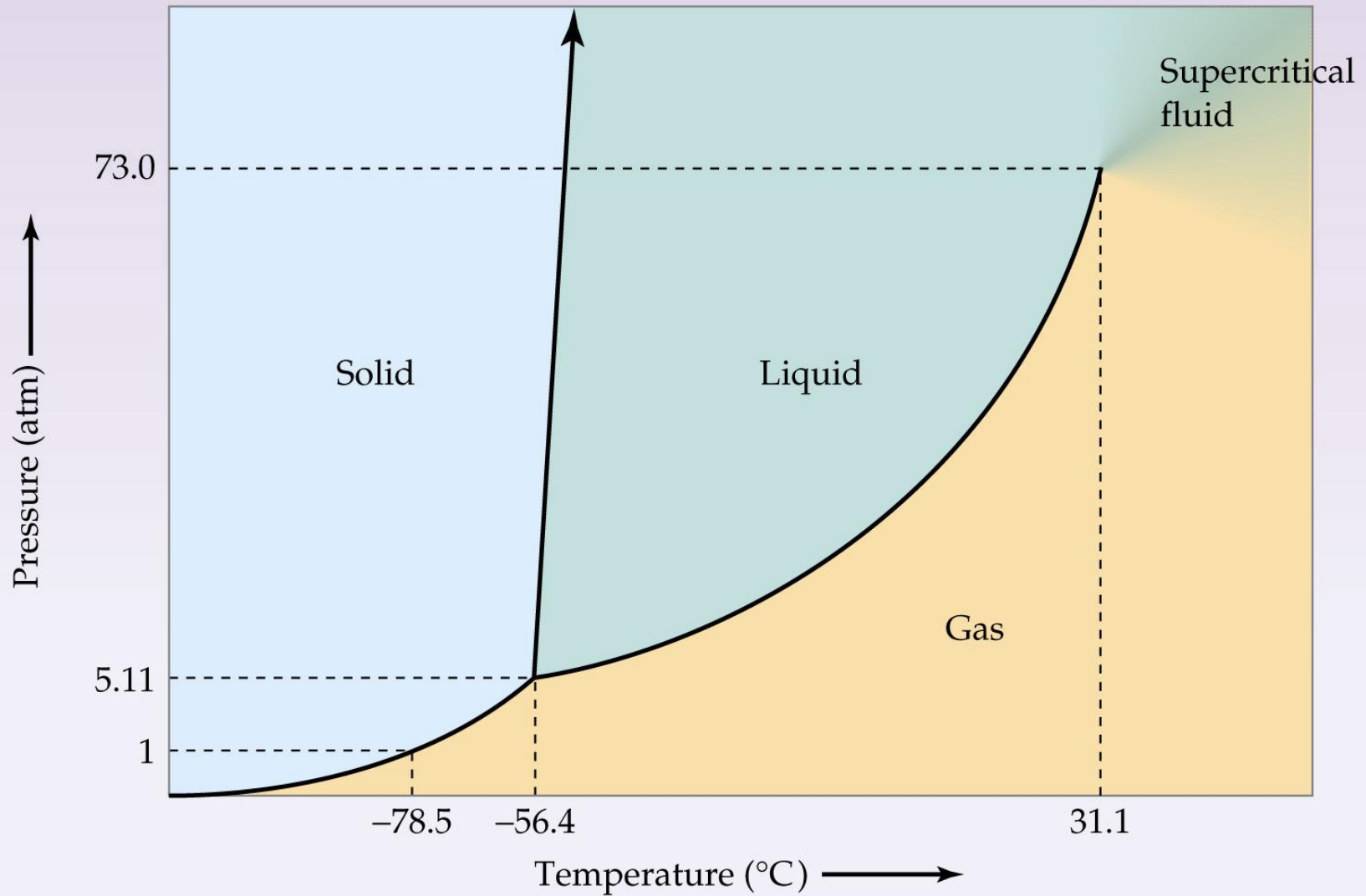
<http://www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA&feature=related>

Tert-buthyl alcohol

Triple Point: 318 K; 0.05579 atm

Boiling Point: 358 K; 1.005 atm

DIAGRAMMA DI FASE DELLA CO₂



- Punto triplo della CO₂
- www.youtube.com/watch?v=eiLDIdGk4XE&feature=related

Temperatura critica

<http://www.youtube.com/watch?NR=1&feature=endscreen&v=GEr3NxsPTOA>

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

STABILITA' DELLE FASI

Condizioni di **equilibrio**: μ cost **in tutta la massa**, qualunque sia il numero delle fasi presenti

Hip.: Sistema con μ non uniforme, in due punti: μ_1 e μ_2

Trasferisco una quantità di sostanza dn dal punto 2 al punto 1,

Variaz di G (P, T cost)

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = (\mu_1 - \mu_2)dn$$

Se $\mu_1 < \mu_2$ **$dG < 0$ processo spontaneo**

Se $\mu_1 = \mu_2$ **$dG = 0$ sistema all'equilibrio**

Fase termodinamicamente stabile per μ inferiore a quello delle altre fasi

T a cui SOLIDO e LIQUIDO sono all'EQUILIBRIO

$$\mu_s = \mu_l$$

temperatura di fusione o solidificazione o congelamento T_f

T a cui LIQUIDO e VAPORE (gas) sono all'EQUILIBRIO

$$\mu_l = \mu_g$$

temperatura di ebollizione T_b

Dipendenza del potenziale chimico μ da T

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\mu = G/n = \bar{G} = G_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}$$

$\bar{S} > 0$, il potenziale μ diminuisce con T

$$\bar{S}(g) > \bar{S}(l) > \bar{S}(s)$$

Coefficiente angolare: gas > liquidi > solidi

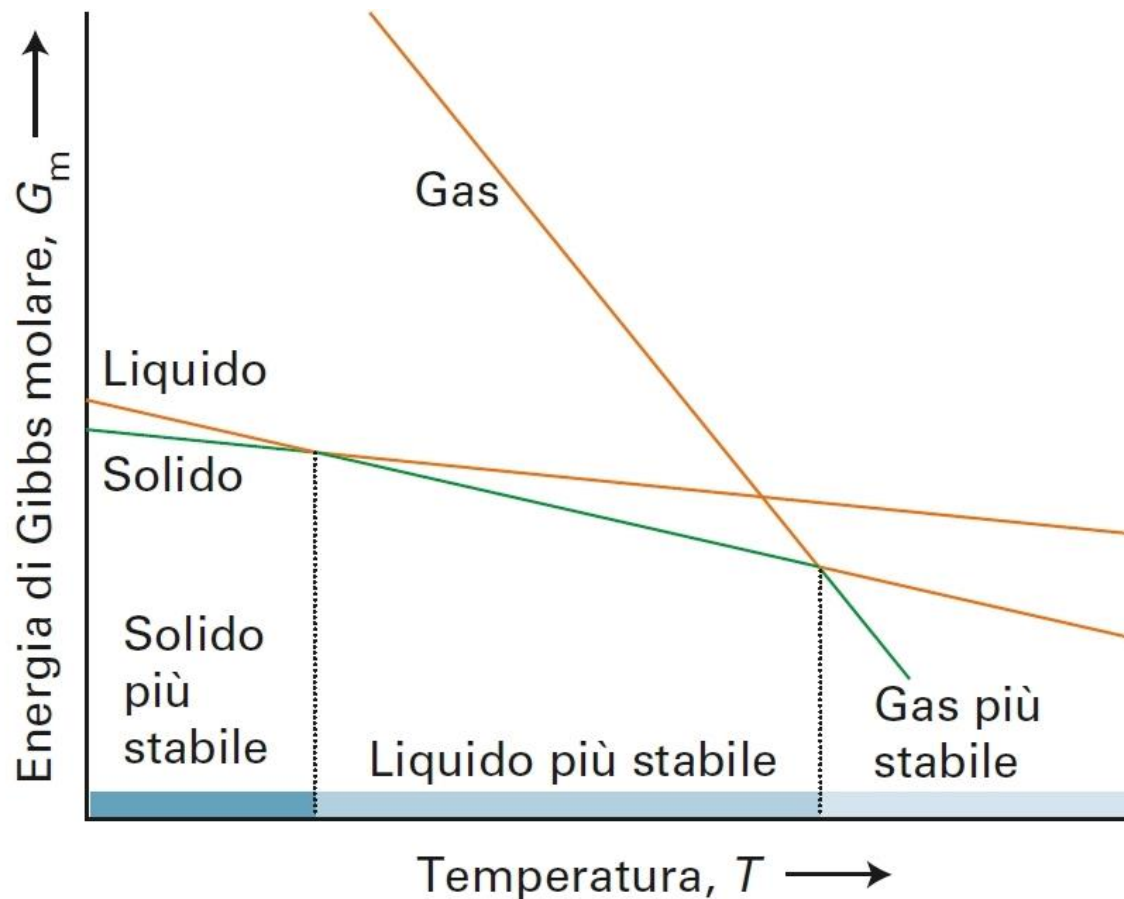


Figura 3 La variazione dell'energia di Gibbs molare in funzione della temperatura. Tutte le energie di Gibbs molari diminuiscono all'aumentare della temperatura. Le regioni di temperatura al di sopra delle quali le forme solida, liquida e gassosa di una sostanza hanno la minima energia di Gibbs molare sono indicate nella banda sul bordo inferiore dell'illustrazione.

Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

EQUAZIONE DI CLAPEYRON

Due fasi in equilibrio (sostanza pura)

$$\mu_{\alpha} (P,T) = \mu_{\beta} (P, T)$$

Equazione che collega i valori di P e T in corrispondenza dei quali sussiste l'equilibrio tra le due fasi

Equazione che descrive la **curva limite**, cioè il **CONFINE DI FASE**

Forma dp/dt : coefficiente angolare della curva limite

fasi in equilibrio:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

E quindi

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{equaz fondamentale})$$

Per ognuna delle fasi :

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP$$

$$(\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dP = (\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

**pendenza delle curve limite nei
diagrammi P, T**

EQUAZIONE DI CLAPEYRON

CURVA LIMITE SOLIDO-LIQUIDO

Trasformazione di stato FUSIONE

T_f e $\Delta \bar{H}_{fus}$ per ogni P

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

P costante

$$\Delta \bar{S}_{fus} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T}$$

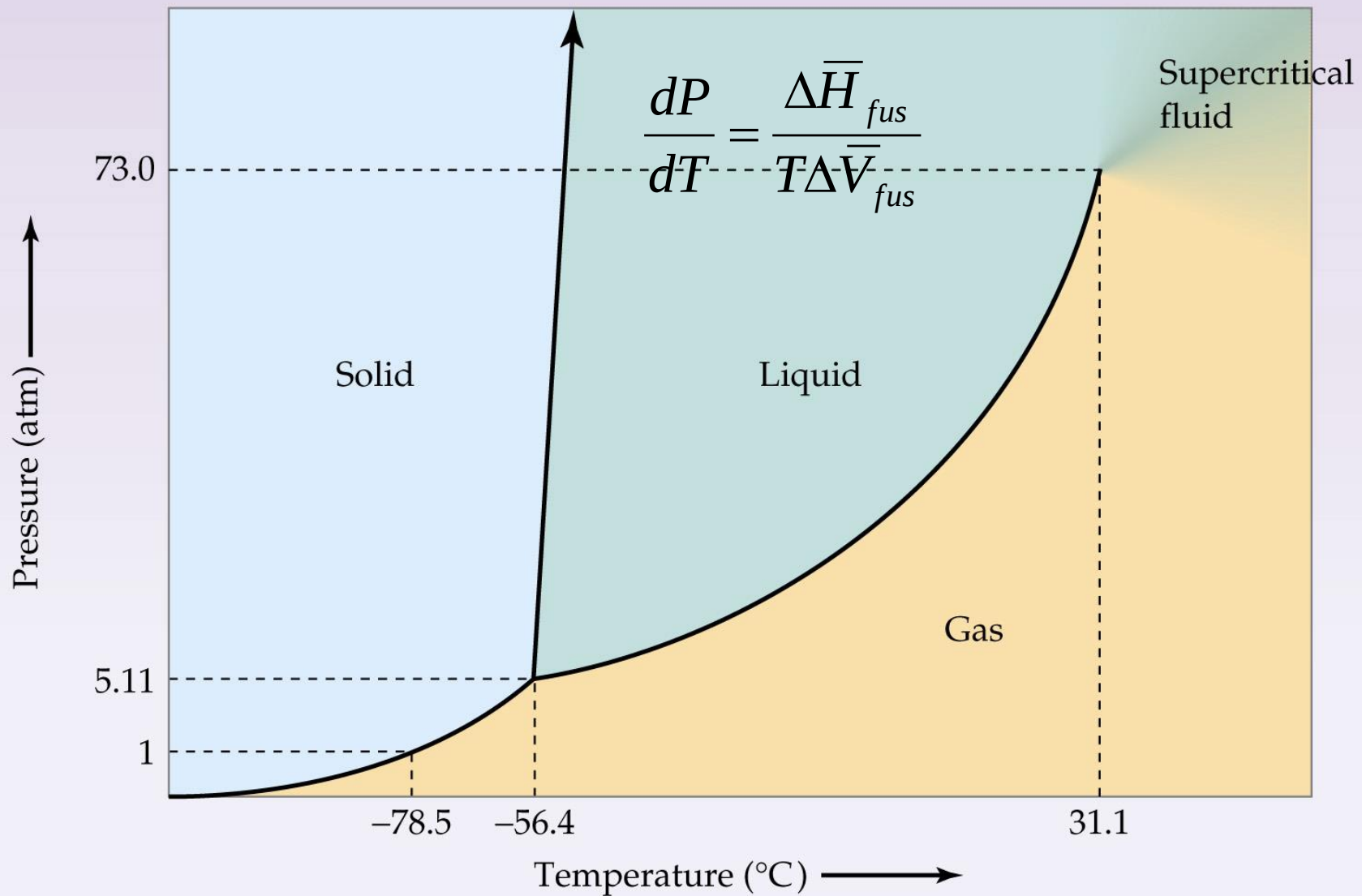
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T \Delta \bar{V}_{fus}}$$

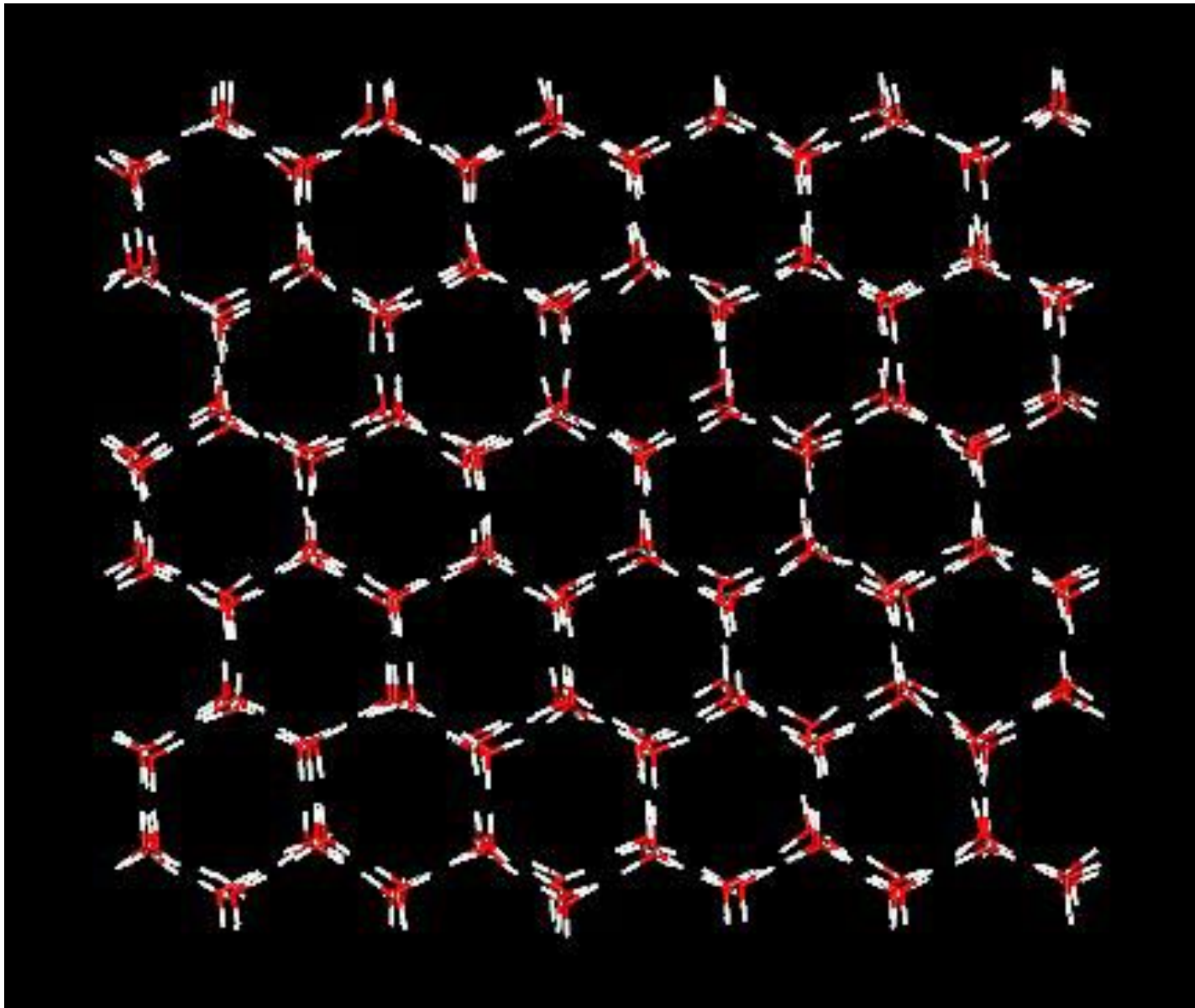
$$\Delta \bar{H}_{fus} > 0, \Delta \bar{V}_{fus} > 0 \text{ (piccolo)}$$

$$dP/dT > 0$$

RIPIDO

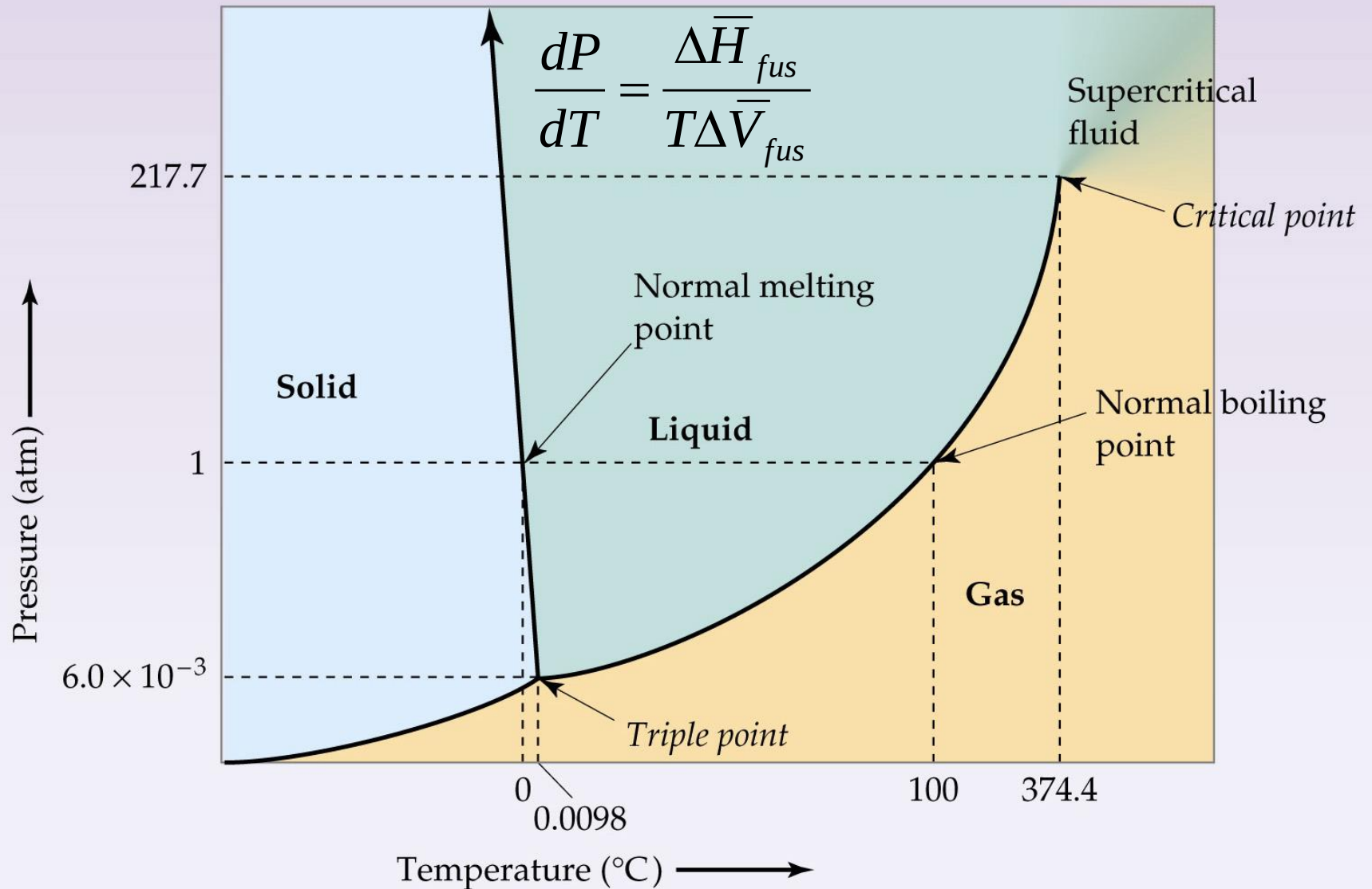
DIAGRAMMA DI FASE DELLA CO₂





by courtesy of Dr. L. Bertinetti

DIAGRAMMA DI FASE DELL'ACQUA



Gli equilibri fisici

- Le proprietà colligative
 - Energia libera del solvente in slz
 - Abbassamento della tensione di vapore (Raoult)
 - Innalzamento del punto di ebollizione
 - Abbassamento del punto di congelamento
 - Pressione osmotica
- Equilibri di fase
 - Definizioni: fase, transizione di fase, T di trans
 - Diagrammi di fase per sostanze pure (H_2O e CO_2)
 - Stabilità delle fasi
 - Equazione di Clapeyron
 - Equazione di Clausius-Clapeyron

CURVA LIMITE LIQUIDO-VAPORE

Trasformazione di stato VAPORIZZAZIONE

$$\Delta \bar{S}_{vap} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T} \qquad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T \Delta \bar{V}_{vap}}$$

$$\Delta \bar{H}_{vap} > 0$$

$$\Delta \bar{V}_{vap} > 0$$



$$dP/dT > 0$$

$$\bar{V}(g) \gg \bar{V}(l)$$

$$\Delta \bar{V}_{vap} = \bar{V}(g) - \bar{V}(l) \cong \bar{V}(g)$$

Gas ideale:

$$\bar{V}(g) = RT/P$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap} P}{RT^2}$$

Siccome $d \ln x = dx / x$, divido per P entrambi i termini e ottengo

$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT^2}}$$

**EQUAZIONE DI
CLAUSIUS-
CLAPEYRON**

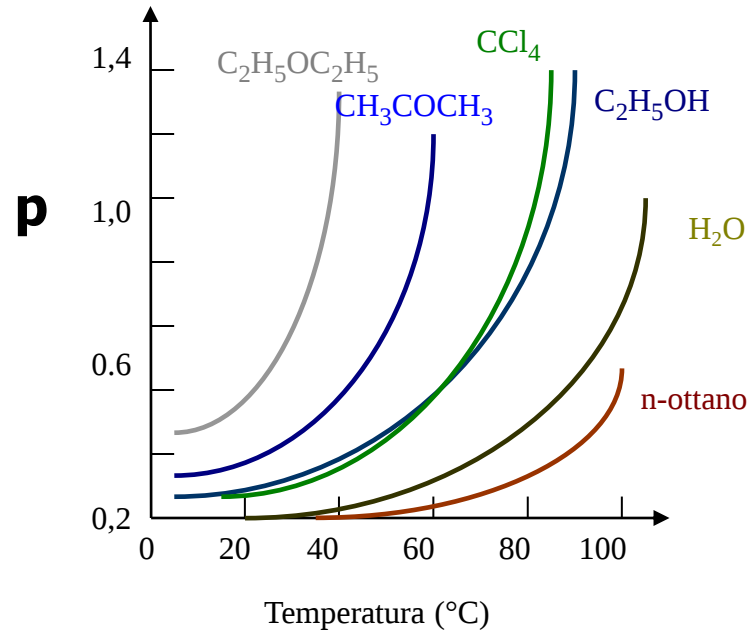
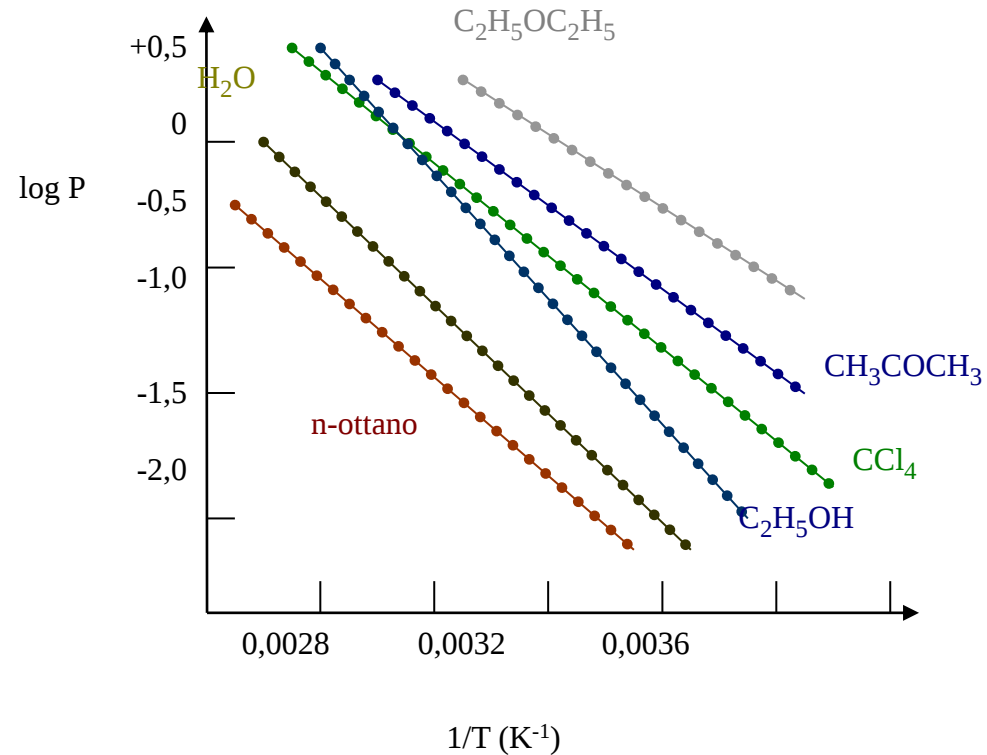
$$d \, 1/x = -1/x^2$$

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \quad \Rightarrow \quad d(\ln P) = -\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Hip: ΔH_{vap} indipendente da T,

integro e passo al log decimale

$$\boxed{\log P = -\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{2.303R} \frac{1}{T} + \text{cost}}$$



$$\log P = -\frac{\overline{\Delta H_{\text{vap}}}}{2.303R} \frac{1}{T} + \text{const}$$

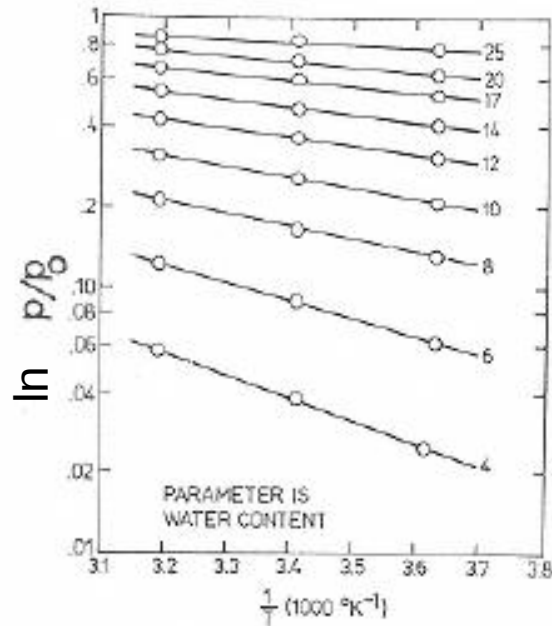
deviazione dalla linearità:

approssimazioni nella trattazione (ΔH_{vap} cost)

Applicazioni dell'equaz. di Clausius-Clapeyron

Chimica degli alimenti:
 $a_w = P/P_0$ o acqua libera

Tecnica farmaceutica:



Relazione tra $\ln P/P_0$ e $1/T$ per amido di patate a diverso contenuto di acqua

Es: transizione di stato solido-vapore:
Sublimazione dell'ibuprofene

Tensione di vapore trascurabile a 298 K
Perdita di 4.15 mg/dì a 328 K

Es: anestesia gassosa sui topi:
Equilibrio tra fase gas e fase in cui il gas agisce (biogas)

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

REGOLA DELLE FASI

Fasi solide, liquide o gassose, o diverse fasi solide

Numero delle fasi in un sistema: P

es

Miscela gassosa $P = 1$

una granita $P = 2$

Il ghiaccio $P = 1$

Soluzione di NaCl $P = 1$

Due liquidi immiscibili $P = 2$

Due liquidi miscibili $P = 1$

Costituente di un sistema: una specie chimica (molecola o ione) che ne faccia parte

Es. acqua e etanolo in una miscela ($P = 1$)

Acqua e NaCl nella soluzione di NaCl ($P = 1$)

Componente: costituente chimicamente indipendente del sistema

numero di specie indipendenti necessario a definire la composizione di tutte le fasi presenti.

Se non vi è reazione chimica il numero dei componenti coincide con quello dei costituenti

Se può svolgersi una reazione:

numero minimo di specie che, tenuto conto delle reazioni che danno luogo ad una specie a partire da altre, sono **sufficienti a specificare la composizione di tutte le fasi**



Fase 1 fase 2 fase 3

La fase 1 è specificata sulla base della stechiometria della reazione

3 costituenti ma $C = 2$

Varianza F

numero delle **variabili intensive** che possono essere mutate in modo indipendente **senza alterare il numero delle fasi in equilibrio**.

➤ Sistema ad un componente ed una fase $C = 1; P = 1$

Posso variare indipendentemente P e T senza modificare il numero delle fasi $F = 2$

Sistema **BIVARIANTE**, con **DUE GRADI DI LIBERTA'**

➤ Due fasi all'equilibrio, un componente

$$C = 1; P = 2$$

Variazione di P causa variazione di T (o viceversa) perché non vari il numero delle fasi all'equilibrio $F = 1$

REGOLA DELLE FASI:

$$F = C - P + 2$$

Sostanza pura

$$C = 1$$

$$F = 3 - P$$

- $P = 1$

$$F = 2$$

Una sola fase è rappresentata nel diagramma di stato da **un'area**

- $P = 2$ due fasi all'equilibrio

$$F = 1$$

Data T , non posso variare liberamente P (e viceversa)

Diagramma di stato: situazione rappresentata da **una linea**

- $P = 3$ tre fasi all'equilibrio

$$F = 0$$

Sistema invariante: T e P fissate

Situazione rappresentata da un **punto**

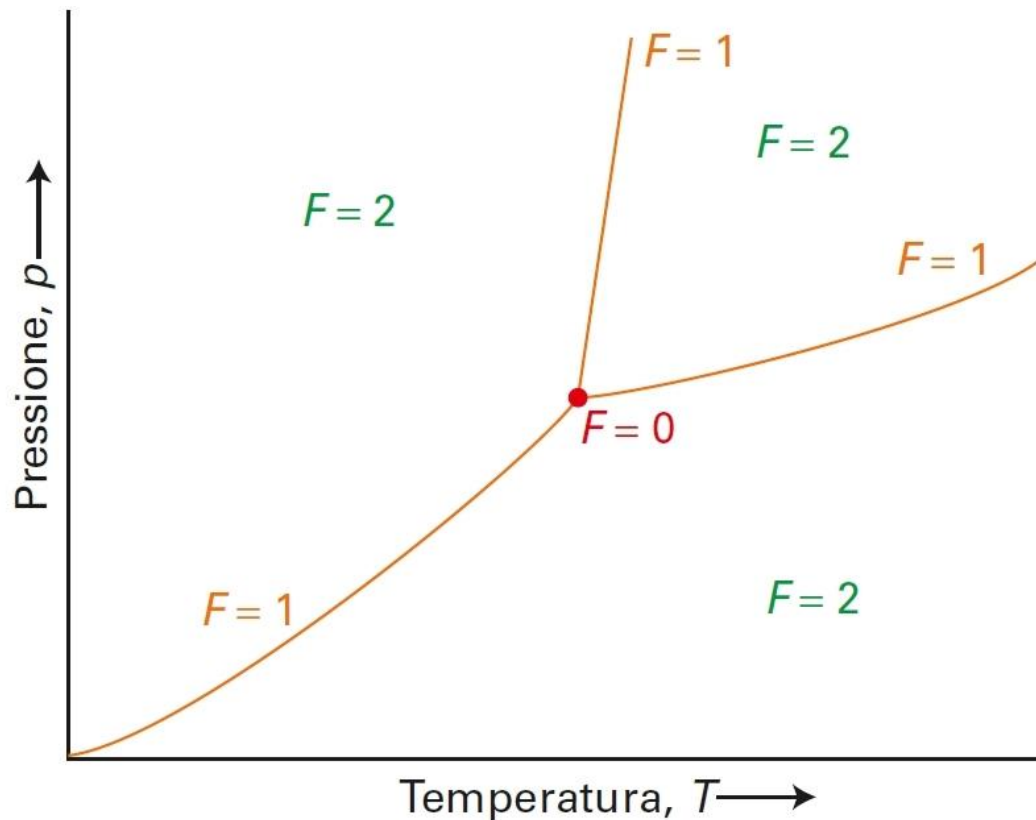


Figura 10 Le caratteristiche di un diagramma di fase rappresentano diversi gradi di libertà. Quando è presente solo una fase, $F = 2$ e la pressione e la temperatura possono variare a piacere. Quando all'equilibrio, sono presenti due fasi, $F = 1$: ora, se la temperatura viene variata, la pressione deve essere anch'essa variata ma di una quantità specifica. Quando sono presenti tre fasi in equilibrio, $F = 0$ e per le variabili non c'è nessuna libertà di variazione.

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- **Miscele di liquidi volatili**
- La regola della leva
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

MISCELE DI LIQUIDI VOLATILI

Relazione tra punto di ebollizione e composizione di una miscela liquida

Sistemi a due componenti

$$C = 2$$

$$F = 4 - P$$

Considero T cost

$$F' = 3 - P$$

Due gradi di libertà: **diagrammi di stato P/composizione**

(Per P cost **diagrammi di stato T/composizione**)

DIAGRAMMI DELLA TENSIONE DI VAPORE

Hip soluzione ideale di due liquidi: legge di Raoult

$$P_A = \chi_A P^\circ_A$$

$$P_B = \chi_B P^\circ_B$$

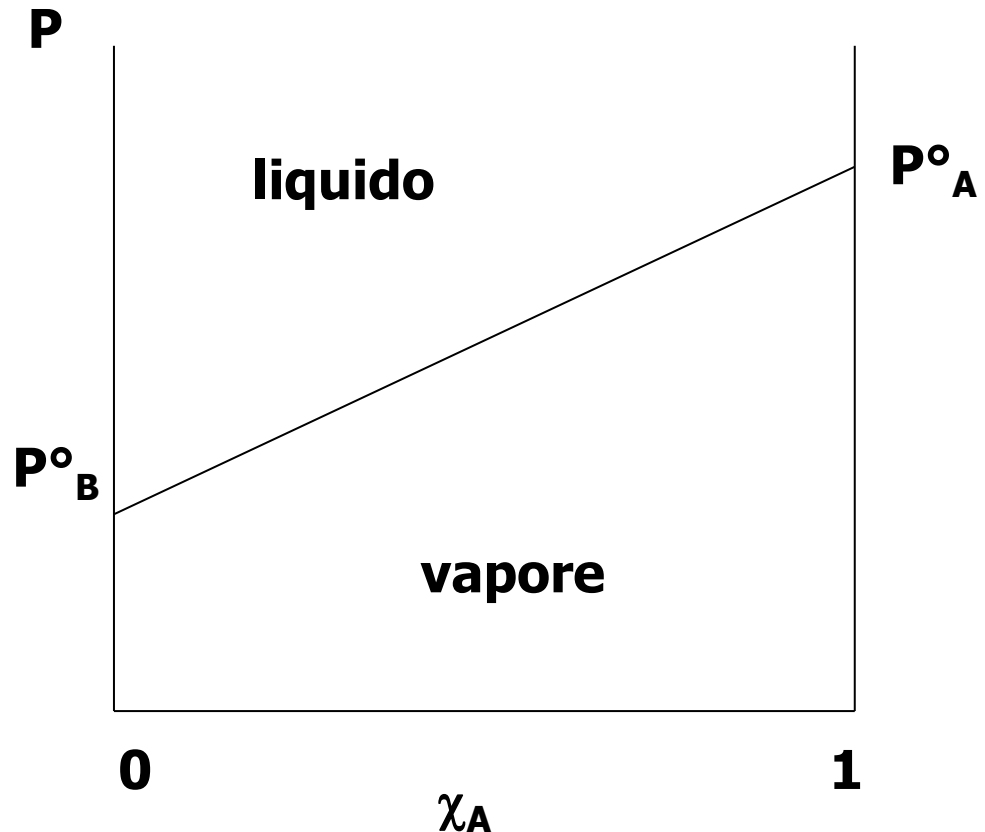
$$P_{\text{TOT}} = P_A + P_B = \chi_A P^\circ_A + \chi_B P^\circ_B$$

Tensione di vapore vs
composizione:

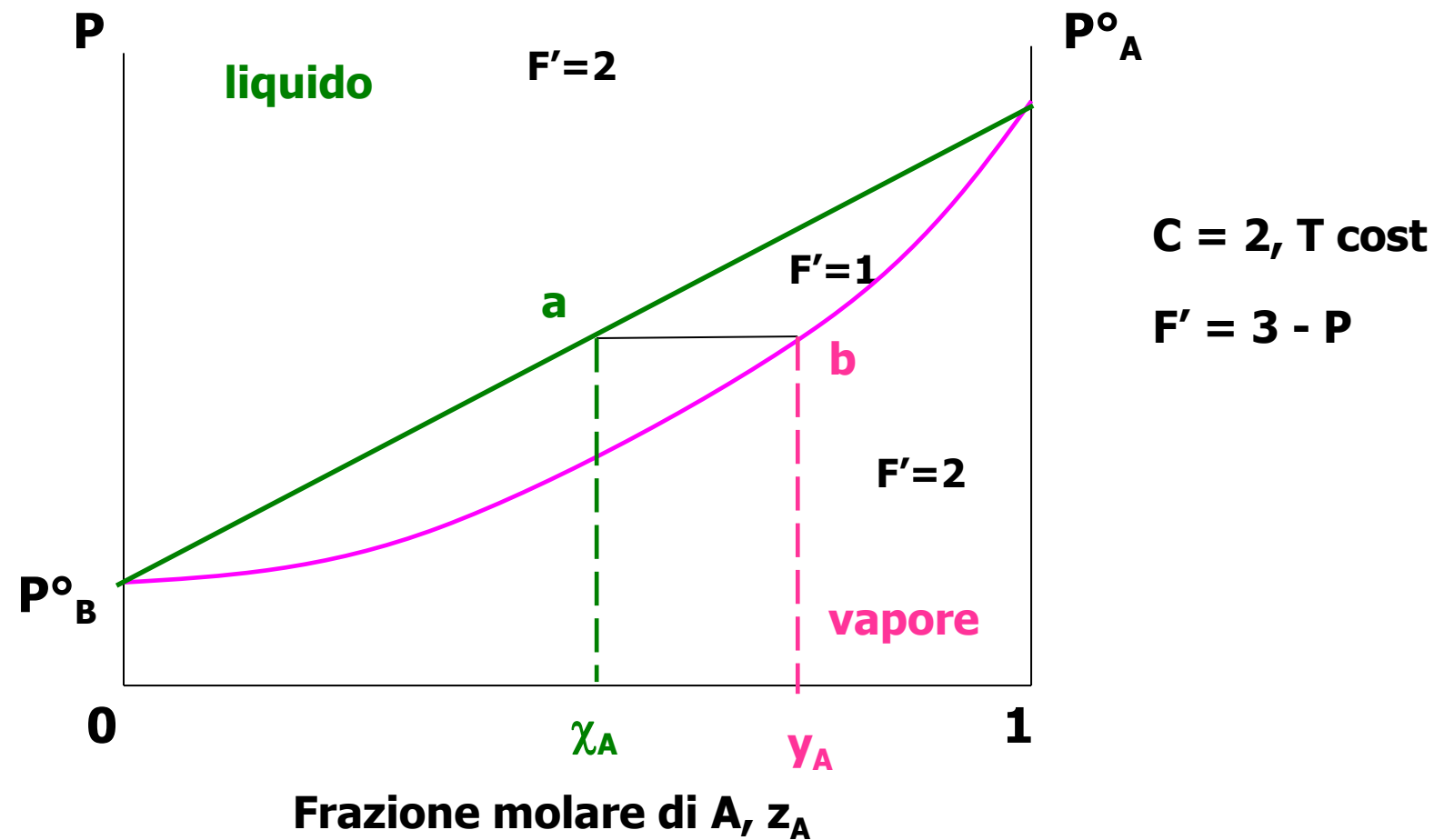
variazione lineare

Diagramma di stato

Composizione della
fase vapore?



DIAGRAMMI DI FASE PER SISTEMI LIQUIDO-VAPORE: sist. ideale



Per il liquido $z_A = \chi_A$

Per il vapore $z_A = y_A$

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- **La regola della leva**
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

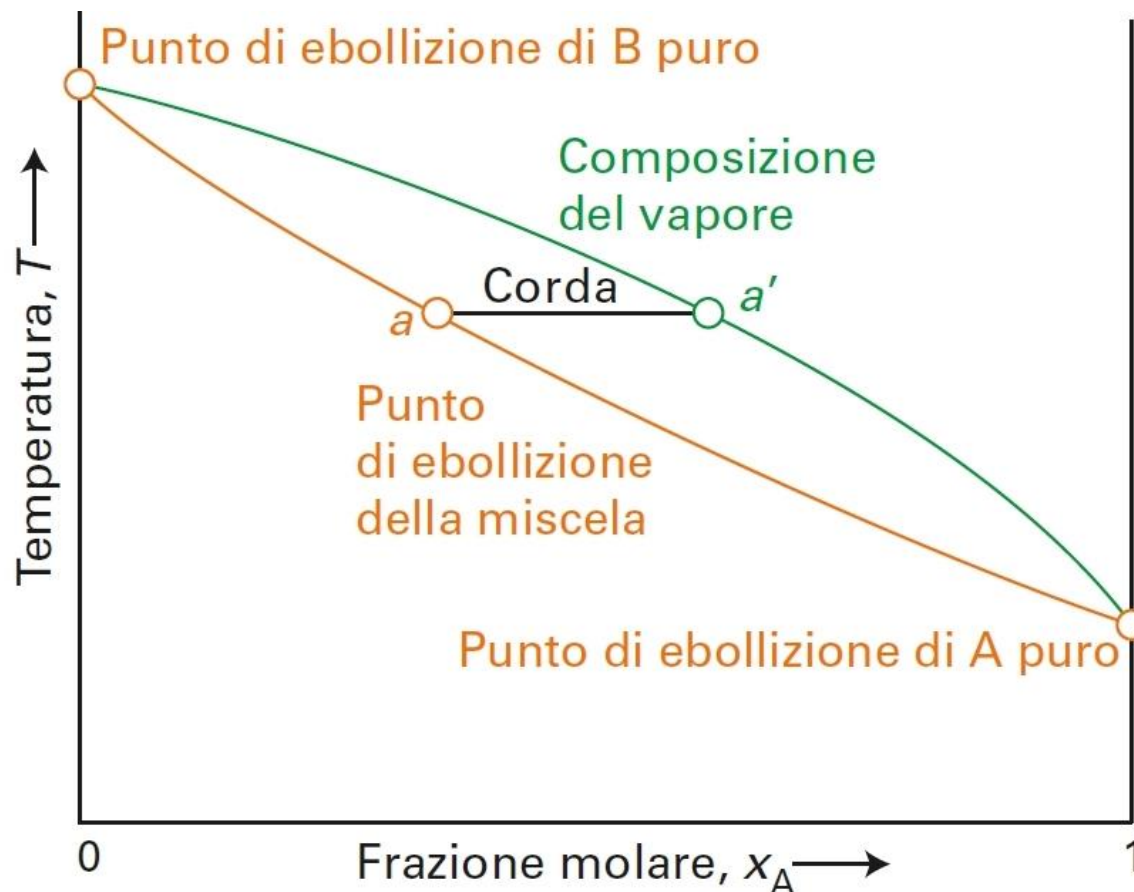


Figura 2 Diagramma temperatura-composizione di una miscela binaria di liquidi volatili. La corda collega i punti che rappresentano le composizioni di liquido e vapore in equilibrio a ogni temperatura. La curva inferiore è una rappresentazione della variazione del punto di ebollizione della miscela in funzione della composizione.

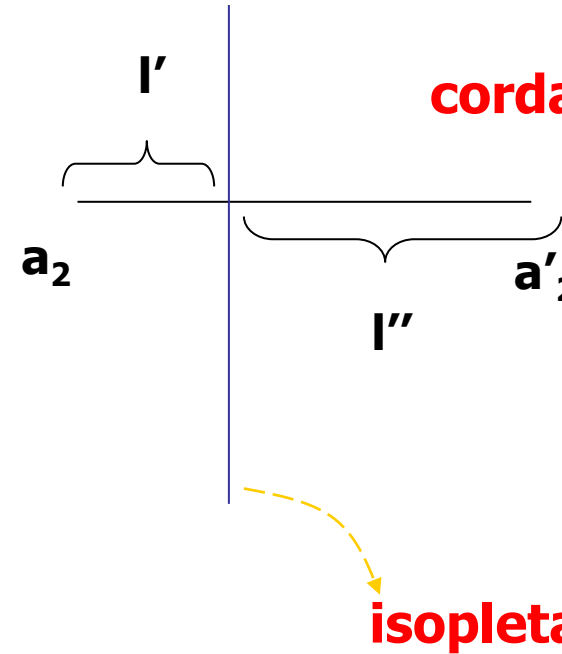
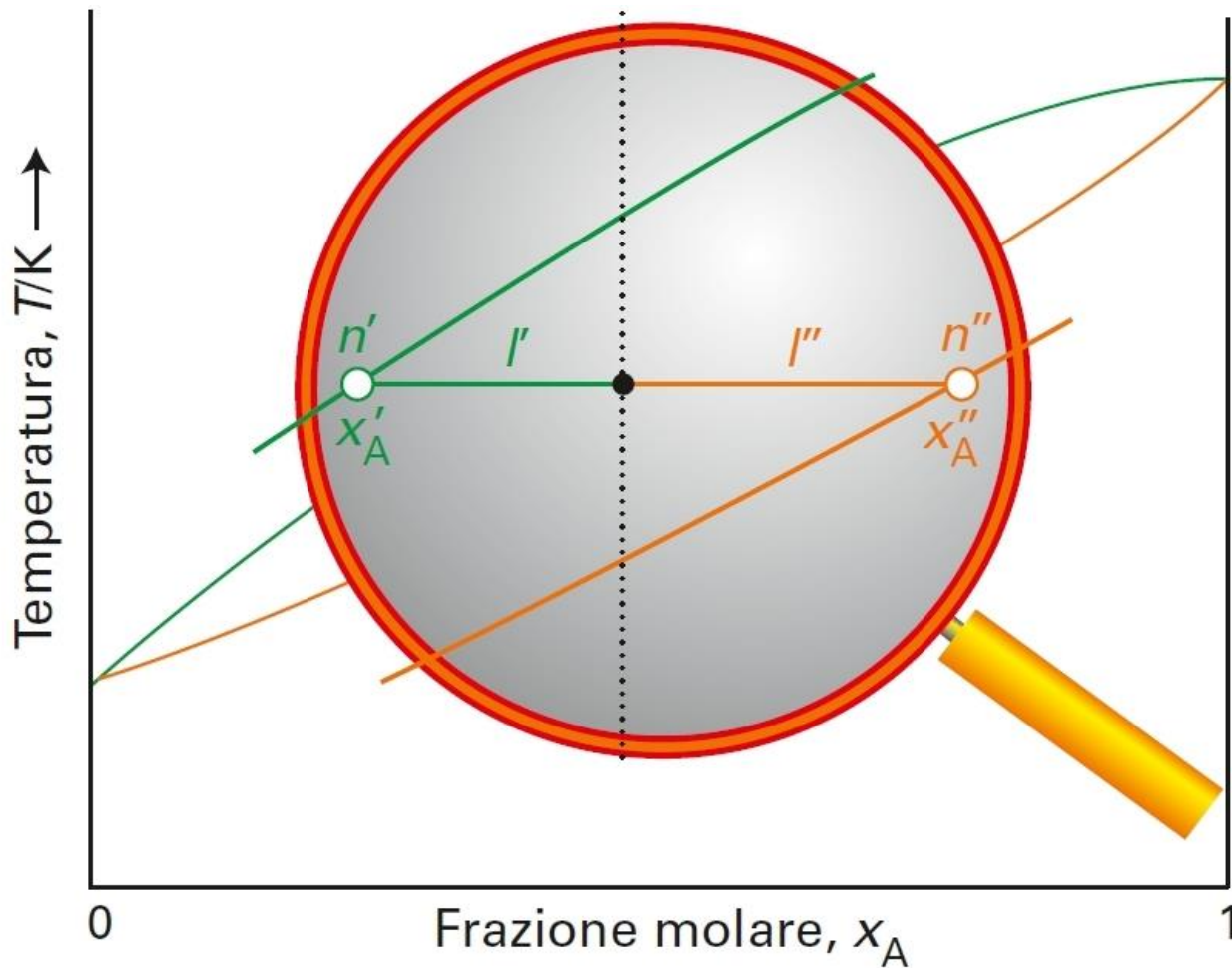


Figura 7 Le coordinate e le composizioni indicate dalla regola della leva.

Regola della leva

quantità relative delle due fasi liquido e vapore:

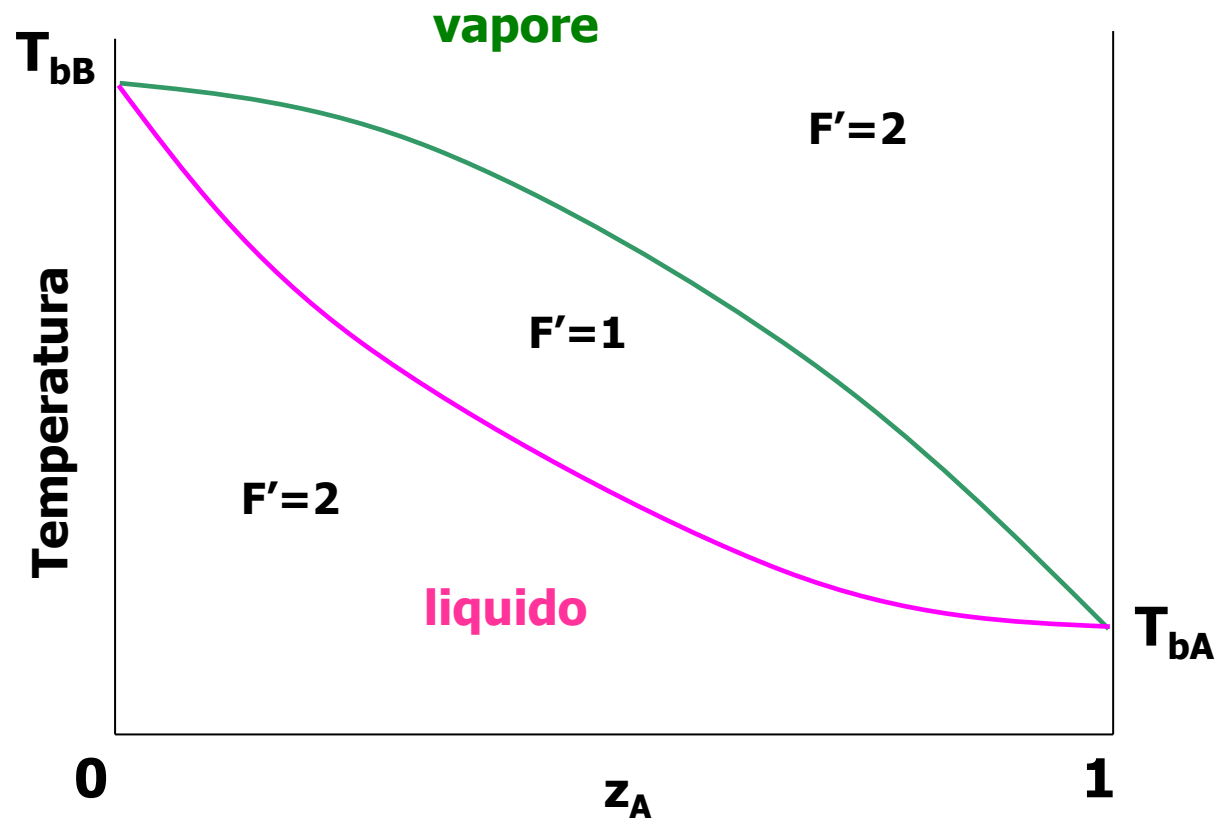
$$n'_{\text{vap}} / n''_{\text{liq}} = l'' / l'$$

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- **Le distillazioni**
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

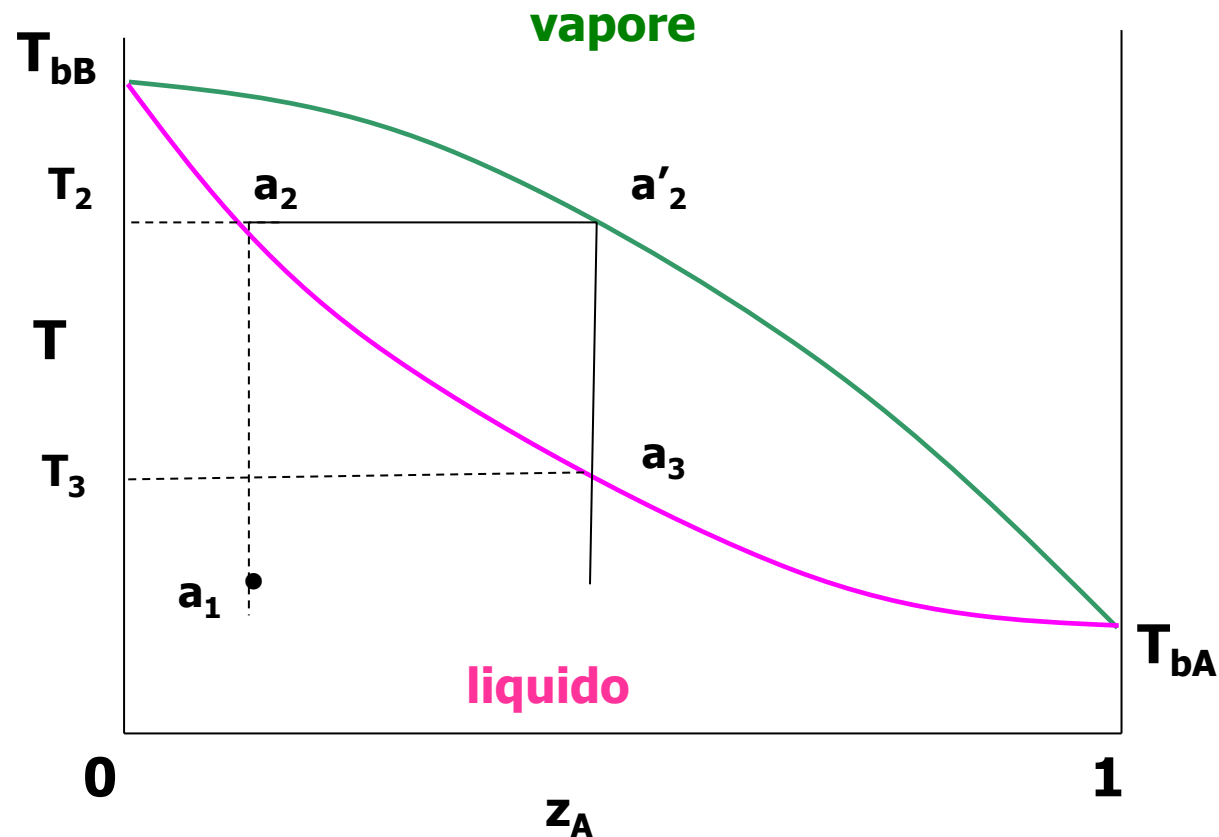
Diagramma di stato T vs composizione (P cost)

Data una T la composizione delle fasi è determinata (e viceversa)



DISTILLAZIONE SEMPLICE

Liquido volatile e soluto poco volatile



Raccolgo vapore (arricchito nel componente più volatile) e lo condenso a T_3

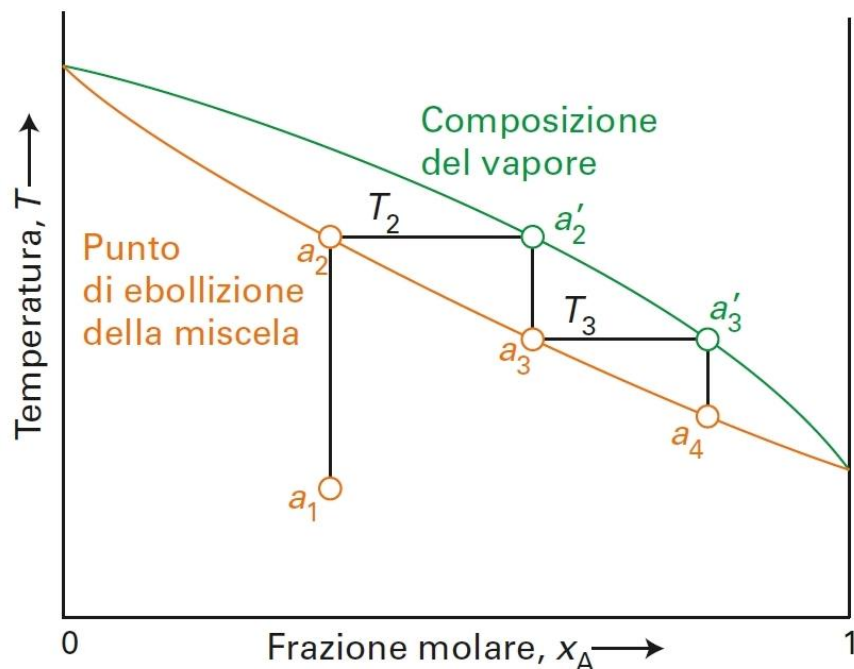
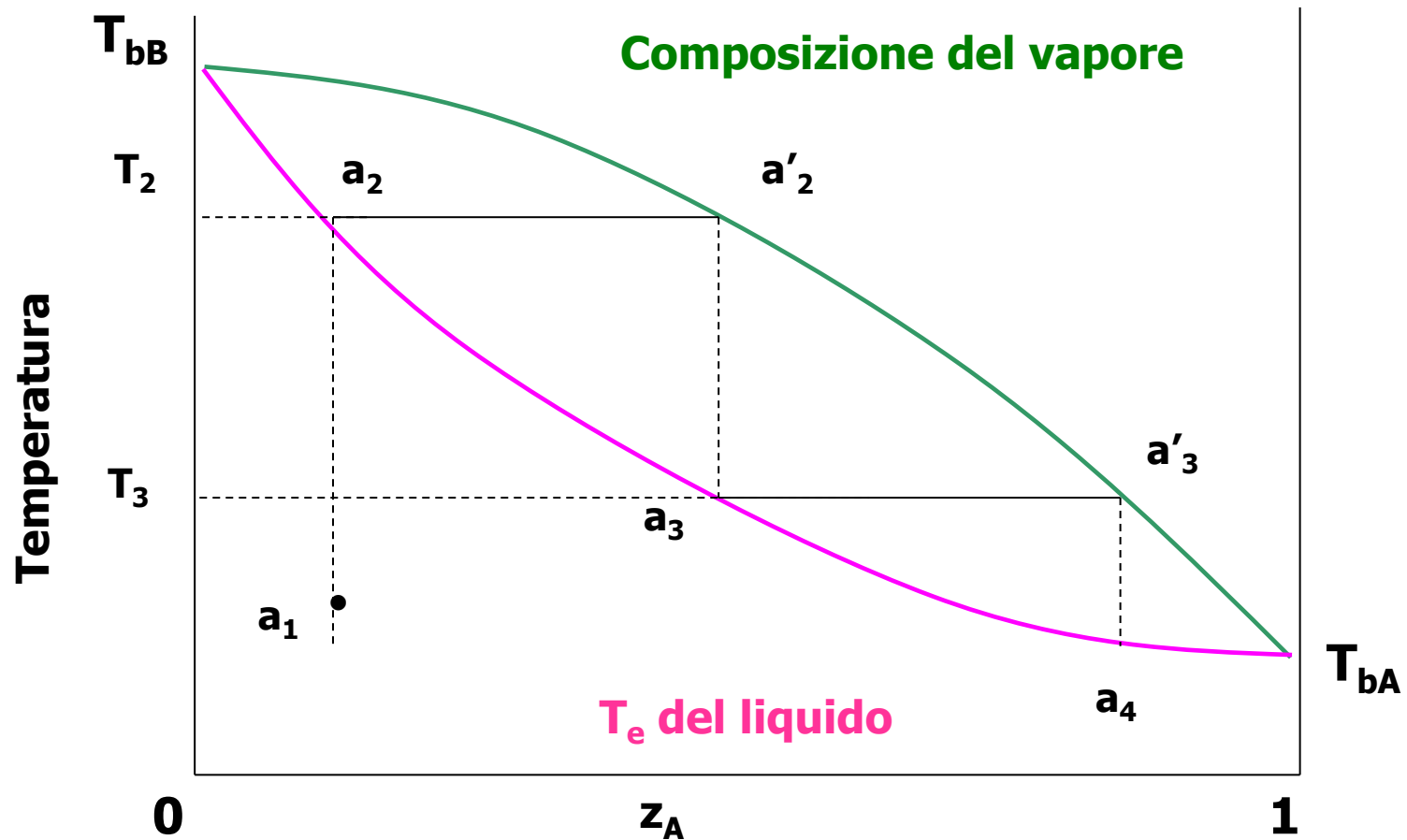


Figura 3 Il processo di distillazione frazionata può essere rappresentato da una serie di passaggi riportati in un diagramma temperatura-composizione come quello di Figura 2. La miscela liquida iniziale può essere a una data temperatura e presentare una composizione simile a quella rappresentata dal punto a_1 . Essa bolle in corrispondenza della temperatura T_2 e il vapore in equilibrio con il liquido in ebollizione ha una composizione di a'_2 . Se questo vapore condensa (fino ad a_3 o al di sotto), il liquido risultante bolle in corrispondenza di T_3 e produce un vapore di composizione a'_3 . Quando la successione dei passaggi di vaporizzazione e condensazione procede, la composizione del distillato si sposta sempre maggiormente verso A puro (il componente più volatile).

DISTILLAZIONE FRAZIONATA: miscela di liquidi volatili



Scaldo il primo condensato (a_3), e condenso il vapore (a_4), fino ad ottenere A quasi puro

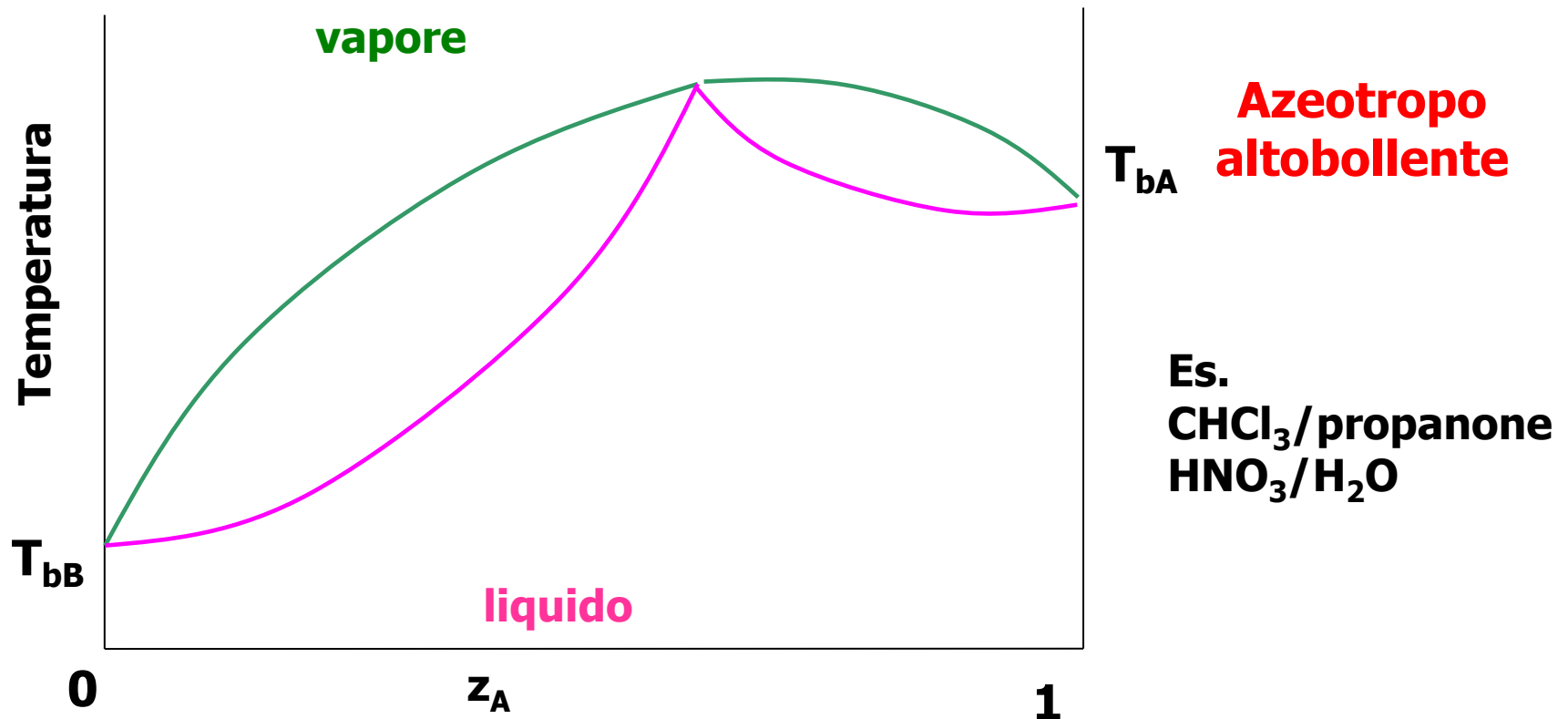
Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- Le distillazioni
- **Le miscele azeotropiche**
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

MISCELE AZEOTROPICHE

Deviazione dalle condizioni ideali: punti di massimo o di minimo nei diagrammi T vs z_A

componenti della miscela non separabili: interazione favorevole



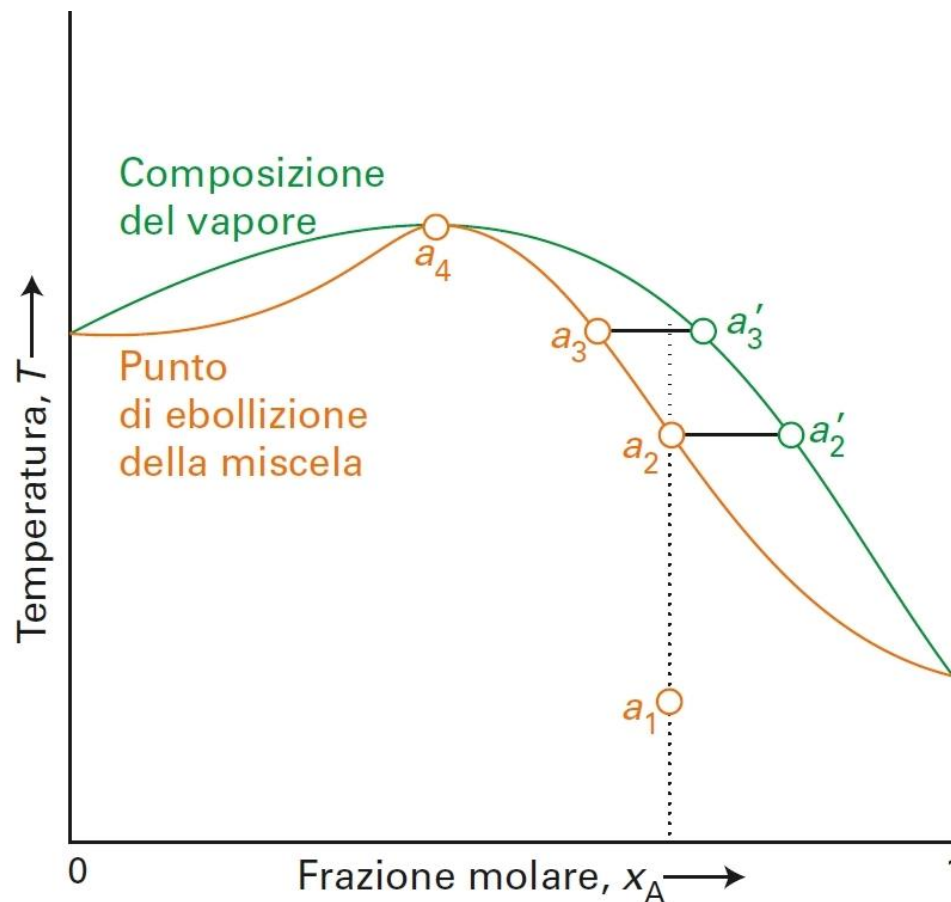
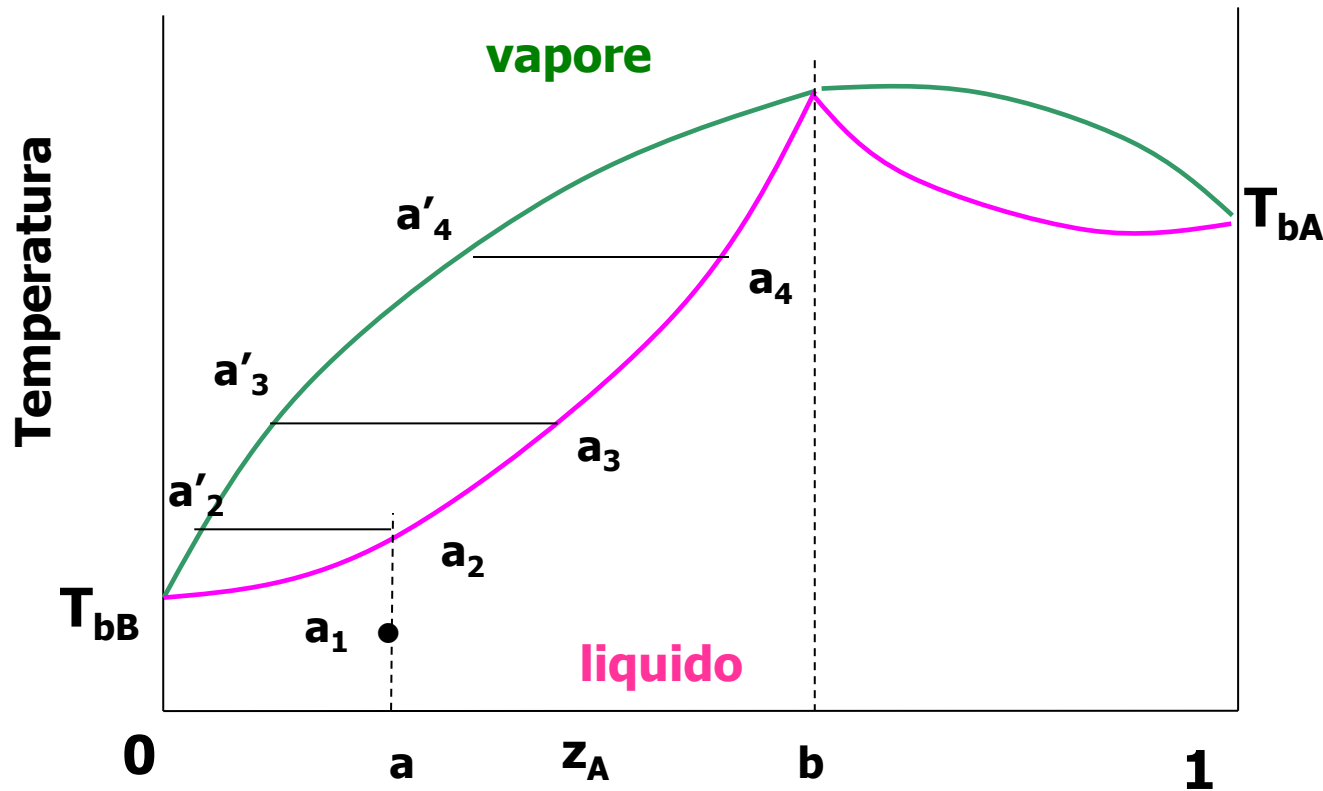


Figura 4 Il diagramma temperatura-composizione per un azeotropo altobollente. Quando la distillazione frazionata procede, la composizione del liquido rimanente si sposta verso a_4 ; tuttavia, una volta lì, il vapore in equilibrio con il liquido ha la stessa composizione, quindi la miscela evapora con una composizione immutata e non si ottiene alcuna separazione ulteriore.

Prelevo e separo il vapore condensato a'_2 (più ricco in B): il liquido residuo si arricchisce in A (a_3 e poi a_4 etc)

b: il vapore ha la stessa composizione del liquido



Es.: HCl/H₂O è azeotropa all'80% in massa di acqua e bolle inalterata a 108.6 °C

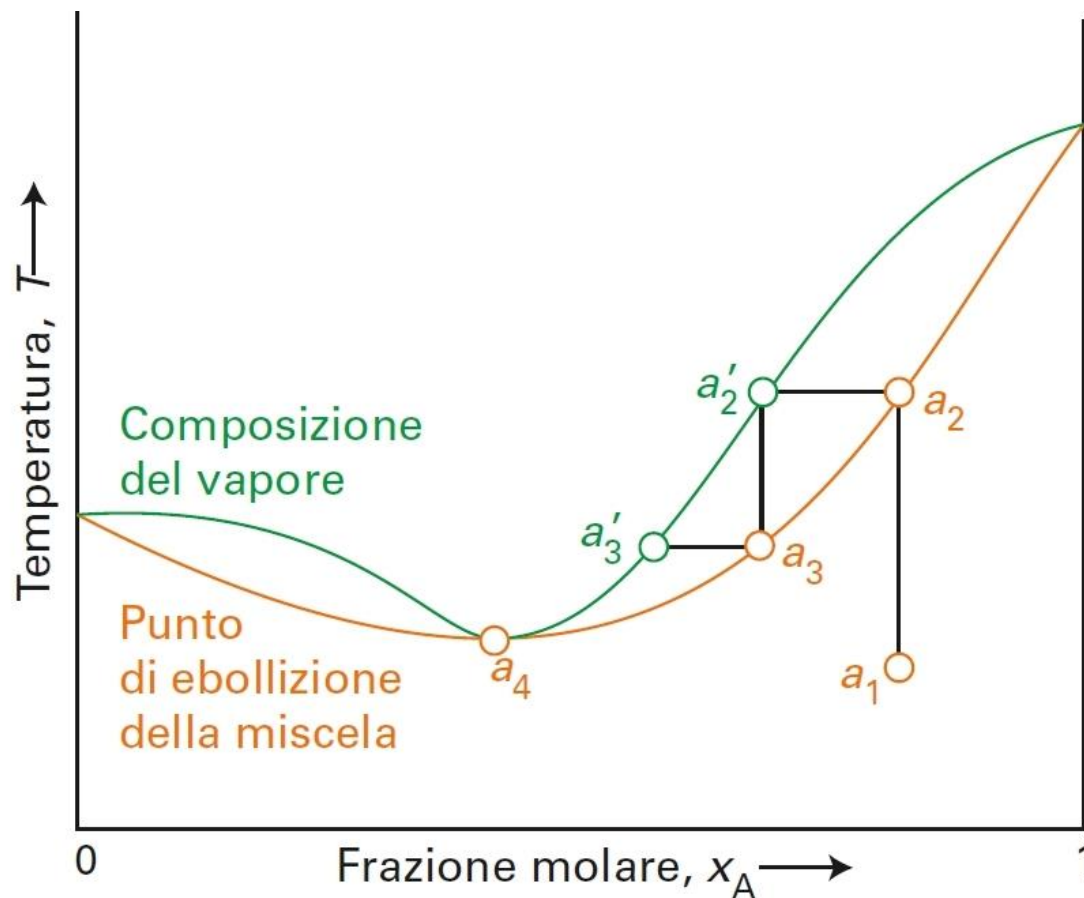


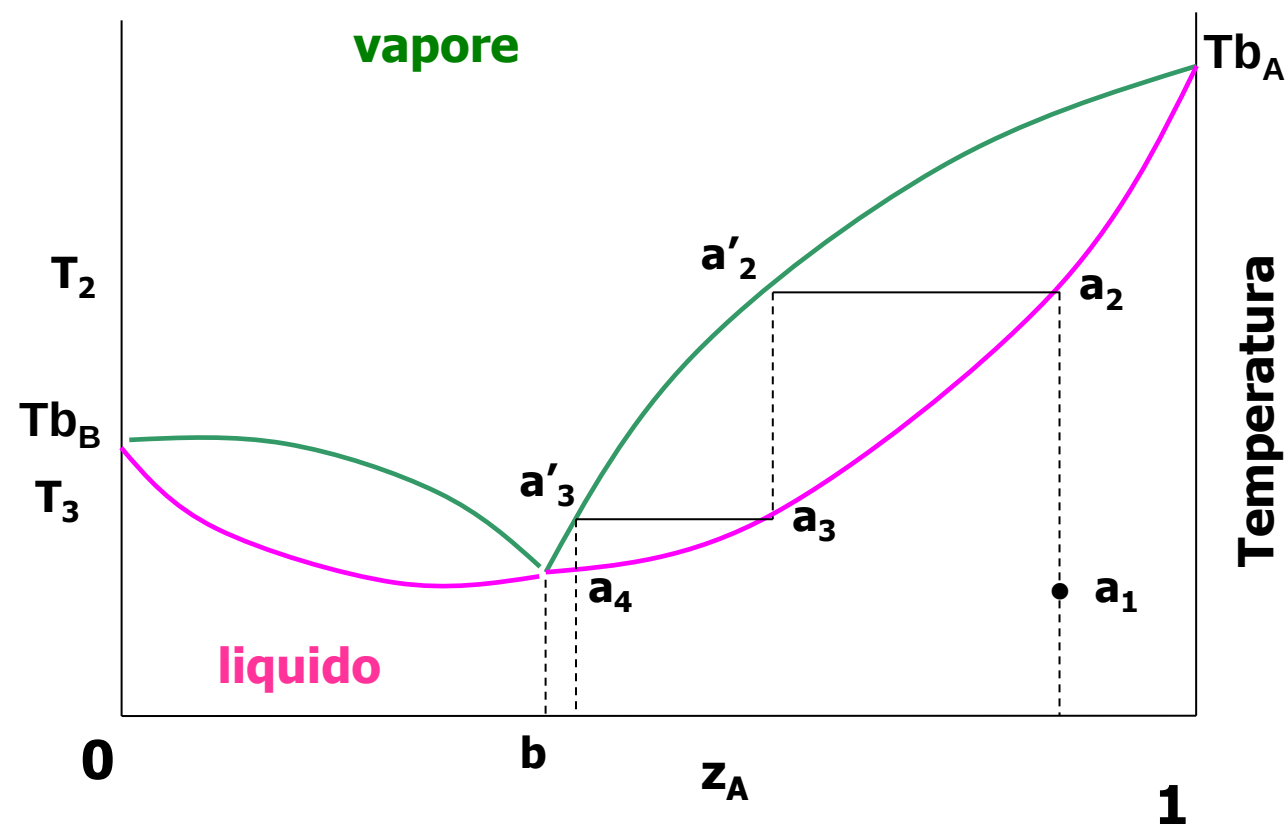
Figura 5 Diagramma temperatura-composizione di un azeotropo bassobollente. Quando la distillazione frazionata procede, la composizione del vapore si sposta verso a_4 ; tuttavia, una volta lì, il vapore in equilibrio con il liquido ha la stessa composizione, quindi non si ottiene alcuna ulteriore separazione del distillato.

AZEOTROPO BASSOBOLLENTE

Miscela destabilizzata rispetto alla soluzione ideale: interazioni A-B sfavorevoli.

Es diossano/acqua, etanolo/acqua

Condenso e ridistillo il vapore



Ottengo il vapore azeotropo.

Es. miscela etanolo/ H_2O al 4% in massa di H_2O e $78^\circ C$

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- **Miscele di liquidi parzialmente miscibili**
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

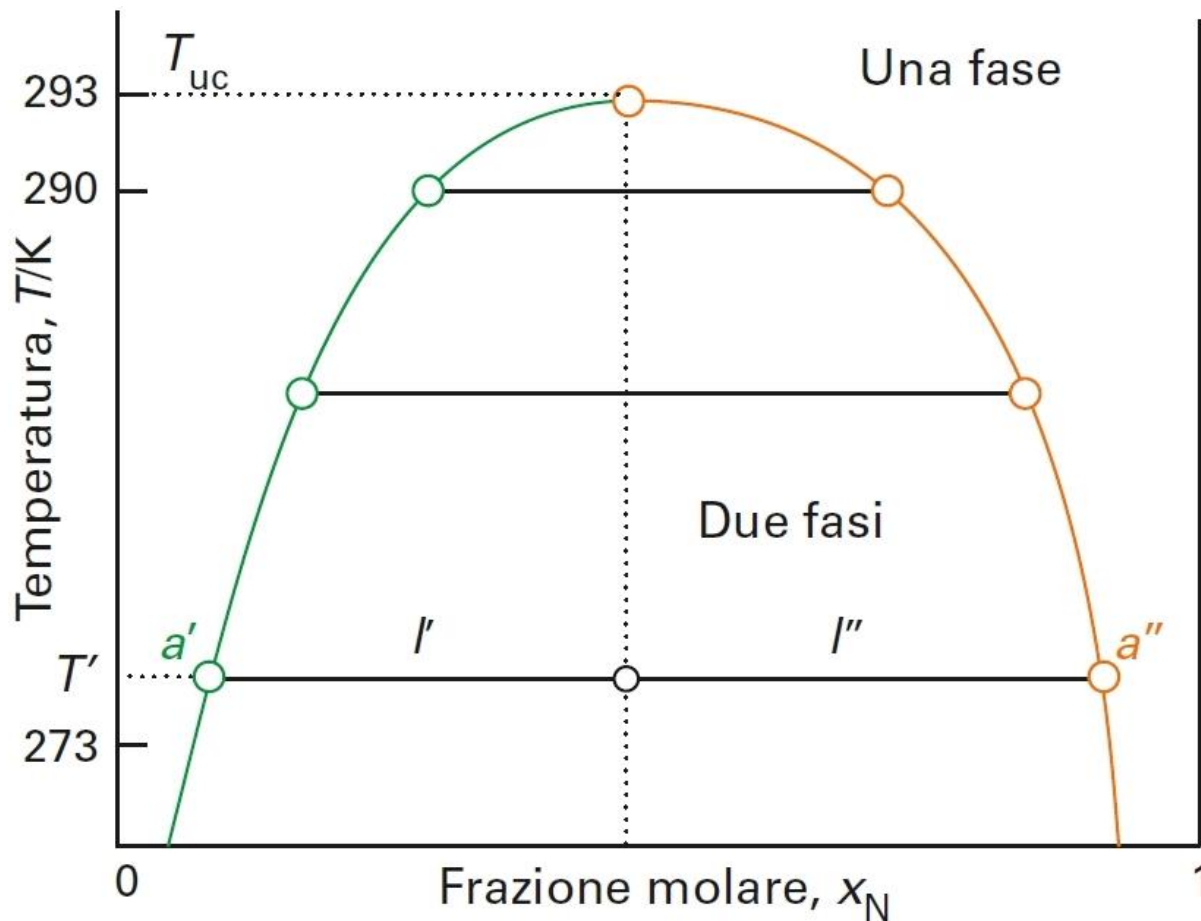


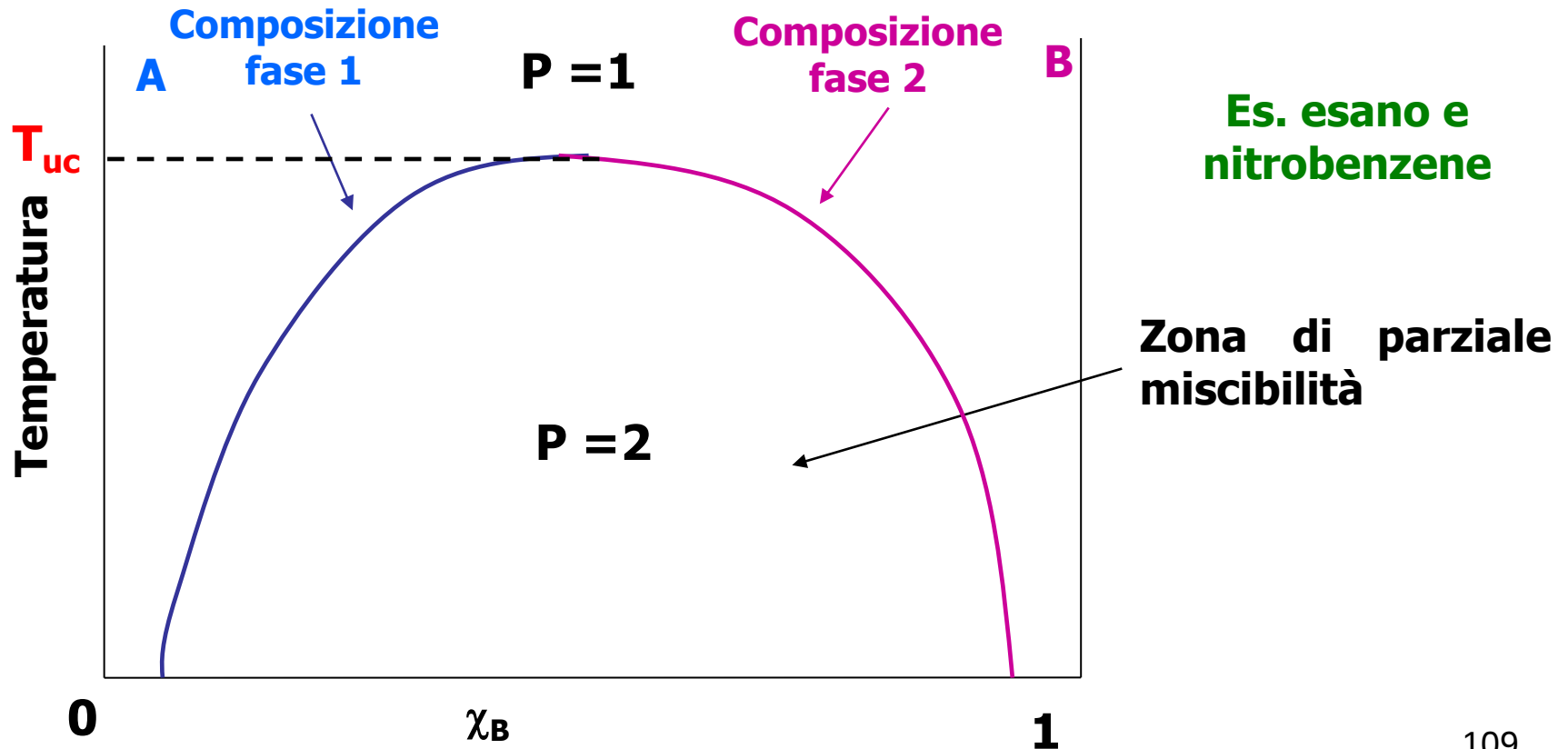
Figura 6 Il diagramma temperatura-composizione di esano e nitrobenzene a 1 atm. La temperatura critica di soluzione superiore, T_{uc} , è la temperatura al di sopra della quale non si assiste ad alcuna separazione di fase. Per questo sistema si verifica a 293 K (quando la pressione è pari a 1 atm).

DIAGRAMMI DI STATO LIQUIDO-LIQUIDO

Miscela di due **liquidi parzialmente miscibili**

la miscibilità aumenta con T

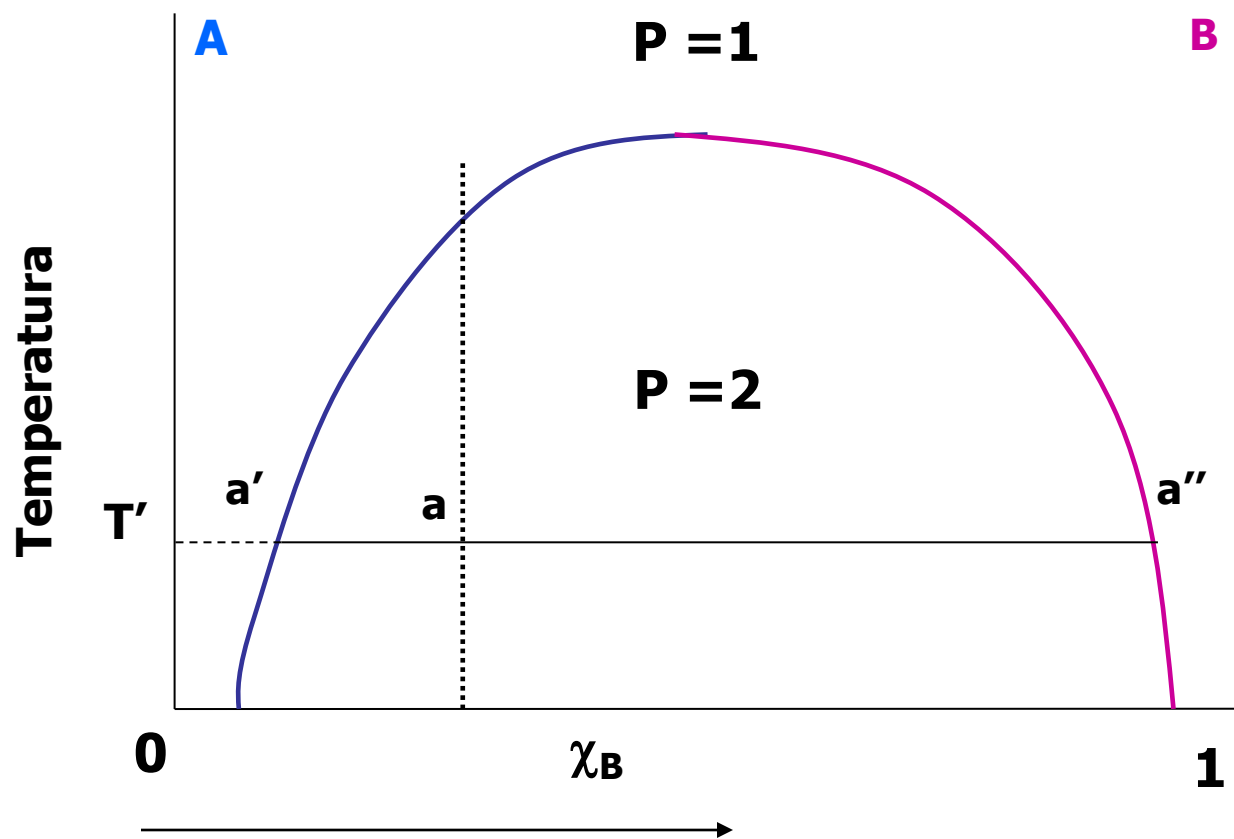
temperatura critica di soluzione superiore T_{uc} (punto consoluto superiore), per $T > T_{uc}$ fase unica di liquidi miscibili per ogni χ



❖ Aggiungo gradualmente B ad A alla temperatura T'

❖ 2 fasi sature: regola della leva

$a' = \text{A saturo in B}$; $a'' = \text{B saturo in A}$



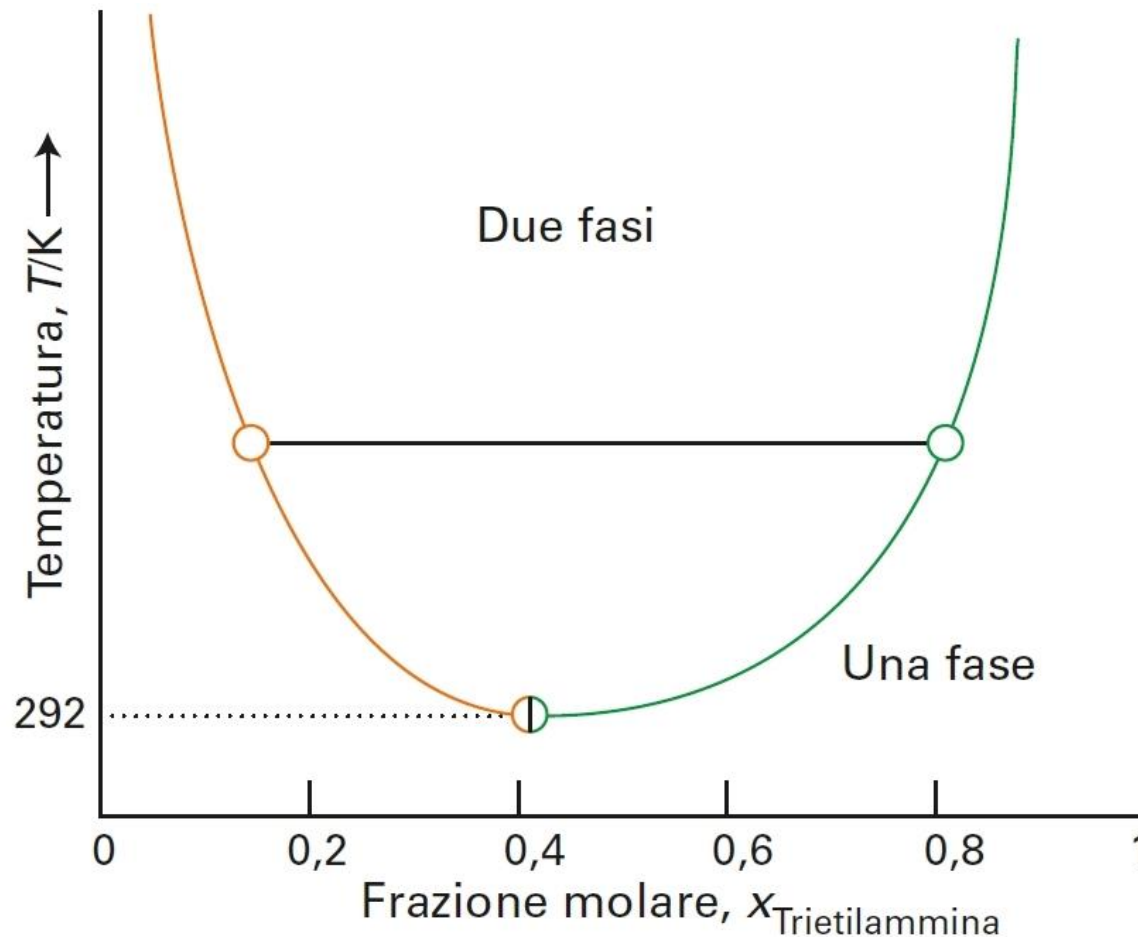


Figura 8 Il diagramma temperatura-composizione della miscela acqua-trietilammina. La temperatura critica di soluzione inferiore, T_{lc} , è la temperatura al di sotto della quale non si verifica alcuna separazione di fase. Per questo sistema si trova a 292 K (quando la pressione è di 1 atm).

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- **Distillazione di liquidi parzialmente miscibili**
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

DISTILLAZIONE DI LIQUIDI PARZIALMENTE MISCIBILI

Miscela di due liquidi parzialmente miscibili che danno luogo ad un azeotropo bassobollente (scarsa affinità delle due sostanze)

Diagramma di stato: L/L + L/V azeotropico

Esistono due possibilità:

- ❖ i due liquidi diventano totalmente miscibili prima di bollire**
- ❖ i due liquidi entrano in ebollizione prima di diventare totalmente miscibili**

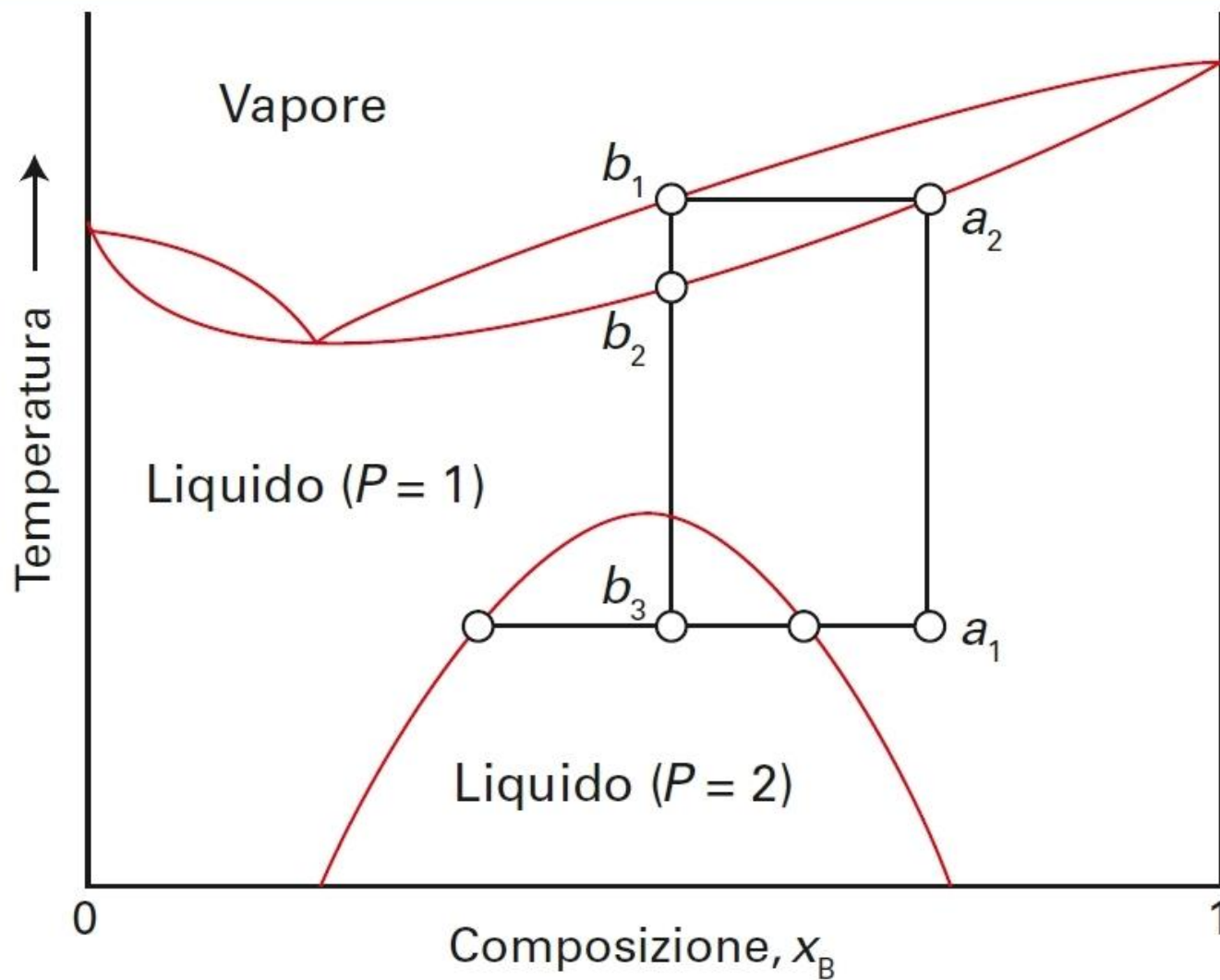
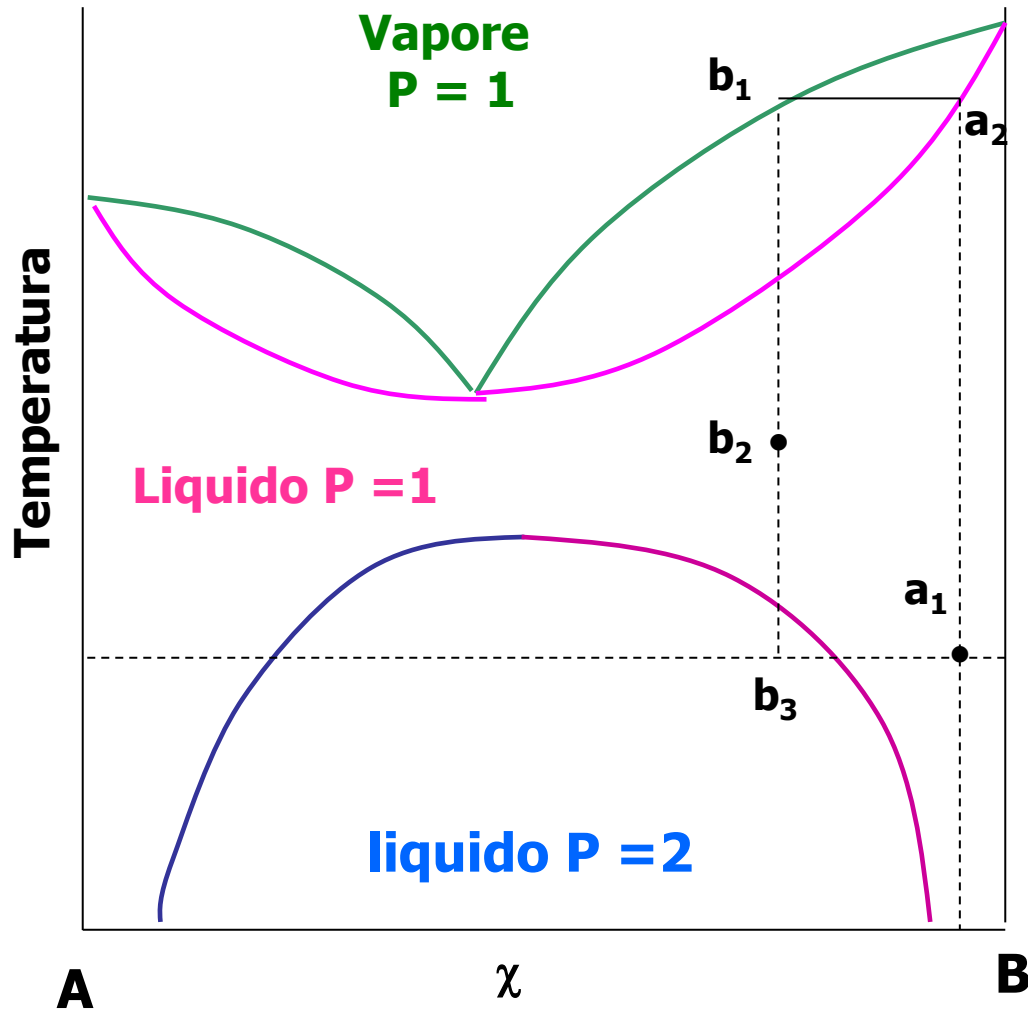


Figura 1 Diagramma di fase di due liquidi parzialmente miscibili.

1) I due liquidi diventano totalmente miscibili prima di bollire

b_1 composizione del vapore

b_2 condensato: **soluzione**

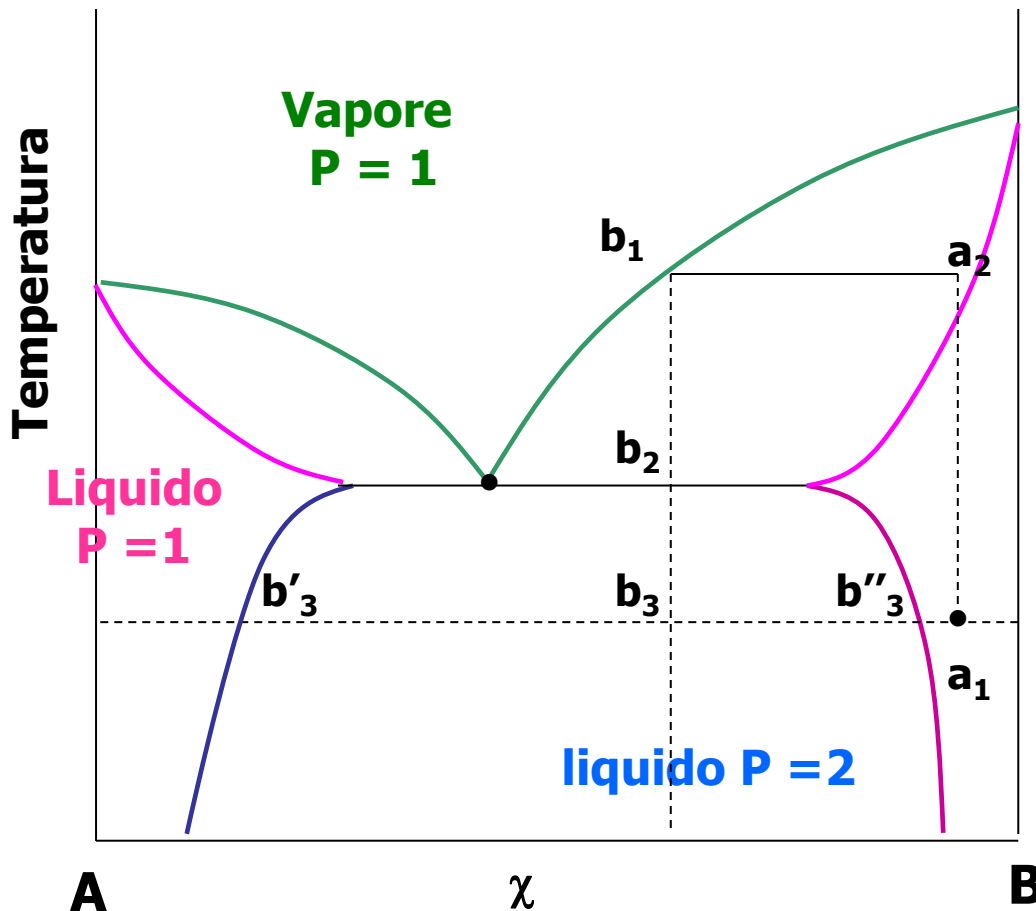


**Separazione delle due
fasi liquide: raffreddo il
distillato (b_3)**

1) I due liquidi entrano in ebollizione prima di diventare totalmente miscibili

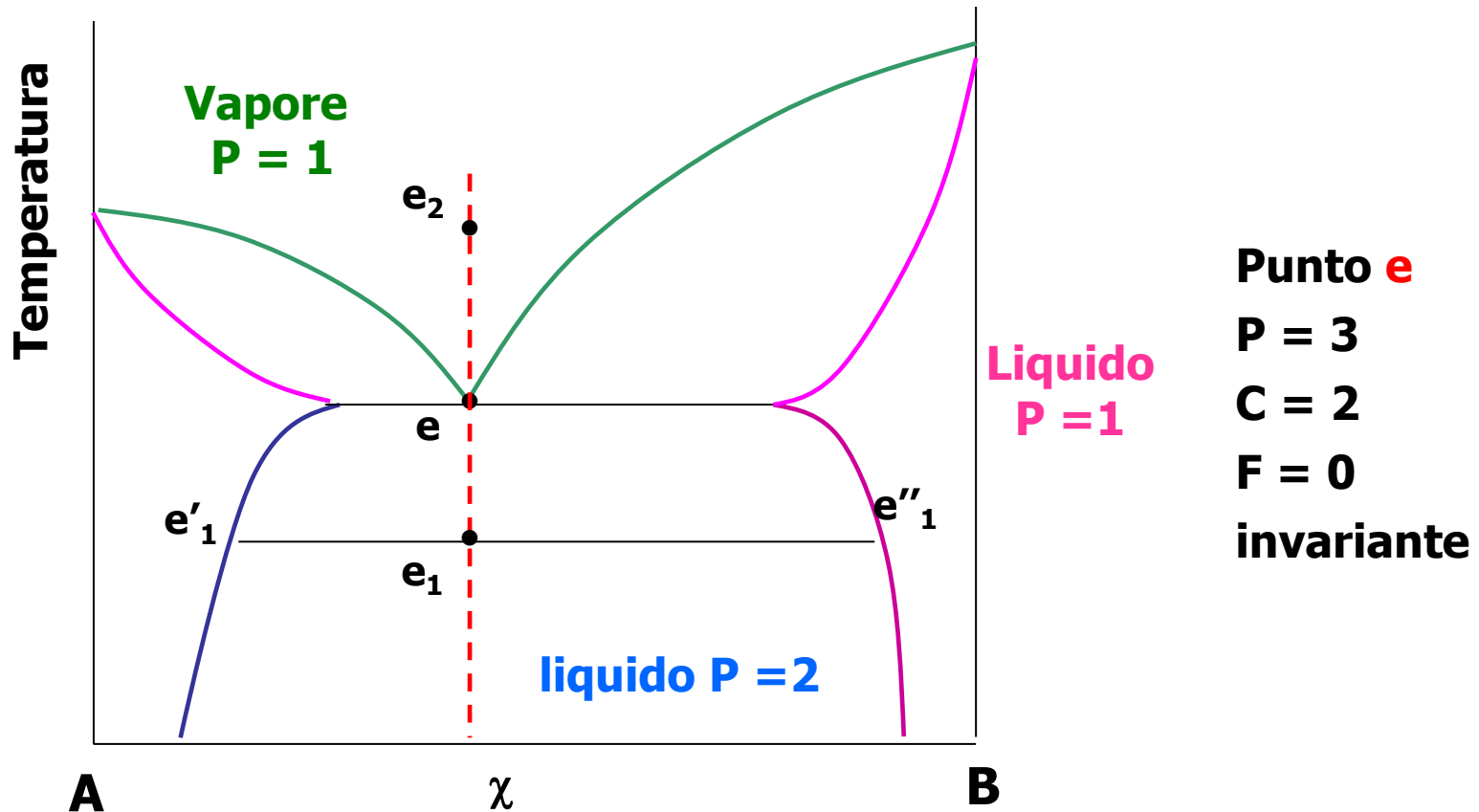
Parto da a_1 ...

distillato di composizione b_3 bifase



Isopleta e: eutettica miscela dotata del punto di fusione più basso

Da e1: vapore con **stessa composizione del liquido (azeotropo)**



Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

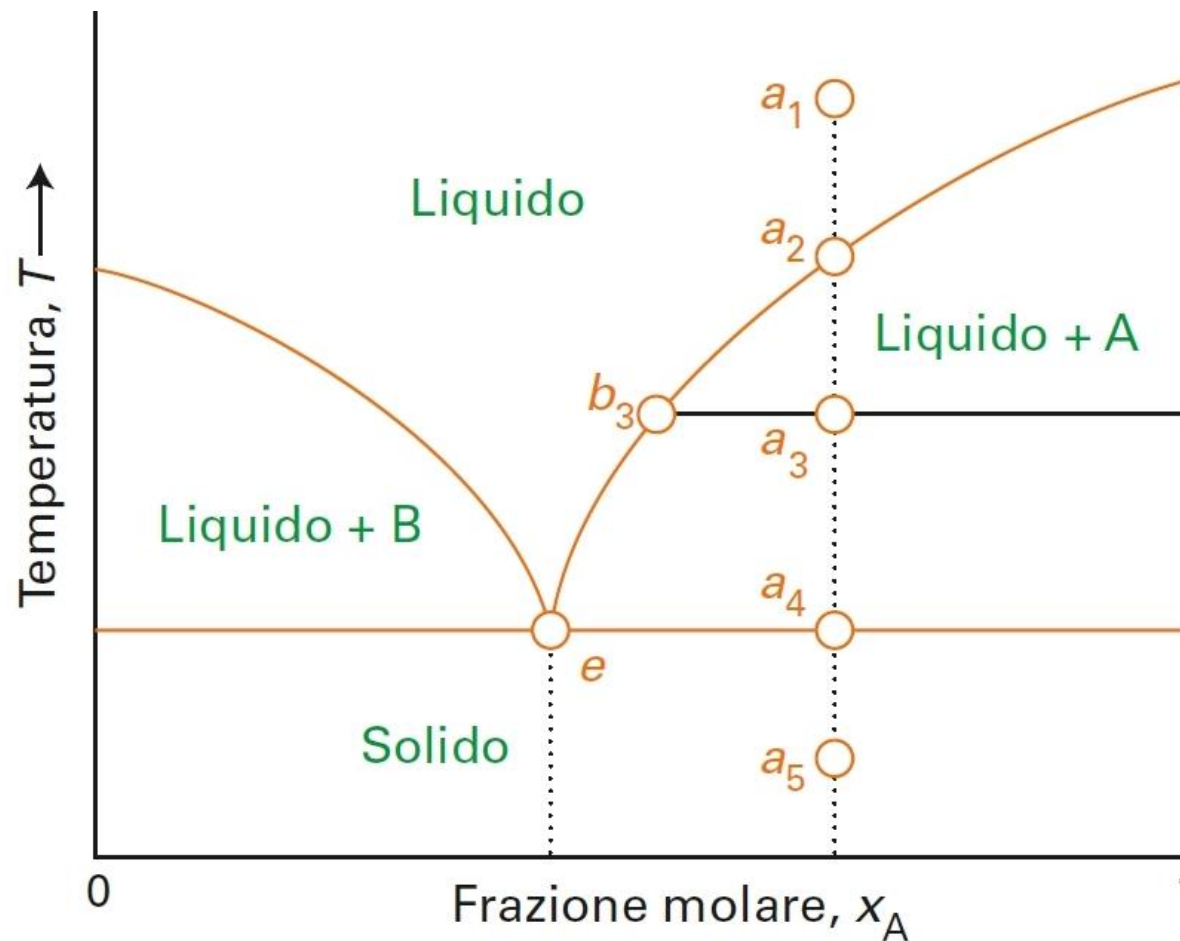
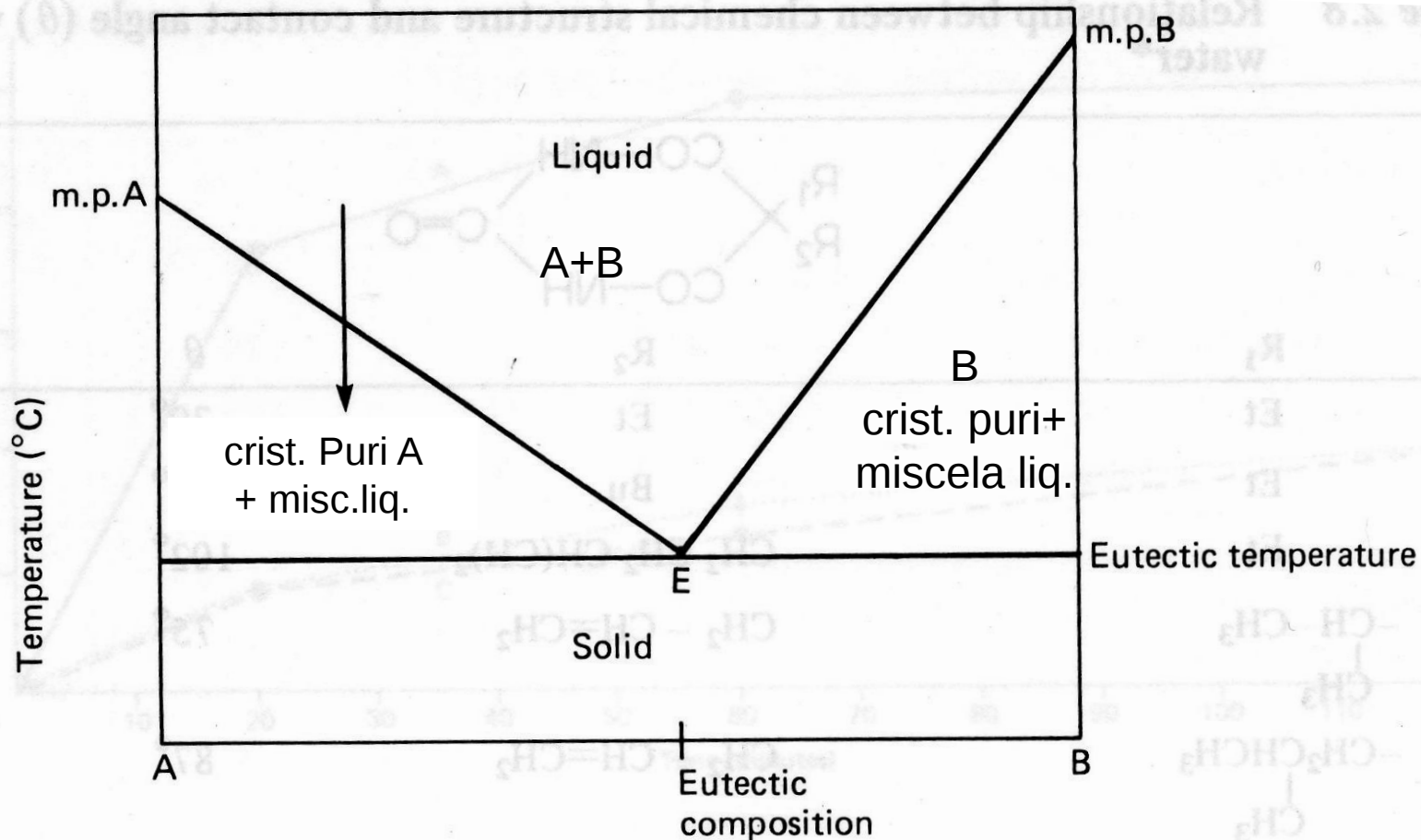
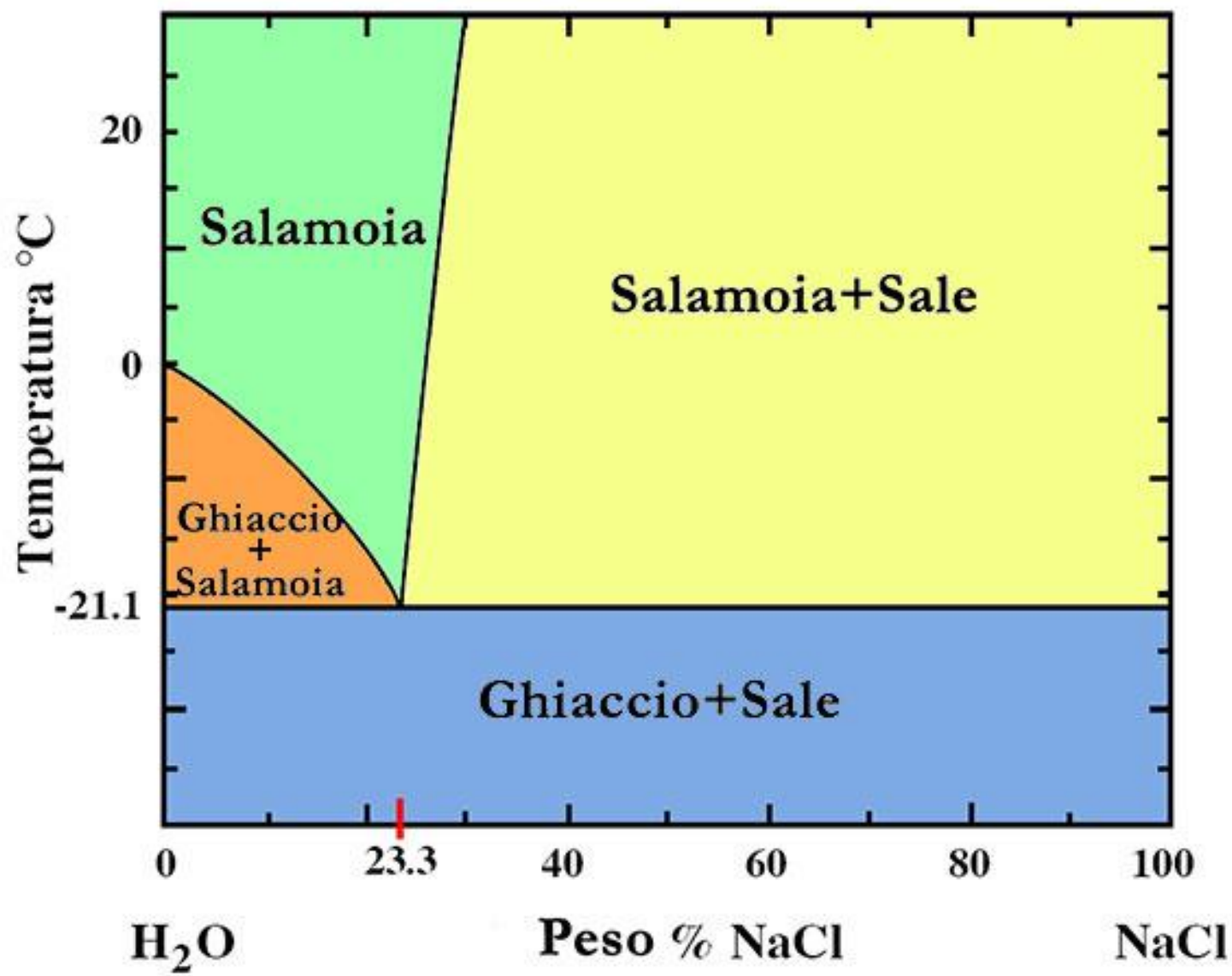


Figura 13 Diagramma temperatura-composizione per due solidi quasi immiscibili e i corrispondenti liquidi completamente immiscibili. La linea verticale passante per e corrisponde alla composizione eutettica, la miscela con il punto di fusione più basso.

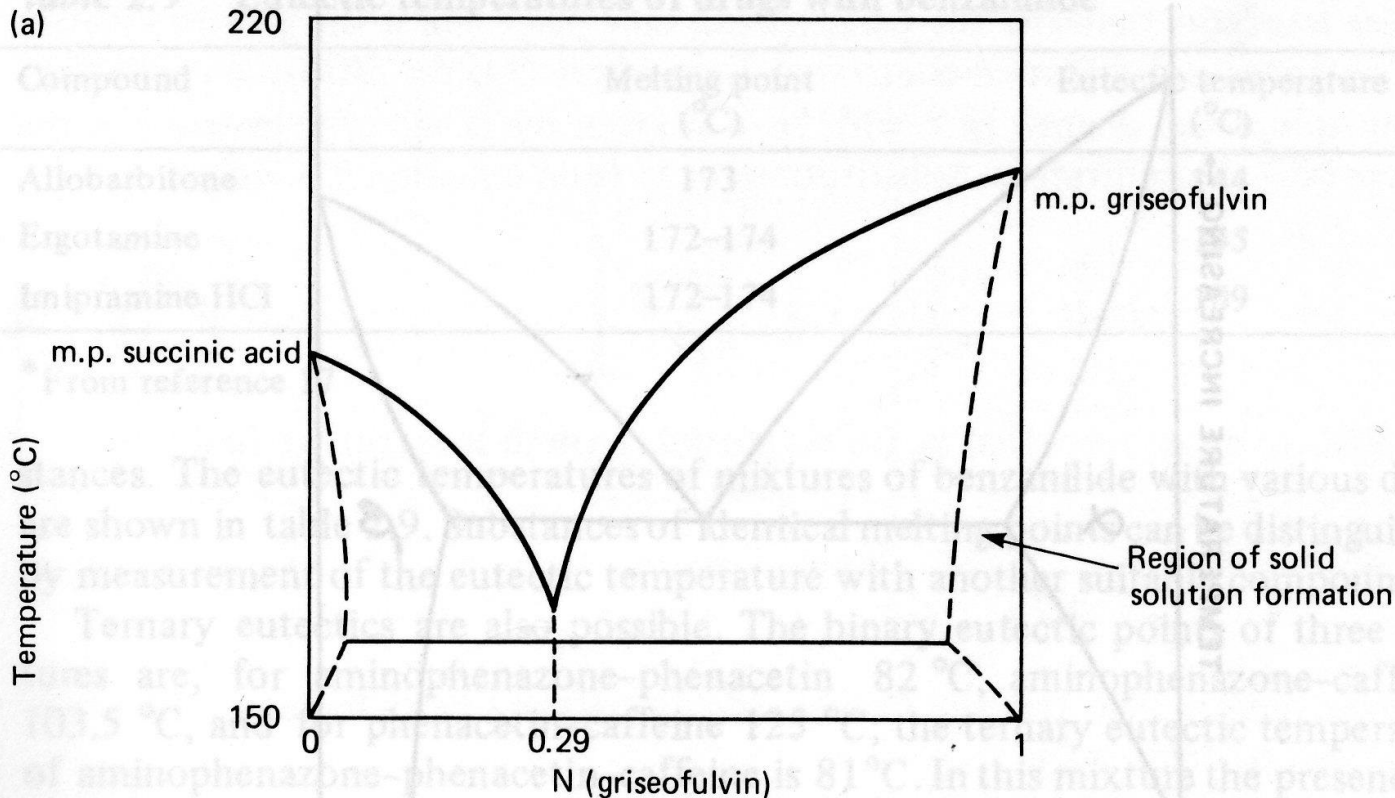
Soluzioni solide di farmaci (diagramma s/l)



Per ottenere dispersioni microcristalline di farmaci



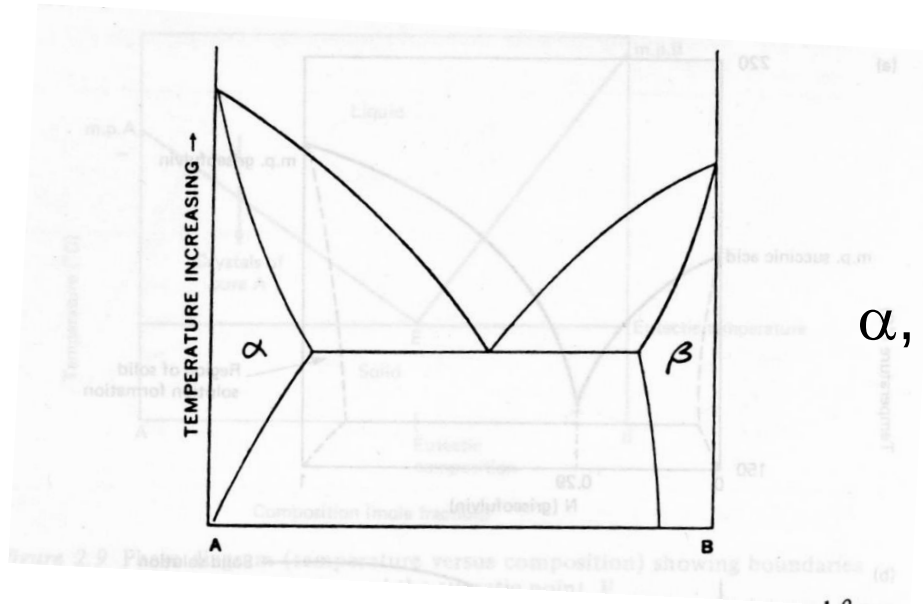
**Per cambiare proprietà biofarmaceutiche di farmaci poco solubili o bagnabili:
es griseofulvina –acido succinico (carrier solubile)**



Materiale idrosolubile intimamente legato alle particelle di farmaco

T eutettica per identificazione di farmaci

Diagrammi s/l per ottenere dispersioni microcristalline di farmaci



α , β regioni di soluzione solida

table 2.9 Eutectic temperatures of drugs with benzanilide*

Compound	Melting point (°C)	Eutectic temperature (°C)
Allobarbitone	173	144
Ergotamine	172-174	135
Imipramine HCl	172-174	109

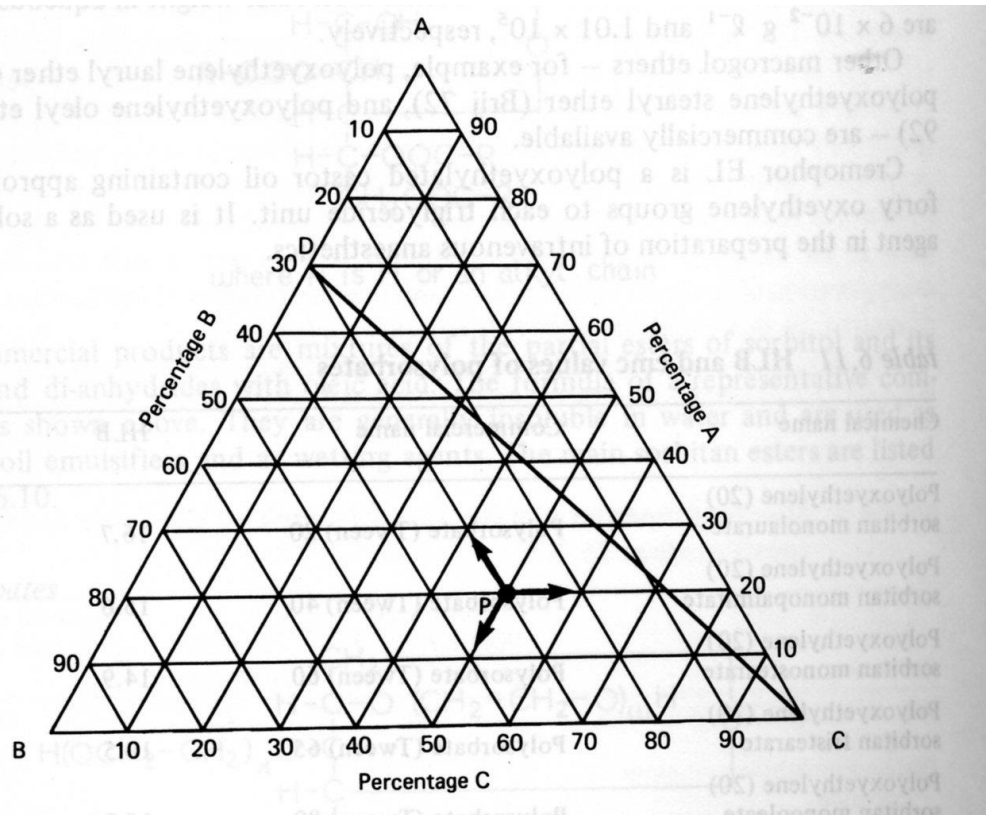
*From reference 17

T_e diversa
anche per
composti
con uguale
 T_f

Gli equilibri fisici di miscele

- Regola delle fasi (la varianza)
- Miscele di liquidi volatili
- La regola della leva
- Le distillazioni
- Le miscele azeotropiche
- Miscele di liquidi parzialmente miscibili
- Distillazione di liquidi parzialmente miscibili
- Soluzione solide (applicazione farmaceutica)
- Diagrammi di fase ternari

Altri tipi di diagramma di fase: ternari



P:
miscela A:B:C/
20:30:50

Linea CD:
diluizione della
miscela
A:B/70:30

Esempio: diagramma di fase di un sistema acqua/olio/tensioattivo

