

ESERCIZIO DI CHIMICA FISICA

Dati

per la tensione di vapore

$$P^{\circ}a=1,7$$

$$P^{\circ}b=1,6$$

$$X=1,2$$

per la separazione liquido-liquido

$$Z(W_{rv}-(W_{rr}+W_{vv})/2)=4.4*10^{-21} \text{ J}$$

-Costruire un grafico in cui si riportano le pressioni parziali delle sostanze a e b in funzione della frazione molare e la pressione totale in equilibrio con la soluzione e si confrontano con i valori corrispondenti attesi per soluzioni ideali.

Svolgimento

Nel caso ideale vale la legge di Raoult:

$$P_a=X_a*P^{\circ}a; P_b=X_b*P^{\circ}b; P_{tot}=P_a+P_b$$

Nel caso reale si usa il parametro di Flory

$$\chi = \frac{Z}{kT} \left(w_{rv} - \frac{w_{rr} + w_{vv}}{2} \right)$$

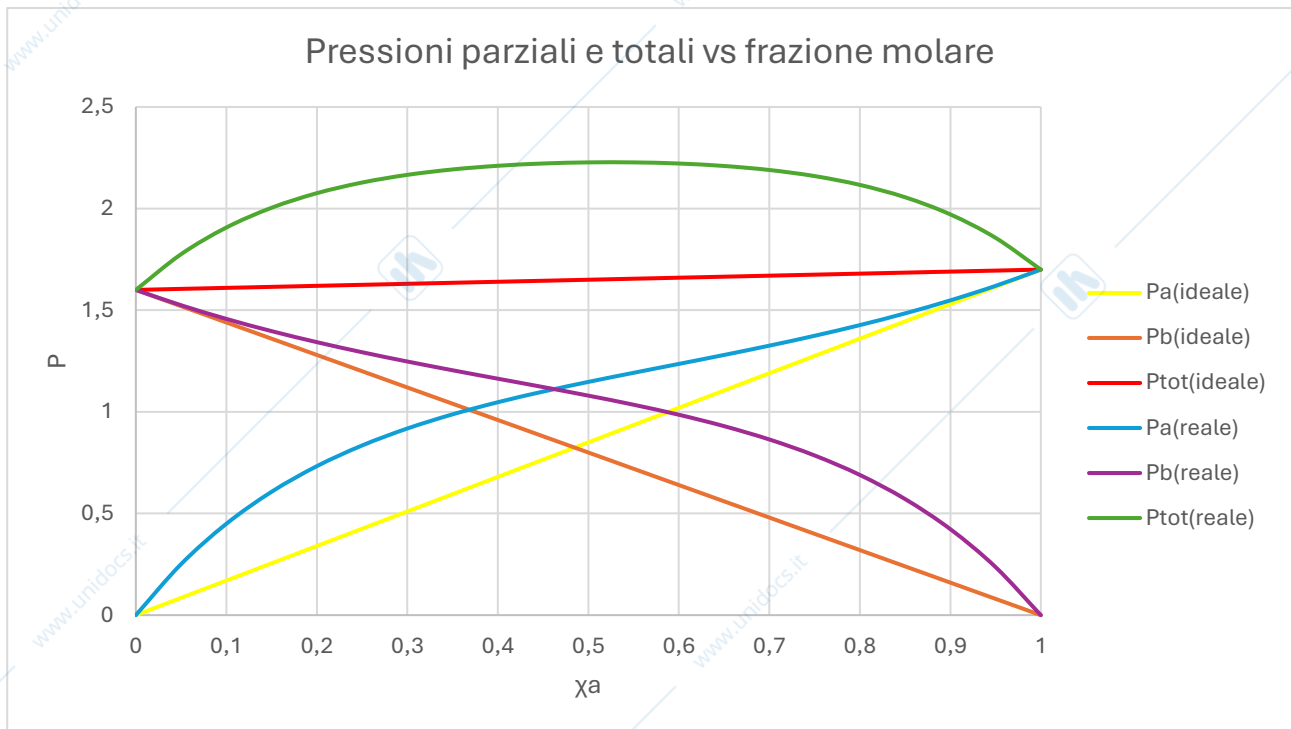
nel seguente modo:

$$\ln P_A = \ln \left(\exp \left[\frac{Z_{W_{AA}}}{2RT} N_{av} - \frac{\mu^{\circ}_A}{RT} \right] P^{\circ}_A x_A \exp[\chi(1 - x_A)^2] \right)$$

$$P_A = P^{rif} x_A \exp(\chi(1 - x_A)^2)$$

N.B il valore di P(rif) può essere approssimato al valore P^oa per il calcolo di Pa e al valore di P^ob per il calcolo di Pb poiché il valore dell'esponente di e è 0

χ_a	Pa(ideale)	Pb(ideale)	Ptot(ideale)	Pa(reale)	Pb(Reale)	Ptot(reale)
0	0	1,6	1,6	0	1,6	1,6
0,05	0,085	1,52	1,605	0,25105	1,524567	1,775617
0,1	0,17	1,44	1,61	0,449348	1,457384	1,906732
0,15	0,255	1,36	1,615	0,606839	1,39722	2,004059
0,2	0,34	1,28	1,62	0,732853	1,342938	2,075792
0,25	0,425	1,2	1,625	0,834714	1,293461	2,128175
0,3	0,51	1,12	1,63	0,918196	1,247733	2,165929
0,35	0,595	1,04	1,635	0,98788	1,204688	2,192568
0,4	0,68	0,96	1,64	1,047428	1,163204	2,210632
0,45	0,765	0,88	1,645	1,099791	1,12206	2,221852
0,5	0,85	0,8	1,65	1,14738	1,079887	2,227267
0,55	0,935	0,72	1,655	1,192189	1,035098	2,227287
0,6	1,02	0,64	1,66	1,235904	0,985814	2,221718
0,65	1,105	0,56	1,665	1,279981	0,92977	2,209751
0,7	1,19	0,48	1,67	1,325717	0,864184	2,189901
0,75	1,275	0,4	1,675	1,374302	0,785613	2,159915
0,8	1,36	0,32	1,68	1,426872	0,689744	2,116616
0,85	1,445	0,24	1,685	1,484546	0,571143	2,055689
0,9	1,53	0,16	1,69	1,548471	0,422916	1,971387
0,95	1,615	0,08	1,695	1,619852	0,236282	1,856134
1	1,7	0	1,7	1,7	0	1,7



Poiché il valore del parametro di Flourey ($X=1,2$) in questo caso è positivo allora anche le deviazioni dalla legge di Raoult saranno positive come appare evidente dal grafico infatti le pressioni di vapore nel caso reale hanno valori superiori a quelle del caso ideale.

-Costruire un grafico di distillazione di una soluzione di due componenti nei casi reali e ideali

Svolgimento

Le curve di distillazione sono grafici in cui vengono riportate per lo stesso valore di pressione totale due ascisse: la frazione molare nella fase liquida X_A e quella nella fase vapore Y_A

Nel caso ideale vale la legge di Raoult per la fase liquida

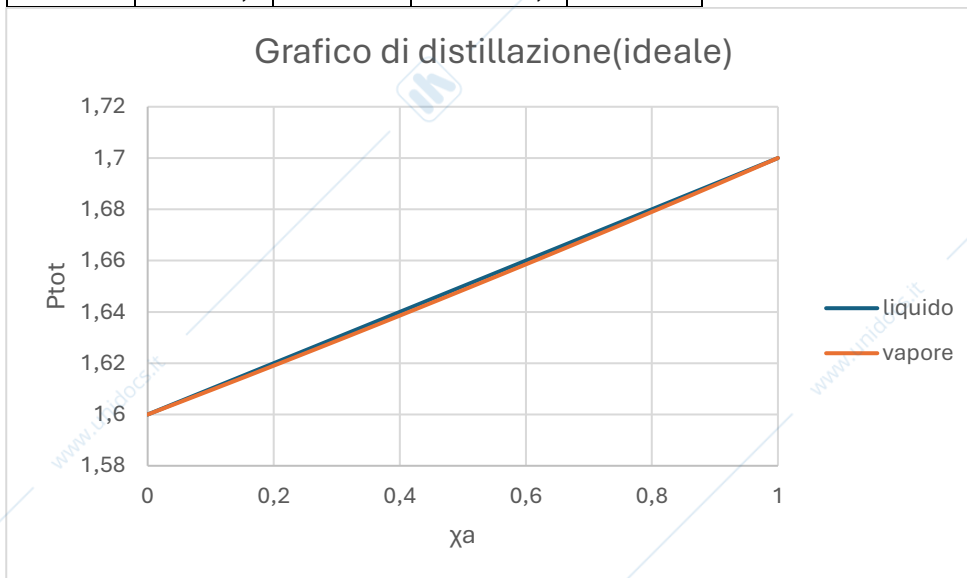
$$P_i = X_i P_i^*$$

$$P_{\text{tot}} = X_A P_A^* + X_B P_B^* = P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*)$$

e la legge di Dalton per la fase vapore

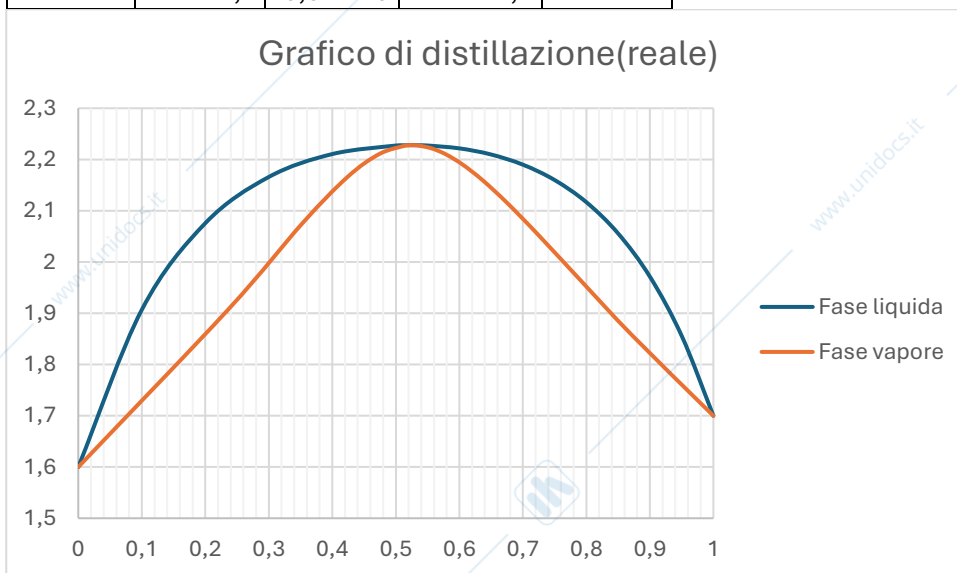
$$Y_i = \frac{P_i}{P_{tot}} \quad Y_A = \frac{X_A P_A^*}{P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*)}$$

χ_a	Pa(ideale)	Pb(ideale)	Ptot(ideale)	γ_a (ideale)
0	0	1,6	1,6	0
0,1	0,17	1,44	1,61	0,10559
0,2	0,34	1,28	1,62	0,209877
0,3	0,51	1,12	1,63	0,312883
0,4	0,68	0,96	1,64	0,414634
0,5	0,85	0,8	1,65	0,515152
0,6	1,02	0,64	1,66	0,614458
0,7	1,19	0,48	1,67	0,712575
0,8	1,36	0,32	1,68	0,809524
0,9	1,53	0,16	1,69	0,905325
1	1,7	0	1,7	1



Nel caso reale si usa di nuovo il parametro di Flourey per correggere i valori delle pressioni di vapore

χ_a	Pa(reale)	Pb(Reale)	Ptot(reale)	y_a (reale)
0	0	1,6	1,6	0
0,1	0,449348	1,457384	1,906732	0,235664
0,2	0,732853	1,342938	2,075792	0,353048
0,3	0,918196	1,247733	2,165929	0,423927
0,4	1,047428	1,163204	2,210632	0,473814
0,5	1,14738	1,079887	2,227267	0,515152
0,51	1,156506	1,071194	2,2277	0,519148
0,52	1,165537	1,062383	2,22792	0,52315
0,53	1,174485	1,05344	2,227925	0,527165
0,54	1,183365	1,04435	2,227715	0,531201
0,55	1,192189	1,035098	2,227287	0,535265
0,6	1,235904	0,985814	2,221718	0,556283
0,65	1,279981	0,92977	2,209751	0,579242
0,7	1,325717	0,864184	2,189901	0,605377
0,75	1,374302	0,785613	2,159915	0,636276
0,8	1,426872	0,689744	2,116616	0,674129
0,85	1,484546	0,571143	2,055689	0,722165
0,9	1,548471	0,422916	1,971387	0,785473
0,95	1,619852	0,236282	1,856134	0,872702
1	1,7	5,31E-15	1,7	1



il grado di purezza massimo raggiungibile in una distillazione partendo da diverse composizioni in questo caso è pari a circa 0,52 ovvero il punto in cui la curva della fase liquida incrocia la curva della fase vapore detto punto azeotropico.

-Calcolare i confini del sistema bifasico binodale e spinodale

Svolgimento

Per trovare i confini del sistema binodale occorre calcolare il χ per il quale la derivata prima della funzione ΔF_{mix} in funzione di X è pari a zero

$$\frac{\Delta F_{mix}^{mol}}{kT} = x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + x(1-x)\chi$$

ATT. Questa relazione dell'energia libera di mescolamento è l'unica parte di questo esercizio che può essere chiesta all'esame orale mentre tutto il resto dei calcoli fatti servono solo a svolgere l'esercizio a casa

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial x} = 0 \rightarrow \ln(x) - \ln(1-x) + \chi(1-x) - \chi x = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \chi = \frac{\ln(1-x) - \ln(x)}{1-2x}$$

Per calcolare la temperatura associata ad ogni χ ricordiamo la formula del parametro di Flory

$$\chi = \frac{Z}{kT} \left(w_{rv} - \frac{w_{rr} + w_{vv}}{2} \right) \rightarrow T = \frac{Z}{K\chi} \left(w_{rv} - \frac{w_{rr} + w_{vv}}{2} \right)$$

N.B il K nella relazione è la costante di Boltzmann il cui valore è pari a $1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]

Per ottenere la curva spinodale invece occorre trovare il χ per il quale la derivata seconda prima della funzione ΔF_{mix} in funzione di X è pari a zero e come prima calcolare le temperature associate a ogni χ

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} - 2X = 0 \quad \rightarrow \quad X = \frac{1}{2X(1-X)}$$

Xa	χ(binodale)	T(binodale)	χ(spinodale)	T(spinodale)
0,01	4,6888978	67,99905	50,505051	6,31304348
0,05	3,2715989	97,45711	10,526316	30,2898551
0,1	2,7465307	116,0885	5,5555556	57,3913043
0,15	2,4780015	128,6684	3,9215686	81,3043478
0,2	2,3104906	137,9969	3,125	102,028986
0,25	2,1972246	145,1106	2,6666667	119,565217
0,3	2,1182447	150,5211	2,3809524	133,913043
0,35	2,063464	154,5171	2,1978022	145,072464
0,4	2,0273255	157,2715	2,0833333	153,043478
0,45	2,006707	158,8875	2,020202	157,826087
0,5	2	159,4203	2	159,42029
0,55	2,006707	158,8875	2,020202	157,826087
0,6	2,0273255	157,2715	2,0833333	153,043478
0,65	2,063464	154,5171	2,1978022	145,072464
0,7	2,1182447	150,5211	2,3809524	133,913043
0,75	2,1972246	145,1106	2,6666667	119,565217
0,8	2,3104906	137,9969	3,125	102,028986
0,85	2,4780015	128,6684	3,9215686	81,3043478
0,9	2,7465307	116,0885	5,5555556	57,3913043
0,95	3,2715989	97,45711	10,526316	30,2898551
0,99	4,6888978	67,99905	50,505051	6,31304348

