

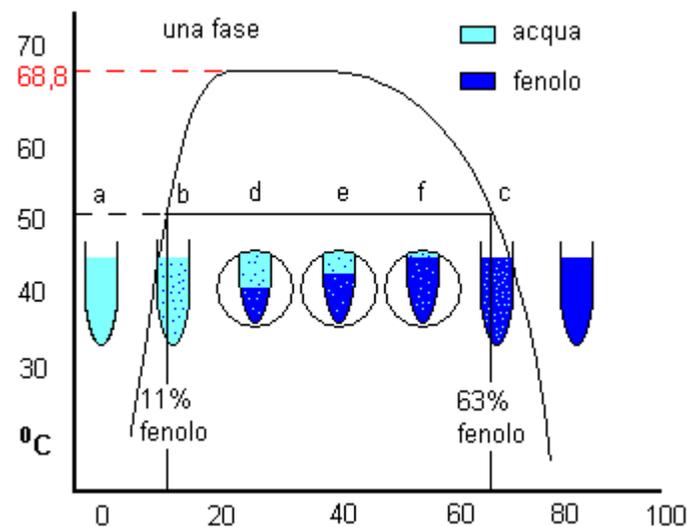
A e B sono parzialmente miscibili quando sono reciprocamente solubili solo in determinate proporzioni.

In determinati rapporti i liquidi sono completamente miscibili e in altri rapporti sono completamente immiscibili.

Se all'acqua contenuta in una provetta (punto a in figura) si aggiunge lentamente fenolo, questo si scioglie in acqua fino a costituire l'11% della soluzione (punto b); ulteriori aggiunte di fenolo si depositano sul fondo (il fenolo è leggermente più denso dell'acqua) in quanto la solubilità massima è stata raggiunta (punti d, e, f).

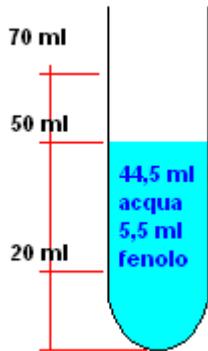
Tuttavia, l'acqua è a sua volta solubile in fenolo (fino al 37%), e quindi una parte dello strato acquoso sovrastante passa in soluzione nel fenolo.

A pressione fissata (e.g. 1 bar)



Le due concentrazioni rimangono sempre costanti perché sono sempre costituite da fenolo saturo di acqua e da acqua saturo di fenolo (a quella temperatura). In altri termini, la solubilità dell'acqua in fenolo è sempre del 37%, ma via via che aumenta la quantità di fenolo, in termini assoluti aumenta la quantità di acqua che si solubilizza nel fenolo fino ad ottenere un sistema monofasico (punto c).

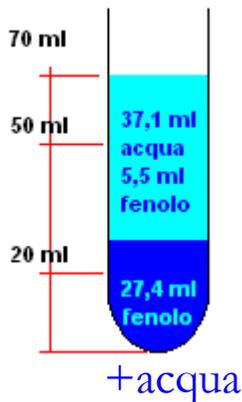
Dunque si possono avere due soluzioni distinte (acqua fenolo, fenolo acqua), oppure due soluzioni stratificate dove le percentuali minima e massima per le quali esistono i due strati (da 11% a 37% di fenolo) che definiscono a 50 °C i limiti del gap di miscibilità. Questi limiti variano con la temperatura e, oltre un certo valore di questa (temperatura critica di soluzione) si ha completa miscibilità in qualsiasi proporzione.



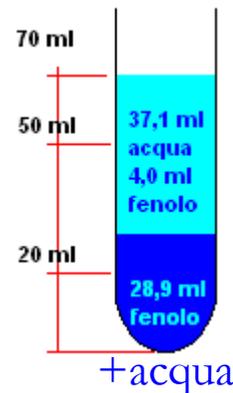
50 ml di acqua satura con fenolo, contengono 5.5 ml di fenolo disciolto. Infatti la solubilità del fenolo in acqua è 11% , e dunque $50 \cdot 0.11 = 5.5$ ml di fenolo



aggiungendo 20 ml di fenolo, questo si stratificherà sul fondo, dove, per diffusione, inizierà a solubilizzare un volume di acqua pari al 37% del proprio volume: $20 \cdot 0.37 = 7.4$ ml



sul fondo è depositato uno strato di 27.4 ml di fenolo saturato con acqua. I 37.1 ml di acqua residua ($44.5 - 7.4$) solubilizzano l'11% di fenolo: $37.1 \cdot 0.11 = 4$ ml. Poiché in soluzione sono presenti 5.5 ml di fenolo, la soluzione è sovrassatura ed il fenolo in eccesso ($5.5 - 4$) migra per diffusione nello strato sottostante.



alla fine del processo, la soluzione acquosa è satura di fenolo, lo strato di fenolo è saturo di acqua (per semplicità si è trascurata l'ulteriore frazione di acqua che può essere solubilizzata dagli ulteriori 1.5 ml di fenolo aggiunti ai precedenti 27.4 ml)

Energia libera della miscela e modello a reticolo

Dati due liquidi A e B separati, l'energia libera totale è:

$$F = F_A + F_B$$

Se li mescoliamo, l'energia libera cambia e possiamo indicarla con

$$F = F_{A+B}$$

La variazione di F dovuta al mescolamento è dunque

$$F_{mix} = F_{A+B} - (F_A + F_B)$$

Quando $F_{mix} < 0$ il mescolamento è vantaggioso

Indichiamo con c_A e c_B le frazioni di volume occupate dalle molecole di tipo A e di tipo B. Assumiamo il volume V del sistema costante, indipendentemente dalla composizione per cui vale (assumiamo che una molecola A occupi lo stesso volume di una molecola B):

$$c_A = \frac{V_A}{V}, \quad c_B = \frac{V_B}{V}, \quad c_A + c_B = 1$$

$$\text{se poniamo } c = c_A \Rightarrow c_B = 1 - c$$

Energia libera della miscela e modello a reticolo

	A	B	B	B	A	
	B	A	B	A	B	
	A	B	A	A	B	

Ipotesi:

- 1) Siti vicini sono totalmente indipendenti (se un sito è occupato da B, non è maggiormente probabile che lo sia anche un sito vicino) – ipotesi di campo medio
- 2) Le molecole interagiscono *solo con i primi vicini* e l'interazione è a coppie: l'energia di interazione di una molecola A con una (prima) vicina A la indichiamo con E_{AA} , di B con B con E_{BB} e di A con B con E_{AB}
- 3) Assumiamo che un dato sito reticolare abbia $z c_A$ vicini di tipo A e $z c_B$ vicini di tipo B, indipendentemente dal fatto se il sito stesso è occupato da una molecola A o B – ipotesi anche questa di campo medio.

Energia libera della miscela e modello a reticolo

Dobbiamo calcolare F . Per farlo calcoliamo separatamente U e S .

Calcolo dell'energia

Nelle ipotesi fatte, l'energia di interazione per sito è:

$$\frac{(c_A z c_A E_{AA} + c_B z c_B E_{BB} + c_A z c_B E_{AB} + c_B z c_A E_{AB})}{2}$$

Per trovare l'energia di interazione della miscela dovremmo sottrarre dall'espressione sopra quella che è l'energia dello stato non mescolato, cioè $\frac{(z c_A E_{AA} + z c_B E_{BB})}{2}$

$$\text{dunque } U_{mix} = \frac{z}{2} [(c_A^2 - c_A) E_{AA} + (c_B^2 - c_B) E_{BB} + 2c_A c_B E_{AB}]$$

ma $c_A + c_B = 1$ dunque

$$U_{mix} = E c_A c_B \quad \text{con} \quad E = \frac{z}{2} [2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}]$$

E è il cambiamento di energia quando una molecola di tipo A viene presa da un "ambiente" di puro A e messa in un "ambiente" di puro B (mescolamento).

Energia libera della miscela e modello a reticolo

Calcolo dell'entropia

Non sapendo se un certo sito è occupato da molecole di tipo A o B, possiamo usare la formula di Boltzmann che fornisce l'entropia come somma sulle possibili configurazioni del sistema, ognuna pesata dalla propria probabilità p_i :

$$S = -k_B \ln \Omega = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Nel modello reticolare per particelle non correlate, sono possibili solo 2 stati:

il sito è occupato da una molecola A con probabilità c_A *oppure* da una molecola B con probabilità c_B , dunque

$$S_{mix} = -k_B (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

Infine l'energia libera è:

$$F_{mix} = U_{mix} - T S_{mix} = E c_A c_B + k_B T (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

Energia libera della miscela e modello a reticolo

$$F_{mix} = U_{mix} - T S_{mix} = E c_A c_B + k_B T (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

Che possiamo anche riscrivere, per comodità di rappresentazione, come

$$F_{mix} = E c (1-c) + k_B T [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)]$$

con c e $1-c$ entrambi, per definizione, minori di 1 (i logaritmi sono dunque negativi).

Allora si presentano due casi:

- 1) $E < 0$, dove entrambi i termini in F_{mix} sono negativi, indipendentemente da T e dalla composizione $\Rightarrow F_{mix} < 0$ e $d^2 F_{mix} / dc^2 > 0$. La miscela è stabile perché il mescolamento è sempre favorito energeticamente, ed è il caso di **totale miscibilità**.

F_{mix} ha un minimo per $c=0.5$.

$$\frac{dF_{mix}}{dc} = E[(1-c) - c] + k_B T [\ln c + 1 - \ln(1-c) - 1] = E(1-2c) + k_B T [\ln c - \ln(1-c)] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{E}{k_B T} (1-2c) = \ln \frac{1-c}{c} \Rightarrow \frac{1-c}{c} = \exp \left[\frac{E}{k_B T} (1-2c) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{1}{c} = 1 + \exp \left[\frac{E}{k_B T} (1-2c) \right] \Rightarrow c = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{E}{k_B T} (1-2c) \right]}$$

$$\frac{d^2 F_{mix}}{dc^2} = -2E + \frac{k_B T}{c(1-c)} > 0 \text{ se } E < 0$$

Energia libera della miscela e modello a reticolo

- 2) $E > 0$, dove esiste competizione fra l'effetto ordinante dovuto all'interazione intermolecolare e l'effetto disordinante dovuto alla temperatura.

In questo caso, si vede che **al variare di T** può presentarsi un diverso “panorama” per l'energia libera in funzione della composizione iniziale, dando luogo al caso di parziale miscibilità, all'esistenza di una **temperatura critica**, e anche alle fasi coesistenti (ma non pure dei due componenti).

Studiamo la derivata seconda di F_{mix} quando $E > 0$:

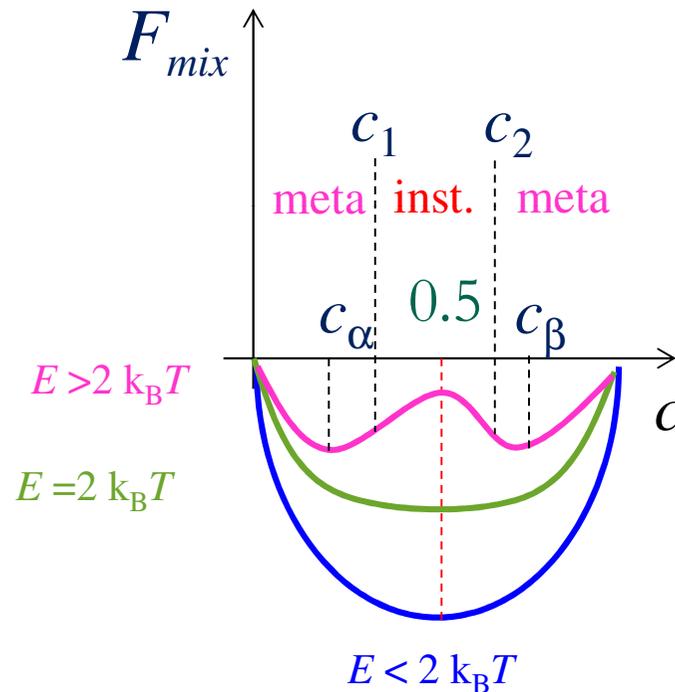
$$\frac{d^2 F_{mix}}{dc^2} = -2E + \frac{k_B T}{c(1-c)} = 0 \Rightarrow 2Ec^2 - 2Ec + k_B T = 0 \Rightarrow c = \frac{E \pm \sqrt{E^2 - 2Ek_B T}}{2E}$$
$$\Rightarrow c = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2k_B T}{E}} \quad \text{Due soluzioni distinte (punti di flesso) se la radice esiste}$$

Condizioni di esistenza della radice: $E \geq 2k_B T \Rightarrow T \leq \frac{E}{2k_B} \equiv T_c$ Temperatura critica

Energia libera della miscela e modello a reticolo

Esiste una temperatura critica $T_c = E/(2k_B)$ al di sotto della quale la fase mescolata non è più stabile

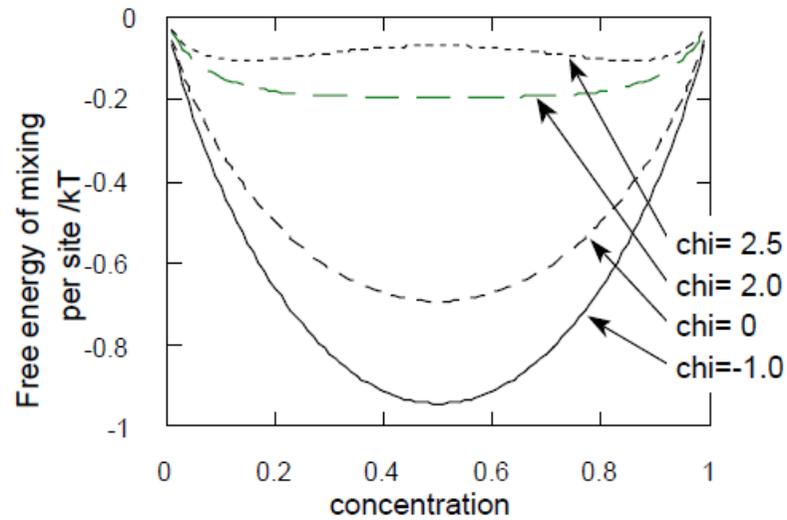
Quando la miscela è tale che $E > 0$, il diagramma di F in funzione di T , segue diversi comportamenti per $E < 2 k_B T$ ($T > T_c$), $E = 2 k_B T$ ($T = T_c$) ed $E > 2 k_B T$ ($T < T_c$).



Per $T = T_c$ molte composizioni hanno la stessa energia libera e sono favorite le fluttuazioni di concentrazione.

Per $T < T_c$ insorgono zone metastabili e instabili come si nota dal segno della derivata seconda di F .

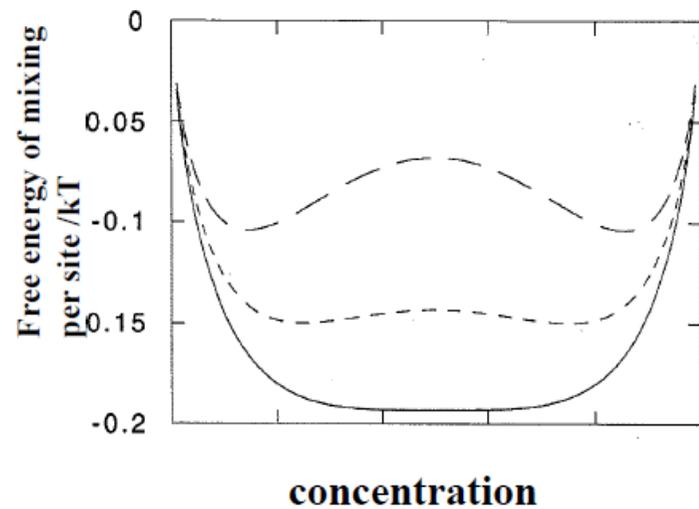
$\chi < 2$, only a single minimum \Rightarrow homogeneous mixture



$$\chi = E/k_B T$$

\uparrow
T
decreasing

$\chi > 2$, two minima develop \Rightarrow phase separation



\uparrow
T decreasing

