

# Le miscele

Consideriamo ora i sistemi termodinamici caratterizzati dalla presenza di più componenti chimici, ma in assenza di reazioni chimiche.

Una miscela omogenea (cioè con composizione e proprietà uniformi in ogni parte del campione) è anche detta **SOLUZIONE**.

Le soluzioni possono esistere nelle 3 fasi:

- **gas** : soluzioni gassose ( i gas possono mescolarsi in tutte le proporzioni)
- **liquida** : le soluzioni liquide sono le più comuni (soluzioni liquide, di gas o solido sciolti in un liquido o liquido sciolto in liquido)
- **solida** : sono principalmente leghe di 2 o più metalli

In una soluzione:

- il componente *più abbondante* è detto **solvente**;
- Il componente *meno abbondante* è detto **soluto**

# Composizione di una miscela

In generale la quantità di soluto o di solvente presenti in una miscela possono essere espresse in numero di moli, massa o volume per cui vi sono diversi modi di esprimere la concentrazione di una soluzione. Ad es:

- **Molarità (M)** (moli soluto/volume (L) soluzione)
- **Molalità (m)** (moli soluto/ Kg solvente)
- **Frazione molare ( $x_i$ )** (moli componente  $i$ -mo/moli totali)

Per i nostri scopi è conveniente esprimere la **composizione della miscela in termini della frazione molare di uno dei componenti**

$$x_i = \frac{\text{moli componente } i}{\text{moli totali}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

$$0 \leq x_i \leq 1$$

deve essere 
$$\sum_i x_i = 1$$

Considereremo miscele di *due* componenti

## Grandezze parziali molari

Per descrivere le proprietà delle soluzioni bisogna introdurre una serie di nuove proprietà dei sistemi multi-componente: **le grandezze parziali molari**

Le proprietà termodinamiche estensive ( $V$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $G$ ) sono facilmente convertite in grandezze intensive per un sistema ad un componente dividendole per il numero di moli totali di sostanza del sistema

$$\begin{aligned} V_m &= V/n, \\ G_m &= G/n \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

Se però si considerano sistemi a più componenti **l'esistenza di interazioni** tra le varie specie chimiche comporta che per una proprietà TD estensiva  $E$ :

$$E_{TOT} \neq \sum_i E_m(i)n_i$$

a meno di non considerare miscele ideali (es. miscele di gas perfetti)

Si definiscono delle nuove grandezze intensive che permettono di descrivere quantitativamente i sistemi termodinamici reali: **grandezze parziali molari.**

Le **grandezze parziali molari** vengono introdotte per tener conto degli **effetti delle interazioni intermolecolari** tra molecole diverse rispetto a quelle tra molecole uguali sulla proprietà estensiva (V, G, ...).

NB.

Il valore di una *grandezza parziale molare* è uguale al valore della corrispondente *grandezza molare* solo se la miscela è **ideale**, cioè se le interazioni che tra molecole di specie diverse sono della stessa entità di quelle che si hanno tra molecole della stessa specie chimica.

## Definizione

Per una generica **funzione di stato estensiva**  $E$ , ( $E = U, V, G, \dots$ )

definiamo la corrispondente **grandezza parziale molare relativa all' $i$ -esimo componente** come

$$E_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

**variazione della proprietà  $E$  per una variazione infinitesima delle moli dell' $i$ -esimo componente, a  $T, P$  e  $n$ . di moli di tutti gli altri componenti costanti.**

**importante caratteristica** : la somma dei prodotti di ogni grandezza parziale molare per il numero di moli di ciascun componente è uguale alla grandezza estensiva

$$E_{TOT} = \sum_i E_i n_i$$

# Volume parziale molare

➤ Una mole di sostanza pura occupa un volume caratteristico, il **volume molare**  $V_m$

Se aggiungiamo 1 mole di  $H_2O$  ad un grande volume di acqua pura a 25 °C, il V aumenta di  $18 \text{ cm}^3$

$18 \text{ cm}^3$  è il volume molare di  $H_2O$  liquida

➤ Una mole della stessa sostanza aggiunta ad una miscela può avere un volume diverso, il volume parziale molare,  $V_i$

Se aggiungiamo 1 mole di  $H_2O$  ad un grande volume di **Etanolo**, il V della soluzione aumenta di  $14 \text{ cm}^3$

$14 \text{ cm}^3$  è il volume parziale molare di  $H_2O$  in etanolo puro

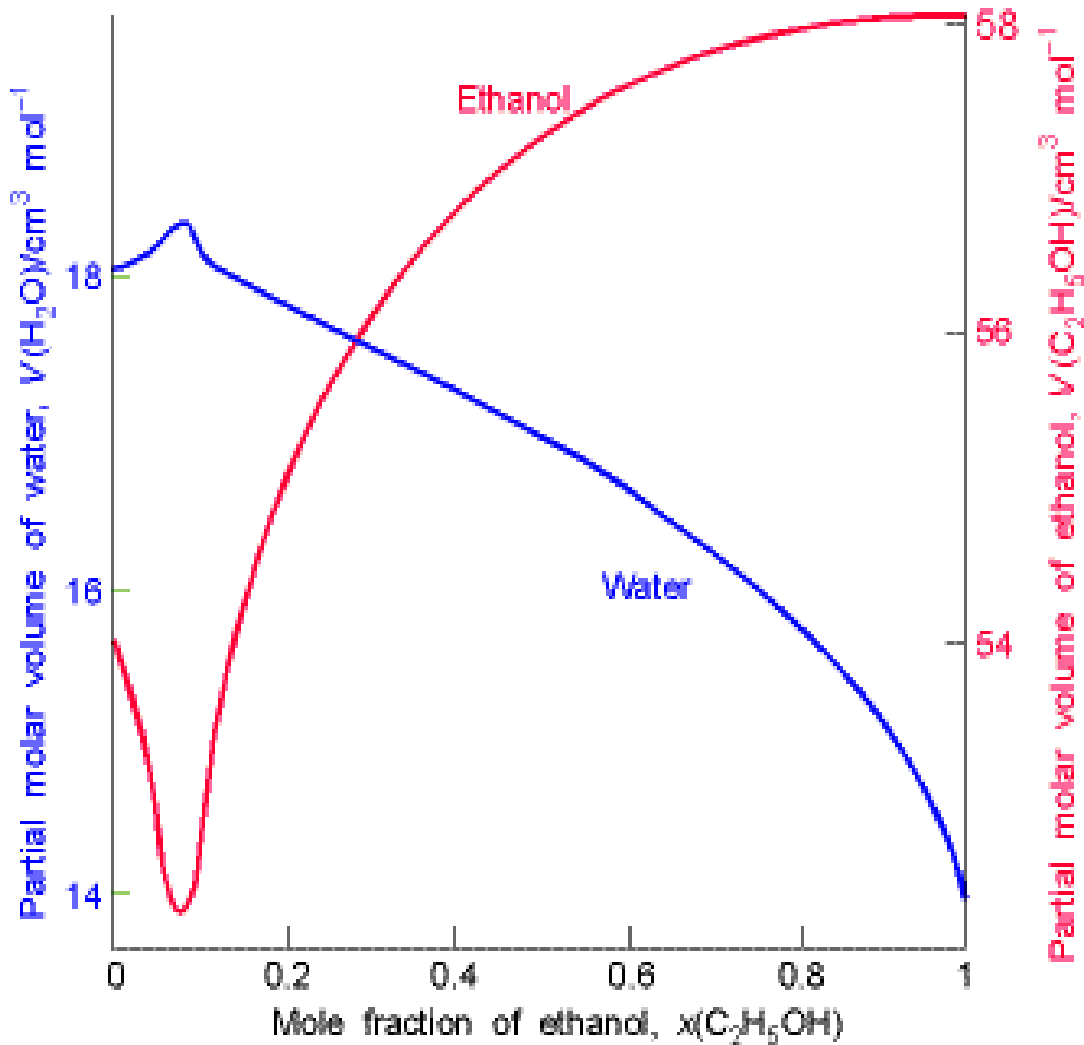
Se aggiungiamo 1 mole di  $H_2O$  ad una soluzione equimolare di  $H_2O$  ed  $EtOH$ , il V della soluzione aumenta di  $17 \text{ cm}^3$

$17 \text{ cm}^3$  è il volume parziale molare di  $H_2O$  in una miscela equimolare di  $H_2O$  e  $EtOH$

Il volume parziale molare di una sostanza A in una miscela rappresenta la variazione di del volume per mole di A aggiunta ad un gran volume di miscela

Il volume parziale molare di ogni componente varia con la composizione della miscela: esso dipende dall' intorno chimico del componente (**diversa interazione tra le molecole delle sostanze presenti**)

Volumi parziali molari di H<sub>2</sub>O e EtOH a P,T costanti



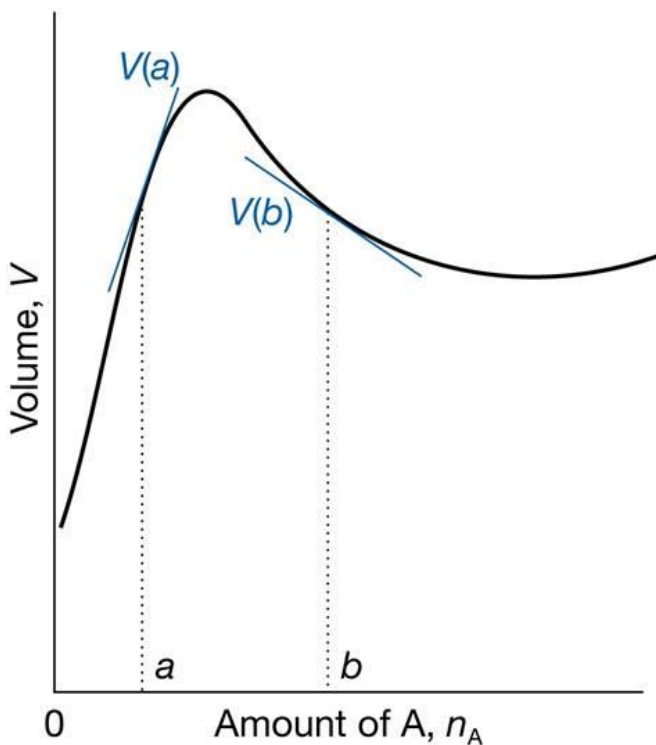
I volumi parziali molari si determinano sperimentalmente

Il volume parziale molare  $V_i$  del componente  $i$  nella miscela ad una certa composizione è definito come:

$$V_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

è la variazione di volume totale per aggiunta di una mole di componente  $i$  ad una quantità molto grande di soluzione a  $T, P$  e quantità degli altri componenti costanti (coefficiente angolare di  $V$  in fz della quantità di  $i$ ).

Es. : miscela A-B, con  $P, T$  costanti



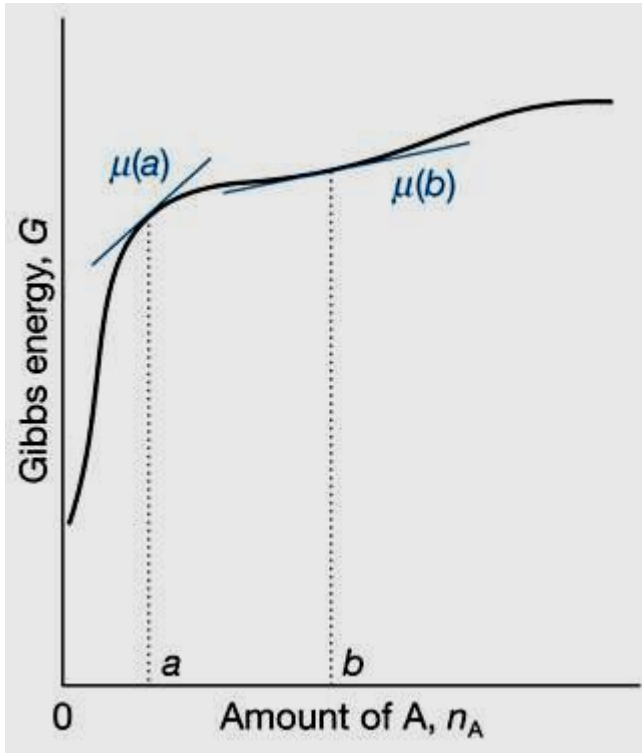
$$V_A = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B}$$

**Volume parziale molare di A:**  
al variare della composizione  
 $V_A$  varia

$$V_{TIOI} = V_A n_A + V_B n_B$$



# Energia di Gibbs parziale molare (o potenziale chimico $\mu$ )



## Miscela (A+B)

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B}$$

Il **potenziale chimico del componente A** di una miscela (A+B) è la pendenza della curva di  $G_{\text{tot}}$  in funzione della quantità di A ( $n_A$ ) a T,P e moli di B costanti

**Energia di Gibbs totale :**  $G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$

Per una miscela con n componenti

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Quindi l'energia di Gibbs di una miscela dipende da  $T$ ,  $P$  e dal n.moli dei componenti (composizione) della miscela

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

La sua variazione è data da :

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

**T,P costanti**

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum_i \mu_i dn_i$$

## NOTA

Per una miscela di gas ideali vale la legge di Dalton sulle pressioni parziali:

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots = \sum_i P_i$$

dove  $P_i = n_i \frac{RT}{V}$  è la pressione parziale che il gas *i*-mo eserciterebbe da solo nel volume *V*

da cui la **definizione generale di P parziale**

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} P = y_i P$$

La legge di Dalton implica che ogni componente della miscela gassosa non sia influenzato dalla presenza degli altri componenti.

E' importante a questo punto disporre di una relazione che mostri **la variazione del potenziale chimico di una sostanza in una miscela con la composizione della miscela**

Per un gas perfetto l'energia di Gibbs molare varia con P secondo la relazione

$$G_m(P_f) = G_m(P)_i + RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Se  $P_i = P^\circ$  (P standard=1bar), si può porre  $G_m(P_i)=G^\circ_m$  e quindi

$$G_m(P) = G_m^0 + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

o analogamente  $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$



pot. standard quando la P del gas = 1 bar

Per una miscela di gas perfetti ogni componente i ha una pressione parziale  $P_i$  e il suo potenziale chimico nella miscela è

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

potenziale chimico del componente i puro alla P standard

# Energia di Gibbs di mescolamento

L'energia di Gibbs di una miscela a  $T, P$  costanti dipende dalla composizione.

Consideriamo il **processo di mescolamento** (formazione di una miscela) di due gas perfetti: è un processo spontaneo e a  $T, P$  costanti  $G$  deve diminuire.


Vogliamo esprimere questo concetto in forma quantitativa.

**1. Inizio:** due componenti gassosi ( $n_A$  moli di A e  $n_B$  moli di B in due recipienti separati separati (stessa P e T)

<b>A, <math>n_A</math></b>	<b>B, <math>n_B</math></b>
<b>T,P</b>	<b>T,P</b>

**l'energia di Gibbs del sistema dipende dalla quantità di gas A ( $n_A$ ) e B ( $n_B$ ) secondo la relazione**

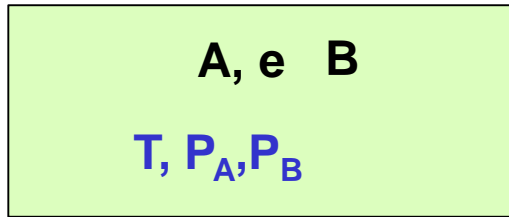
$$G_{in} = n_A G_{m,A} + n_B G_{m,B}$$

$$G_{in} = n_A \left( \mu_A^0 + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) + n_B \left( \mu_B^0 + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right)$$


**potenziale chimico del gas  
puro (o energia di Gibbs  
molare) in funzione della P**

**La parete di separazione viene rimossa e i due gas si mescolano : si ottiene una miscela gassosa**

## 2. Fine : miscela di 2 gas



Dopo il mescolamento la T è la stessa e la P della miscela è

$$P = P_A + P_B$$

con  $P_A$  e  $P_B$  pressioni parziali di A e B

$$G_{fin} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$G_{fin} = n_A \left( \mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} \right) + n_B \left( \mu_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right)$$

potenziale chimico del gas in miscela in funzione della P

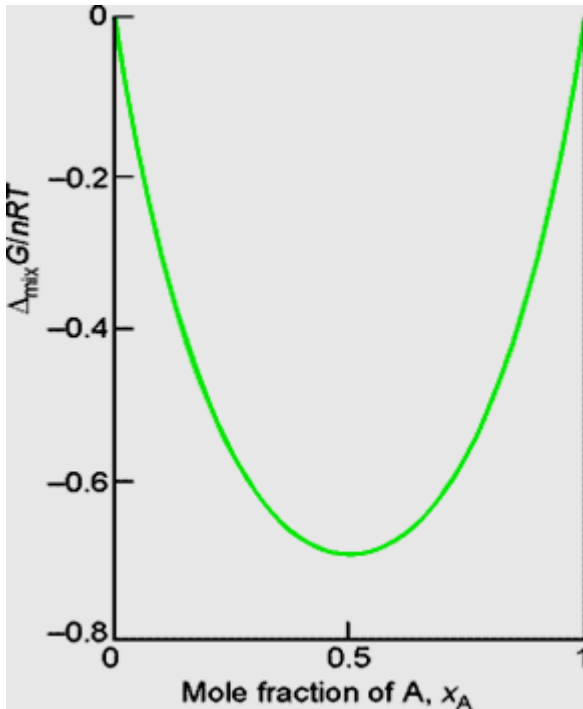
L'energia di Gibbs di mescolamento quindi è

$$\Delta_{mix} G = G_{fin} - G_{in} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P}$$

ma  $P_i/P = x_i$  (legge di Dalton)

$$\Delta_{mix} G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$$\Delta_{mix}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$



Poiché  $x_A, x_B$  sono minori di 1  $\Delta G_{mix} < 0$

$\Delta G_{mix}$  varia con la frazione molare

**$\Delta G_{mix} < 0$ : i gas ideali si mescolano spontaneamente in tutte le proporzioni a T,P costanti**

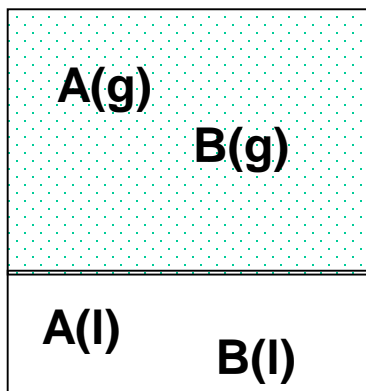


# Proprietà termodinamiche di miscele omogenee (soluzioni) liquide

Per descrivere correttamente una soluzione bisogna innanzitutto specificare quali fasi sono presenti.

Consideriamo il caso delle **miscele binarie di liquidi volatili**.

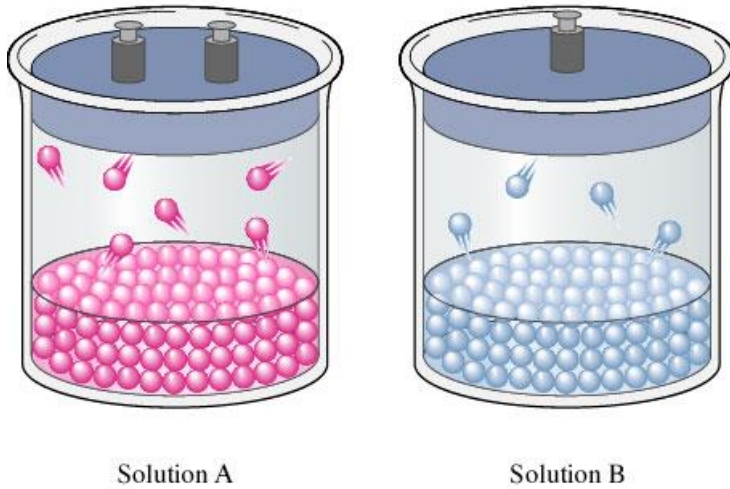
Le due fasi presenti sono la fase liquida e la fase vapore



due sostanze liquide A e B in un recipiente chiuso a T costante : la parte superiore del recipiente è occupata dalla fase vapore in equilibrio con la soluzione liquida sottostante.

## NOTE

➤ **Liquidi volatili** : liquidi che hanno una alta pressione di vapore (evaporano facilmente)



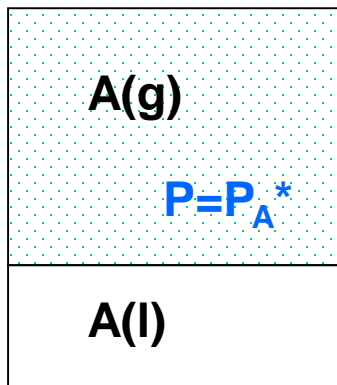
Quando un solvente puro è introdotto in un recipiente chiuso ad una certa  $T$ , si instaura un equilibrio dinamico in cui il n. di molecole che passano dalla sup. del liquido alla fase vapore è uguale al n. di molecole che dalla fase vapore rientrano nel liquido

La pressione del vapore in equilibrio con il liquido ad una certa  $T$  è detta **tensione di vapore**

- in un recipiente è aperto, l'equilibrio non viene mai raggiunto, e il liquido evapora
- se il recipiente è chiuso, la pressione del gas aumenta sino ad arrivare al valore di equilibrio

# Equilibrio liquido-vapore

## 1. Liquido *puro* in equilibrio con il suo vapore



### Condizione di equilibrio

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g)$$

L'asterisco in apice indica la sostanza pura !

per un gas A puro il potenziale in funzione di P è

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{P_A^*}{P^\circ}$$

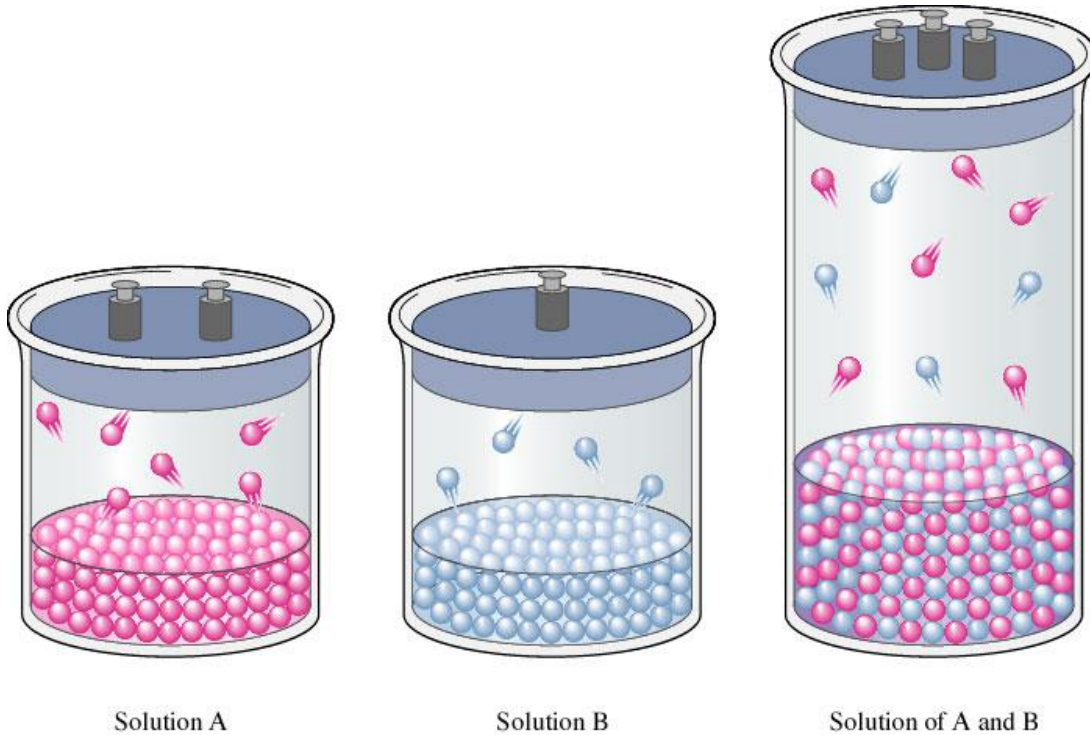
all'equilibrio tra fase liquida e fase vapore

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{P_A^*}{p^\circ}$$

↓

Espressione che correla il potenziale chimico del liquido puro alla pressione del suo vapore

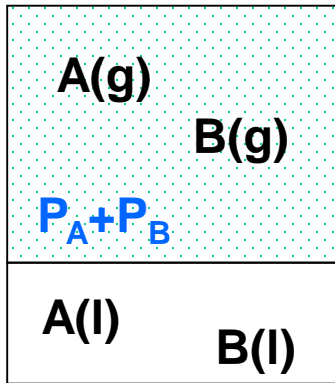
## 2. Miscela binaria di 2 liquidi volatili in equilibrio con la fase vapore



condizione di **equilibrio tra fase liquida e fase vapore nella miscela** :

il **potenziale chimico di un componente in fase liquida deve essere uguale al potenziale chimico di quel componente nella fase vapore**

Nella miscela considerata ogni liquido è  
In equilibrio con il proprio vapore



Condizione di equilibrio

$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

$\mu_A$  è il potenziale chimico di A in miscela;  
all'equilibrio

$$\mu_A(l) = \mu_A^0(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^0}$$

← Pressione parziale di A nella fase vapore

Si puo' ottenere un'espressione che abbia  
come riferimento il potenziale del liquido  
puro

$$\Rightarrow \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

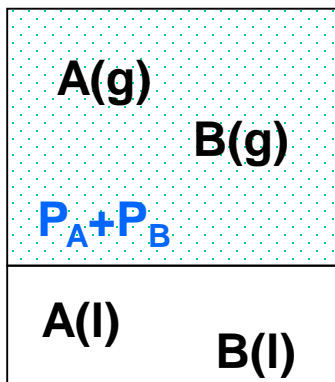
↓

potenziale chimico di un liquido in una miscela

# Riepilogo

Per discutere l'equilibrio TD di miscele liquide è necessario conoscere come varia il potenziale chimico con la composizione della miscela .

Per l'equilibrio L-V si è partiti dal fatto che all'equilibrio il potenziale chimico di un componente nella fase vapore deve essere uguale al potenziale chimico di quello stesso componente nella fase liquida.



## Condizione di equilibrio

$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

Abbiamo così dimostrato che il potenziale chimico di un componente in una miscela liquida è:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*}$$

Relazione tra le pressioni parziali della fase vapore e la composizione del liquido: **LEGGE di RAOULT.**

Attraverso misure sperimentali su miscele di 2 liquidi affini, il chimico francese F. Raoult osservò che

$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

**cioè il rapporto tra la p.di vapore parziale di ciascun componente e la corrispondente p.di vapore del liquido puro è uguale alla frazione molare del componente nella miscela liquida**

# Legge di Raoult : interpretazione grafica

Mostra come varia la pressione parziale di un componente nella fase vapore al variare della composizione della miscela liquida

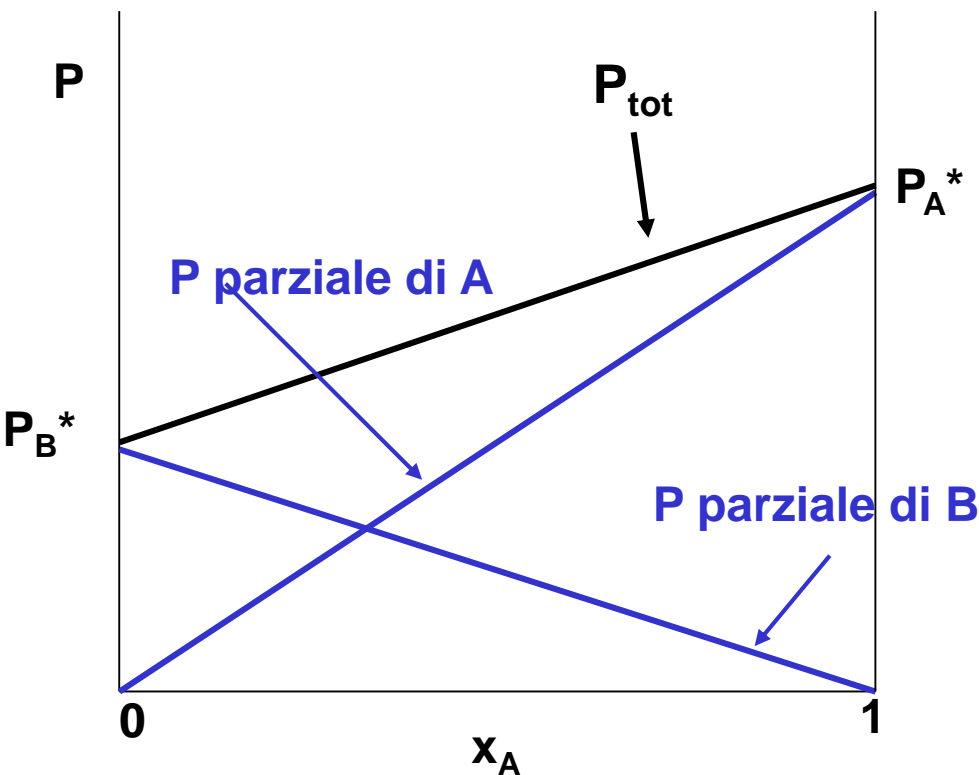
Consideriamo il diagramma P – composizione. Si osserva sperimentalmente che

1. **La soluzione è ideale** : i 2 liquidi volatili A e B seguono la **legge di Raoult**.



$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$



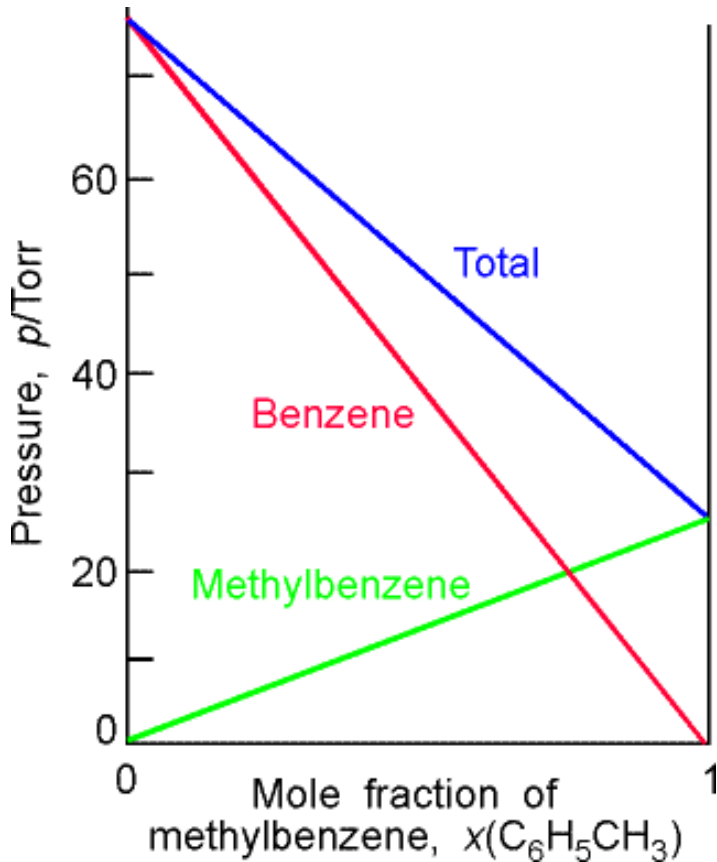
la pressione totale è

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$



# 1. Soluzioni ideali : seguono la legge di Raoult

Es. : miscela BENZENE - TOLUENE



Benzene e Toluene sono composti volatili con una struttura simile e quindi forze intermolecolari simili. Una loro soluzione si comporta idealmente

In una soluzione ideale di due liquidi tutte le forze di interazione tra molecole uguali e diverse (A-A, A-B, B-B) sono uguali

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

## Riassumendo

### **miscela ideale** di due liquidi volatili

Una miscela di 2 liquidi A e B è definita ideale quando i due liquidi sono perfettamente solubili tra di loro e la loro miscelazione non comporta variazioni di volume o di temperatura.

In una miscela ideale le interazioni tra molecole diverse sono identiche a quelle tra molecole uguali; il comportamento di queste miscele è regolato da due leggi:

**Legge di Dalton** : la pressione di vapore in equilibrio con una miscela di due liquidi volatili è data dalla somma delle pressioni di vapore parziali dei suoi componenti individuali:

$$P = P_A + P_B, \quad P_A = y_A P, \quad P_B = y_B P$$

**Legge di Raoult**: la pressione di vapore di un componente di una miscela ideale di due liquidi è uguale alla pressione di vapore del componente puro moltiplicata per la sua frazione molare nella miscela liquida.

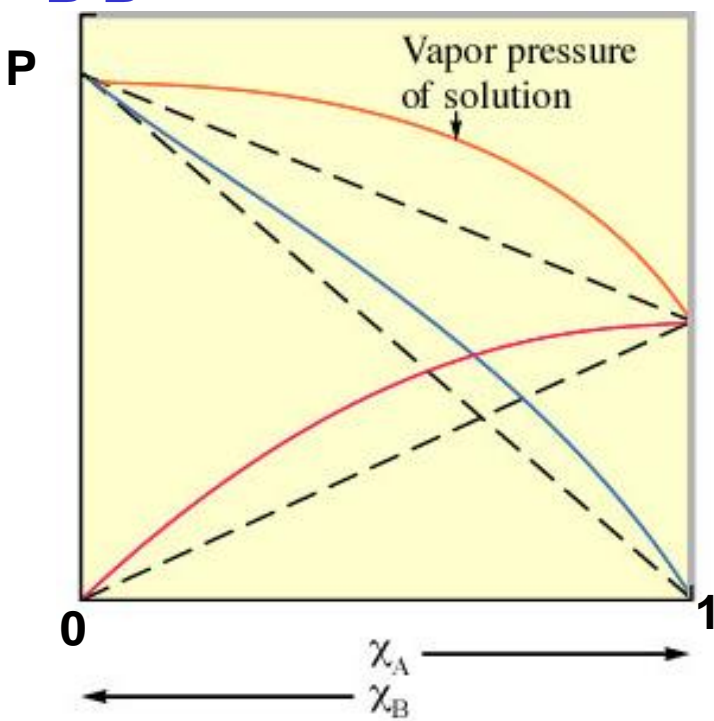
$$P = P_A + P_B$$

$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

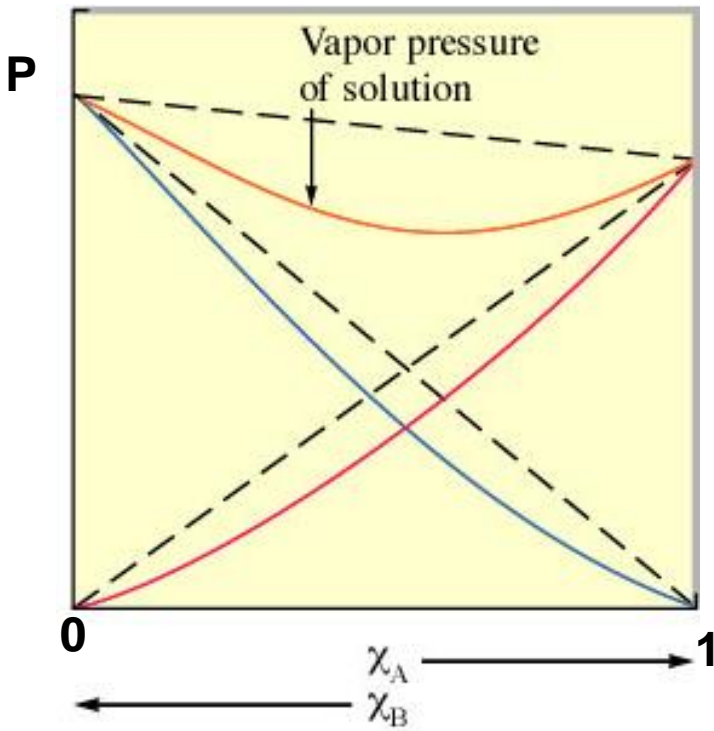
## 2. Soluzioni non ideali: nella maggior parte dei casi si osservano deviazioni sia positive che negative dalla legge di Raoult

Le interazioni tra A e B sono diverse da quelle A-A e B-B



**Es: CS<sub>2</sub>/acetone**

**Deviazione positiva** : le forze intermolecolari tra molecole diverse (A-B) sono piu' deboli che tra molecole simili (A-A, B-B): le molecole hanno una maggior tendenza a sfuggire dalla soluzione rispetto al comportamento ideale



**Es. Acetone/cloroformio**

L'opposto accade per **deviazioni negative** dalla legge di Raoult

### 3. Soluzioni reali diluite

Sperimentalmente si è osservato che le deviazioni dall'idealità sono molto più marcate per il soluto (componente in difetto) che per il solvente (componente in eccesso), che si comporta in modo quasi ideale

Il chimico inglese Henry trovò sperimentalmente che per soluzioni reali diluite (a bassa concentrazione di soluto) la pressione di vapore del soluto è proporzionale alla sua frazione molare nel liquido attraverso una costante di proporzionalità diversa dalla pressione del vapore puro.

Questa nuova costante è la costante di Henry

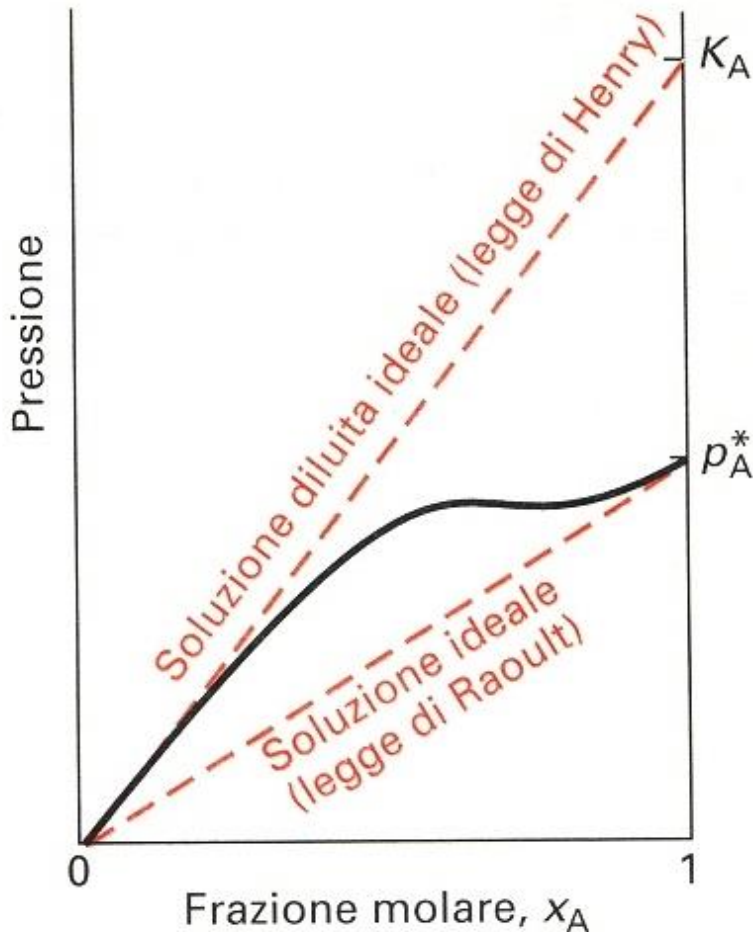
$$P_A = x_A K_A \quad \text{se A è il soluto}$$

# Legge di Henry : interpretazione grafica

soluzioni molto diluite (solvente in forte eccesso rispetto al soluto)

Il solvente (componente in eccesso) si comporta in modo quasi ideale (segue la legge di Raoult)

Il soluto (componente in forte difetto) segue la legge di Henry



per  $x_A \rightarrow 1$       $P_A = x_A P_A^*$

- la p. di v. del componente in forte eccesso (SOLVENTE) e' ancora descritta dalla legge di Raoult

per  $x_A \rightarrow 0$       $P_A = x_A K_A$

- quando A è **SOLUTO** (componente in difetto) la sua p.div. non varia più secondo la legge di Raoult.

# legge di Henry

$$P_A = x_A K_A$$

La variazione di  $P_A$  con  $x_A$  e' ancora lineare ma la costante di proporzionalita' non è più  $P_A^*$  ma  $K_A$  (costante di Henry espressa in atm)

Le soluzioni in cui :

**Il Solvente**

obbedisce alla  
legge di Raoult

**Il Soluto**

obbedisce alla  
legge di Henry

sono anche dette soluzioni ideali diluite

Le costanti di Henry sono tabulate per diversi gas disciolti in liquidi. Quando un gas è posto a contatto con un liquido esso entra in soluzione in misura più o meno grande. La quantità di gas disciolto è misurata dalla sua concentrazione.

La legge di Henry fornisce una relazione di proporzionalità tra la concentrazione di gas ( $x_A$ ) e la sua pressione parziale  $P_A$

$$P_A = x_A K_A$$

Gas (in H <sub>2</sub> O)	K/(torr)
CO <sub>2</sub>	1.25×10 <sup>6</sup>
H <sub>2</sub>	5.34×10 <sup>7</sup>
N <sub>2</sub>	6.51×10 <sup>7</sup>
O <sub>2</sub>	3.30×10 <sup>7</sup>

La conoscenza delle costanti di Henry per i gas disciolti (in H<sub>2</sub>O, nel sangue, nei grassi) è importante per molte applicazioni, perché consente di calcolare la solubilità dei gas.

# Proprietà colligative

Sono proprietà fisiche facilmente misurabili delle **soluzione diluite** che dipendono solo dal numero di particelle di soluto presenti e non dalla natura del soluto.

Le proprietà colligative propriamente dette sono:

- l'abbassamento del punto di congelamento
- l'innalzamento del punto di ebollizione
- la pressione osmotica

Quando si aggiunge un soluto non volatile ad un solvente volatile, le proprietà fisiche della soluzione sono diverse da quelle del solvente puro.



## Presupposti:

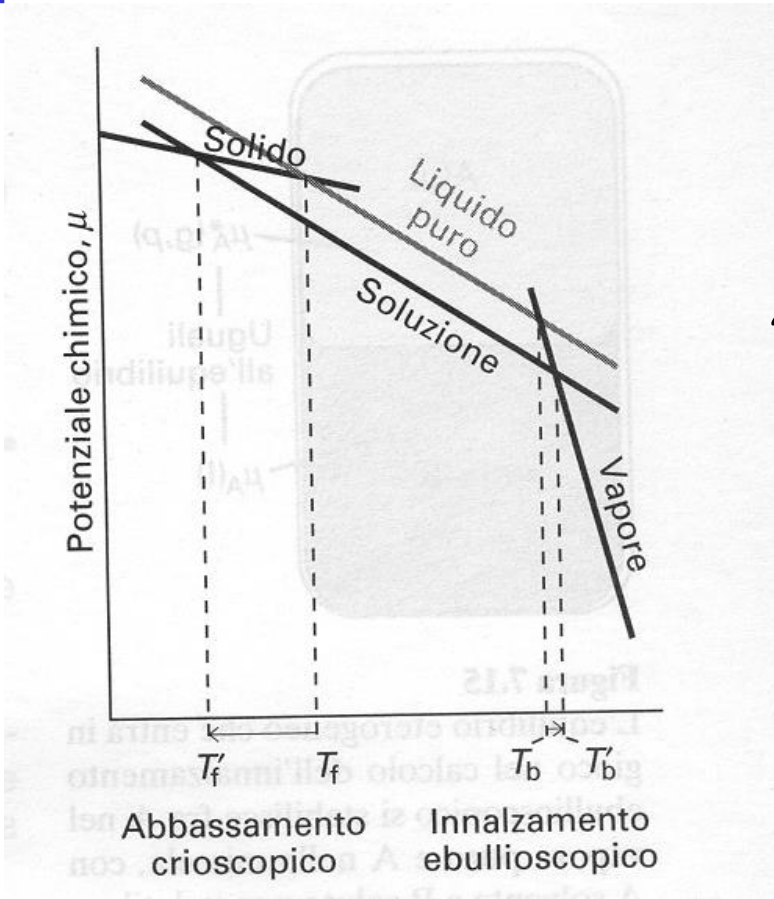
- il soluto non è volatile (quindi non contribuisce alla p.div. della soluzione)
- il solvente segue la legge di Raoult (soluzioni diluite)
- il soluto non si scioglie nel solvente allo stato solido (quando la soluzione congela il solvente che si separa è un solido puro)

## Origine comune delle proprietà colligative:

riduzione del potenziale chimico del solvente in presenza del soluto

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

## Andamento del potenziale chimico del solvente in presenza del soluto:



$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

$$T_b(A, \text{soluz}) > T_b^*(A)$$

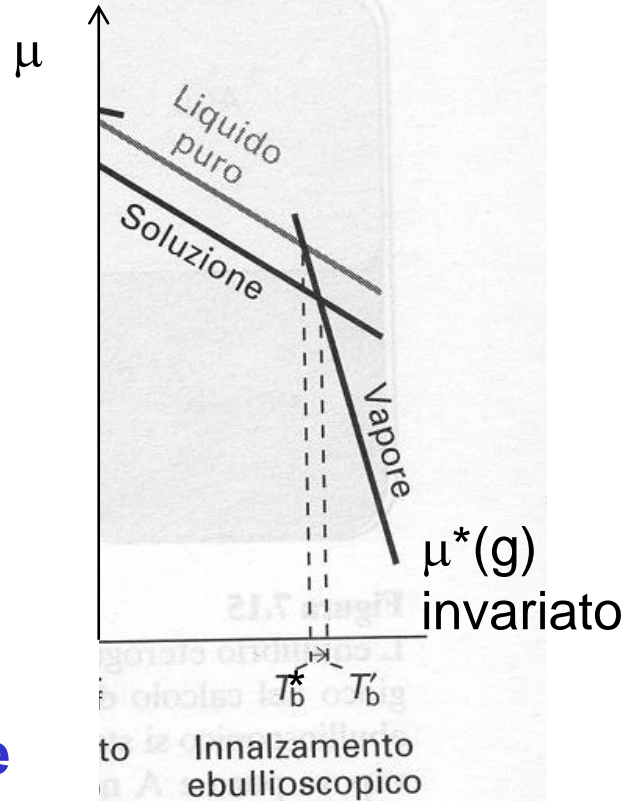
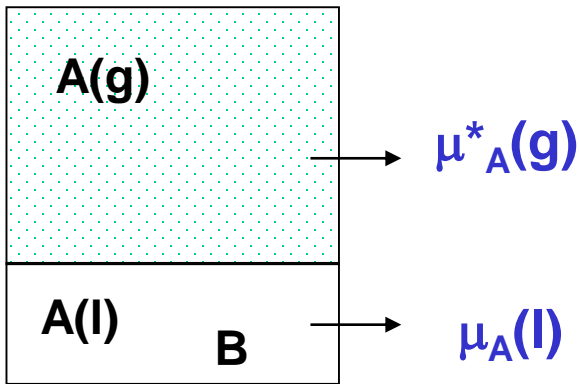
$$T_f(A, \text{soluz}) < T_f^*(A)$$

**NB** : L'abbassamento del potenziale chimico del solvente in presenza del soluto ha un effetto maggiore sul punto di gelo che sul punto di ebollizione a causa della diversa pendenza delle rette di  $\mu$  vs  $T$

Per discutere l'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico bisogna cercare la temperatura alla quale una fase (vapore o solida) del solvente puro ha lo stesso potenziale del solvente in soluzione.

**Questa è la nuova  $T$  della transizione di fase (a  $P=1$  atm) del solvente in presenza di soluto**

# Innalzamento del punto di ebollizione



La  $T$  di ebollizione è la temperatura alla quale il potenziale chimico del vapore (solvente puro  $A$ ) è uguale al potenziale chimico del solvente  $A$  in soluzione

Condizione di equilibrio alla temp.  $T$

$$\mu^*_A(g) = \mu_A(l)$$

$$\mu_A(l) = \mu^*_A(l) + RT \ln x_A$$

Bisogna dimostrare che la presenza del soluto  $B$  causa un incremento  $\Delta T$  del punto di ebollizione ordinario

**Si dimostra che la relazione che lega l'aumento  $\Delta T$  alla concentrazione di soluto è:**

$$d \ln x_A = -\frac{\Delta H_{m,vap}}{RT^2} dT \quad \text{a P costante}$$

**Integrando**

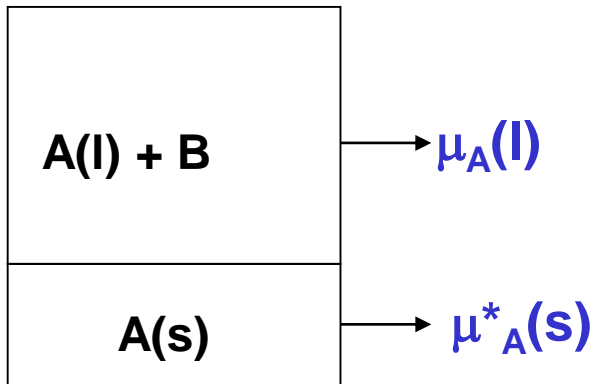
$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{m,vap}}{R} \left( \frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right)$$

**Supponendo che la quantità di soluto B sia molto piccola e che  $T_b^* \approx T_b$  si ottiene l'equazione**

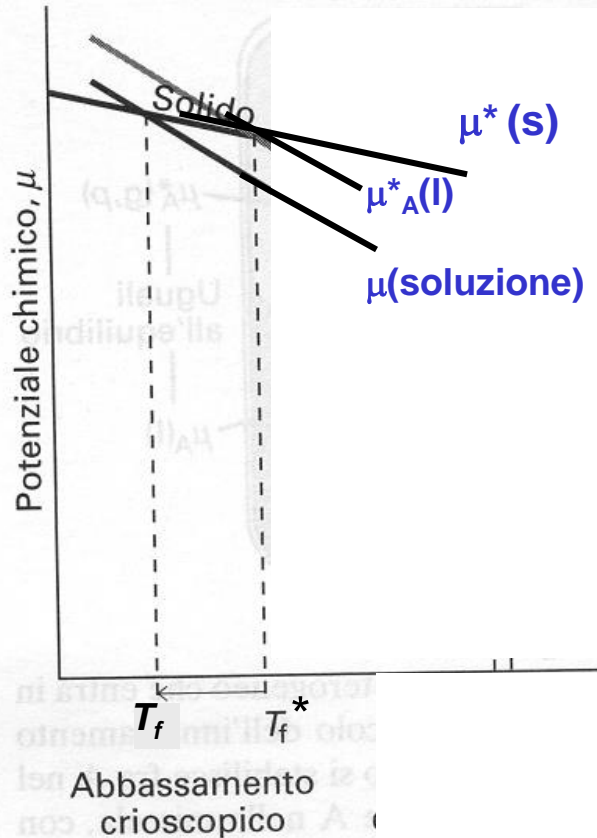
$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta H_{m,vap}}{RT_b^{*2}} \Delta T$$

**$\Delta T$  dipende dalle caratteristiche del solvente e non dall'identità del soluto**

# Abbassamento del punto di gelo



la  $T$  di fusione è la temperatura alla quale il potenziale chimico del solvente solido puro è uguale al potenziale chimico del solvente in soluzione



## Condizione di equilibrio alla temp. $T$

$$\mu_A^*(s) = \mu_A(l)$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Si dimostra che la relazione che lega l'aumento  $\Delta T$  alla concentrazione di soluto è:

$$d \ln x_A = \frac{\Delta H_{m, fus}}{RT^2} dT \quad \text{a } P \text{ costante}$$

## Integrando

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{m,fus}}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

Supponendo che la quantità di soluto B sia molto piccola e che  $T_f^* \approx T_f$  si ottiene l'equazione

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta H_{m,fus}}{RT_f^{*2}} \Delta T$$

T dipende dalle caratteristiche del solvente e non dall'identità del soluto

costante  
ebullioscopica del  
solvente

$$\Delta T = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta H_{m,vap}} x_B$$

solvente	T <sub>eb</sub> (°C)	K <sub>eb</sub> (°C/m)
H <sub>2</sub> O	100	0.515
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	34.55	1.824
CS <sub>2</sub>	46.23	2.35
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.10	2.53
CCl <sub>4</sub>	76.75	4.48
camfora	207.42	5.611

costante crioscopica  
del solvente

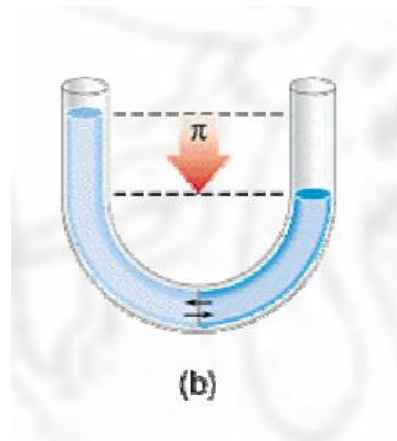
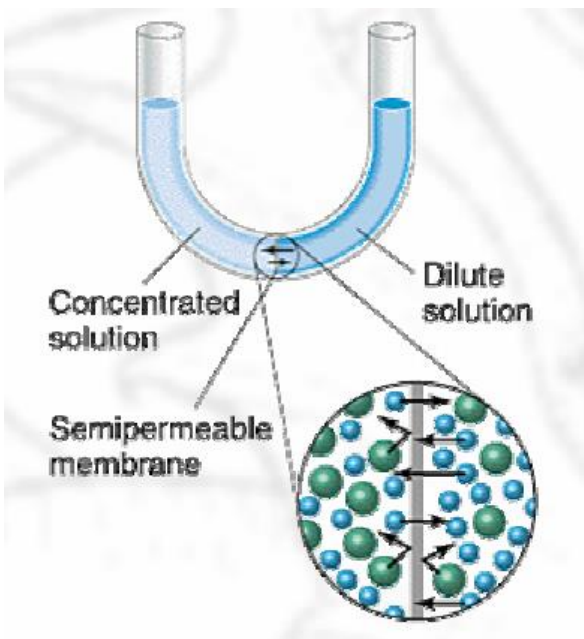
$$\Delta T = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta H_{m,fus}} x_B$$

solvente	T <sub>fu</sub> (°C)	K <sub>cr</sub> (°C/m)
acqua	0.0	-1.853
acido acetico	16.66	-3.90
benzene	5.53	-5.12
naftalene	80.29	-6.94
cicloesano	6.54	-20.0
CCl <sub>4</sub>	-22.95	-29.8
camfora	178.75	-37.7

# Pressione osmotica

**Osmosi** : passaggio spontaneo di solvente attraverso una **membrana semipermeabile** che separa due soluzioni a diversa concentrazione.

Il flusso del solvente ha un verso preciso : dalla soluzione meno concentrata (ipotonica) a quella piu' concentrata (ipertonica)

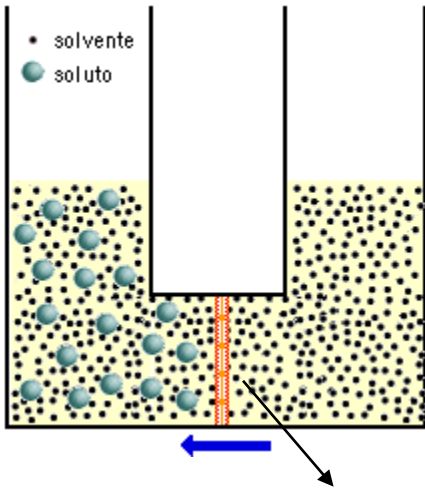


**Pressione osmotica** : differenza di pressione tra le due soluzioni a diversa concentrazione separate da una membrana semipermeabile



# Interpretazione

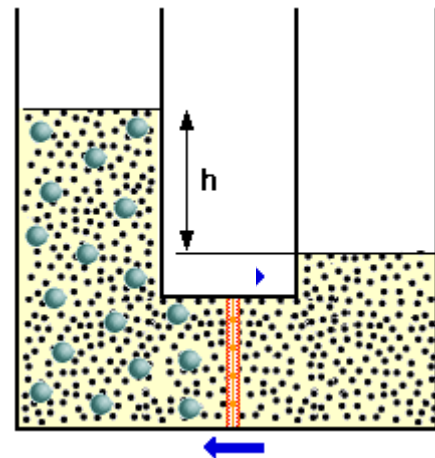
Supponiamo di avere un sistema diviso in due sezioni separate da una **membrana semipermeabile**: a destra c'è il solvente puro (A) e a sinistra una sua soluzione. La membrana permette il passaggio del solo solvente



Membrana Semipermeabile

La  $P_{diV}$  del solvente puro è maggiore  $\Rightarrow$  il solvente diffonde attraverso la membrana verso la soluzione per diluirla ed aumentare così la sua  $P_{diV}$

Il fenomeno osmotico procede finché la pressione idrostatica aggiuntiva, (dislivello  $h$ ) generata sopra la soluzione è uguale alla pressione osmotica  $\pi$



La pressione osmotica ( $\pi$ ) è la pressione che deve essere esercitata sulla sezione contenente la soluzione per bloccare il flusso del solvente dalla sezione contenente solvente puro a quella contenente la soluzione.

**Interpretazione TD:** la causa della p. osmotica è la differenza di potenziale chimico del solvente che è maggiore nel solvente puro rispetto al solvente in presenza del soluto.

La diffusione per osmosi delle molecole di solvente verso la soluzione tende ad uguagliare i potenziali chimici del solvente nelle due sezioni.

**Equilibrio termodinamico : i potenziali chimici del solvente puro e del solvente in soluzione sono uguali**

$$\mu_A^*(l) = \mu_A(l)$$

**Vogliamo trovare un'espressione che lega  $\pi$  alla composizione della soluzione (concentrazione di soluto)**

Dal lato del solvente puro alla pressione  $P$  il  $\mu$  del solvente è  $\mu_A^*(P)$ ; dal lato della soluzione  $\mu_A$  è più basso per la presenza del soluto ma viene innalzato per effetto della maggior pressione ( $P+\pi$ ) sulla soluzione.

All'equilibrio i due valori del potenziale devono uguagliarsi

$$\mu_A^*(P) = \mu_A(x_A, P + \pi)$$

- presenza del soluto alla pressione  $P$

$$\mu_A(x_A; P) = \mu_A^*(P) + RT \ln x_A$$

- contributo della pressione

$$\mu_A(x_A; P + \pi) = \mu_A(x_A; P) + \int_P^{P+\pi} V_m(A) dP$$

volume molare del solvente puro

$$-RT \ln x_A = \pi V_m(A)$$

per soluzioni diluite  $RTx_B = \pi V_m(A)$

e inoltre  $x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$

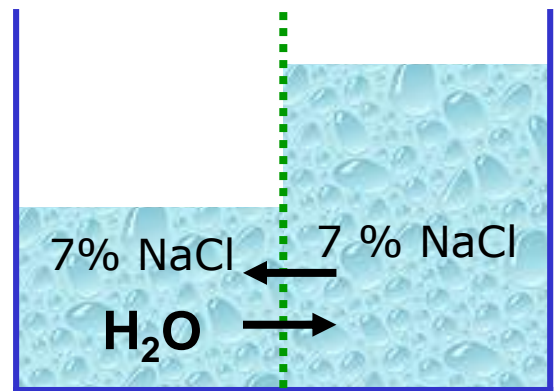
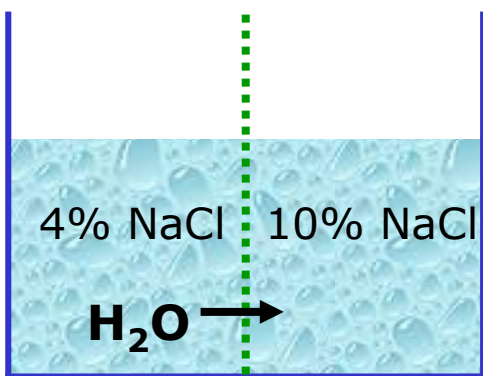
$$\pi = n_B \frac{RT}{V}$$

equazione di vant'Hoff

volume del solvente

In generale se si mettono a contatto attraverso una membrana semipermeabile due soluzioni a diversa concentrazione il solvente passa dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata

[TD : il sistema si muove dalla zona a potenziale chimico maggiore (soluzione meno concentrata,  $x_A$  più grande) a quella con potenziale più basso (soluzione più concentrata,  $x_A$  minore)]



Equilibrio

# Potenziali chimici per soluto e solvente nelle soluzioni reali

## ► il solvente

- nella soluzione ideale (reali diluite) il solvente segue la legge di Raoult

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad x_1 = \frac{P_1}{P_1^*}$$

↓

↑

Lo stato standard e' il liquido puro ( $x_1=1$ )

- per una soluzione reale si scrive

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1 \quad \longleftarrow \quad \text{attivit\`a del solvente}$$

L'attivit\`a e' la concentrazione effettiva del solvente in una soluzione reale dove le interazioni solvente-solvente sono diverse da quelle solvente-soluto.

L'attivit\`a e' legata alla concentrazione (frazione molare) da:

$$a_1 = \gamma_1 x_1$$

↙ **coefficiente di attivita'**

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1 = \mu_1^*(l) + RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1$$

con  $\gamma_1$  misura della deviazione dall'idealit\`a

Per una soluzione ideale  $\gamma_1 \rightarrow 1$  e  $a_1 = x_1$

a del solvente si puo' esprimere come  $a_1 = P_1/P_1^*$

Questa equazione consente di ottenere l'attivit\`a del solvente

► il soluto

- nella soluzione **ideale** segue la legge di Raoult

$$\begin{aligned}\mu_2(l) &= \mu_2^*(l) + RT \ln x_2 & P_2 &= P_2^* x_2 \\ &= \mu_2^*(l) + RT \ln \frac{P_2}{P_2^*}\end{aligned}$$

- nella soluzione **reale diluita** segue la legge di Henry

$$\begin{aligned}\mu_2(l) &= \mu_2^*(l) + RT \ln \frac{K}{P_2^*} + RT \ln x_2 & P_2 &= K_2 x_2 \\ &= \mu_2^\circ(l) + RT \ln x_2\end{aligned}$$

con 
$$\mu_2^\circ(l) = \mu_2^*(l) + RT \ln \frac{K}{P_2^*}$$

La differenza nelle due equazioni è la diversa scelta dello stato standard

- per una soluzione reale si scrive

$$\mu_2(l) = \mu_2^\circ(l) + RT \ln a_2$$

dove  $a_2$  è l'attività del soluto con

$$a_2 = \gamma_2 x_2$$

↑  
coefficiente di attività del soluto

per una soluzione ideale  $\gamma_2 \rightarrow 1$  e  $a_2 = x_2$

L'attività è una sorta di “frazione molare effettiva” che si può misurare misurando la p.di v. e ponendo

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} \quad \text{per il solvente}$$

$$a_2 = \frac{P_2}{K_2} \quad \text{per il soluto}$$