

Proprietà termodinamiche delle miscele semplici

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

- 1 Miscela semplici
- 2 Quantità parziali molari
- 3 Potenziale chimico
- 4 Termodinamica delle soluzioni
- 5 Proprietà colligative

- 1 Miscele semplici
- 2 Quantità parziali molari
- 3 Potenziale chimico
- 4 Termodinamica delle soluzioni
- 5 Proprietà colligative

Miscele binarie semplici

Sistemi a composizione variabile

Considereremo soluzioni i cui componenti:

- sono **non elettroliti**
- **non reagiscono** tra loro

Soluzioni e soluzioni ideali

- **Soluzione:** fase omogenea che contiene due o più componenti
 - **solvente** in proporzioni **maggiori**
 - **soluto(i)** in proporzioni **minori**
- Pressioni di vapore **parziali** (p_i) dei componenti:
 - misura delle forze **coesive** in fase liquida
 - $p_i = p_i(T, p, x_1, x_2, \dots) \implies$ utili informazioni sul sistema
- **Soluzioni binarie ideali:** componenti A e B tali che:
 - stesse dimensioni molecolari
 - stesso tipo di interazioni A–A, B–B, e A–B
 - semplice dipendenza di p_i dalla composizione (**legge di Raoult**)

Miscela binarie semplici

Sistemi a composizione variabile

soluzioni ideali e legge di Raoult

- **Legge di Raoult:** $p_i = x_i p_i^*$
 - x_i : **frazione molare** del componente i (in fase liquida)
 - p_i^* : **pressione di vapore** del componente puro alla stessa T
- seguita da **tutti** i componenti per **ogni** composizione
- miscele **binarie**: $p_t = p_2^* + x_1(p_1^* - p_2^*)$
- esempi: benzene/toluene; ethylene bromide/ethylene chloride; acetic acid/isobornyl acetate ...

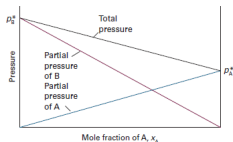
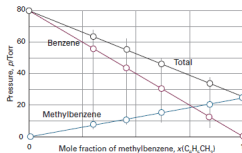


diagramma p vs composizione per una soluzione ideale



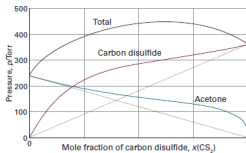
esempio

Miscela binarie semplici

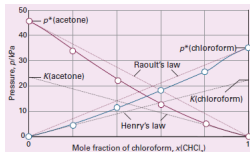
Sistemi a composizione variabile

Deviazioni dal comportamento ideale

- Deviazioni **positive**: **massimo** nella curva p_t vs x
 - interazioni A–B **energeticamente sfavorite** rispetto a A–A e B–B
 - formazione di **azeotropo** bassobollente
 - e.g. etanolo/cloroformio, acetone/carbon disulfide (liquidi dissimili)
- Deviazioni **negative**: **minimo** nella curva p_t vs x
 - interazioni A–B **energeticamente favorite** rispetto a A–A e B–B
 - formazione di **azeotropo** altobollente
 - e.g. acetone/cloroformio



deviazione positiva



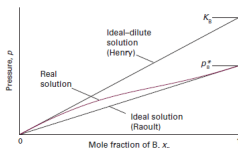
deviazione negativa

Miscela binarie semplici

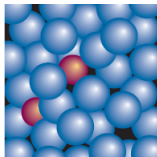
Sistemi a composizione variabile

soluzioni diluite ideali

- Il **solvente** (A) segue la **legge di Raoult** per $x_A \rightarrow 1$
 - $p_A = x_A p_A^*$ (solvente)
 - l'intorno chimico è **simile** a quello nel liquido puro
- Il **soluto** (B) segue la **legge di Henry** per $x_B \rightarrow 0$
 - $p_B = x_B K_H$ (soluto)
 - K_H : costante della legge di Henry
 - l'intorno chimico è molto differente rispetto al soluto puro



soluzioni diluite ideali



intorno chimico delle molecole di soluto

Miscela binarie semplici

Sistemi a composizione variabile

Legge di Henry

- Descrive la **solubilità** di gas nei liquidi:

$$p_B = K_H m_B$$

- Alternativamente:

$$p_B = K_H x_B$$

- m_B/x_B : solubilità del gas
- p_B : p del gas sopra il liquido
- T non troppo alte, p moderate
- per mix di gas, si applica separatamente a ogni gas
- K_H dipende da: tipo di gas e solvente, T .

Miscela binarie semplici

Sistemi a composizione variabile

esempio

- L'aria secca contiene 78.084 mol% N_2 e 20.946 mol% O_2 . Calcolare le proporzioni relative di N_2 e O_2 disciolte in H_2O sotto la p totale di 1.000 bar. Le K_H per N_2 e O_2 sono 6.51×10^7 torr e 3.3×10^7 torr rispettivamente a $T = 25$ °C.

- $p_{N_2} = y_{N_2} p_t = 0.78084 \times \left(\frac{1.0 \times 10^5 \text{ bar}}{1.01325 \times 10^5 \frac{\text{atm}}{\text{bar}}} \right) \times 760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}} = 585.678 \text{ torr};$
 $p_{O_2} = 157.1079 \text{ torr}$

- Applicando la legge di Henry:

- $x_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{K_H(N_2)} = \frac{585.678 \text{ torr}}{6.51 \times 10^7 \text{ torr}} = 8.99659 \times 10^{-6}$

- $x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_H(O_2)} = \frac{157.1079 \text{ torr}}{3.30 \times 10^7 \text{ torr}} = 4.76085 \times 10^{-6}$

- Proporzioni relative:

- per N_2 : $\frac{x_{N_2}}{x_{N_2} + x_{O_2}} = 0.654$

- per O_2 : $\frac{x_{O_2}}{x_{N_2} + x_{O_2}} = 0.346$

Miscela binarie semplici

Sistemi a composizione variabile

esempio

- Calcolare la solubilità di O_2 in H_2O (espressa in mol di O_2 per 1L di H_2O) a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e alla $p_{O_2} = 160\text{ torr}$ (la pressione parziale di O_2 nell'atmosfera a livello del mare)
- $x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} \simeq \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}}$
- In 1.00L di H_2O $n_{H_2O} = \frac{1.0 \times 10^3 \text{ g}}{18.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \simeq 55.5 \text{ mol}$
- $n_{O_2} = x_{O_2} \times n_{H_2O} = \frac{160 \text{ torr}}{3.3 \times 10^7 \text{ torr}} \times 55.5 \text{ mol} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$

- 1 Miscele semplici
- 2 Quantità parziali molari**
- 3 Potenziale chimico
- 4 Termodinamica delle soluzioni
- 5 Proprietà colligative

Quantità parziali molari

Sistemi a composizione variabile

variabili termodinamiche estensive

- Data $X = X(p, T, n_1, n_2, \dots)$ variabile termodinamica **estensiva**, funzione delle variabili di composizione n_1, n_2, \dots , definiamo **quantità parziale molare**, X_i :

- $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$

- $X = V, U, H, G, A, S, \dots$

- A p e T **costanti** (stabilità termica e meccanica)

- $$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}}_{X_i} dn_i$$

- dX differenziale esatto

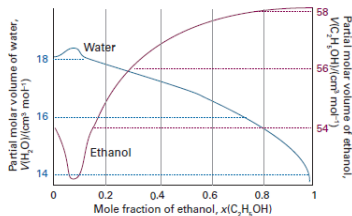
- a T e p costanti: $dX = \sum_{i=1}^N X_i dn_i$

Quantità parziali molari

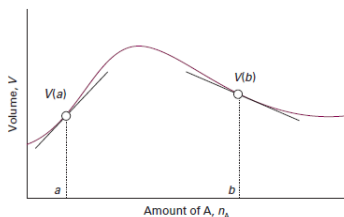
Sistemi a composizione variabile

volume parziale molare, V_i

- Miscela di N componenti: $dV = \sum_{i=1}^N V_i dn_i$ (T, p costanti)
 - V : volume della soluzione
 - $V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$: **volume parziale molare** del componente i
 - V_i può essere $><= 0$
 - per una sostanza pura, $V_i = V_i^*$ (V_m , **volume molare**)



miscela H₂O/etanolo



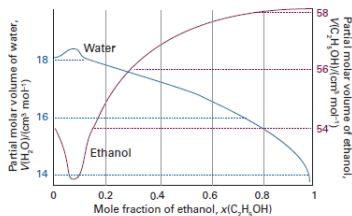
significato geometrico di V_i

Quantità parziali molari

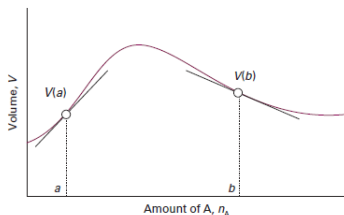
Sistemi a composizione variabile

volume parziale molare, V_i

- Interpretazione **geometrica**: pendenza della curva V vs n_i per ammontare **costante** degli altri componenti (T e p fissate)
- Interpretazione **fisica**: variazione di V per aggiunta di 1 mole del componente i ad un sistema di massa tale che l'aggiunta non varia la sua **composizione relativa**
 - $V_i = V_i(T, p, n_1, n_2, \dots)$



miscela H_2O /etanolo



significato geometrico di V_i

Quantità parziali molari

Teorema di Eulero e funzioni omogenee

- Una funzione $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ è detta **omogenea di grado α** se per la scalatura $x_i \rightarrow \lambda x_i$, $\lambda \in \mathbb{R}$, delle sue variabili indipendenti, $f \rightarrow \lambda^\alpha f$ ovvero:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^\alpha f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

- Tutte** le funzioni di stato termodinamiche sono **funzioni omogenee di grado $\alpha = 1$** rispetto alle variabili **estensive** (o di composizione, n_1, n_2, \dots, n_N)

teorema di Eulero

- Se $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ è una funzione omogenea di grado $\alpha = 1$ allora:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}}$$

Quantità parziali molari

Teorema di Eulero e funzioni omogenee

dimostrazione

- Si calcoli la derivata **totale** $\frac{df}{d\lambda}$
- $\frac{df}{d\lambda} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \right) \frac{d(\lambda x_i)}{d\lambda} = \alpha \lambda^{\alpha-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n)$
- Per $\alpha = 1$ e ponendo $\lambda = 1$ si ottiene:

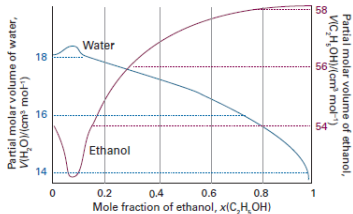
$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}$$

- Per funzioni termodinamiche di stato, le variabili estensive sono n_1, n_2, \dots, n_N
- $X = \sum_{i=1}^N X_i n_i$ ($X=U, V, H, A, G, S \dots$)

Quantità parziali molari

Equazione di Gibbs-Duhem

- A T e p fissate: $X = \sum_{i=1}^N X_i n_i$
- Differenziando: $dX = \sum_{i=1}^N X_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i dX_i$
- $dX = \sum_{i=1}^N X_i dn_i$ (T e p costanti)
- Equazione di **Gibbs-Duhem**: $\sum_{i=1}^N n_i dX_i = 0$ (o $\sum_{i=1}^N x_i dX_i = 0$)
- Per N componenti, solo $N - 1$ X_i possono variare **indipendentemente**
- Miscela binaria: $dX_A = -\frac{n_B}{n_A} dX_B = -\frac{x_B}{x_A} dX_B$

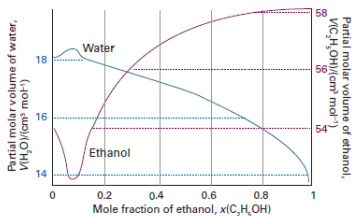


miscela H₂O/etanolo

Quantità parziali molari

Volumi parziali molari

- A **costanti** T e p : $V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_N V_N = \sum_{i=1}^N n_i V_i$
- Equazione di **Gibbs-Duhem**: $\sum_{i=1}^N n_i dV_i = 0$
- Miscela binaria:
 - $V = n_A V_A + n_B V_B$
 - $dV_A = -\frac{n_B}{n_A} dV_B = -\frac{x_B}{x_A} dV_B$
 - $\int dV_A = \int \frac{x_B}{x_B - 1} dV_B + C$



miscela H₂O/etanolo

Quantità parziali molari

Esempio

- Il volume totale di una soluzione di etanolo contenente 1kg di H_2O alla T di $25\text{ }^\circ\text{C}$ può essere descritto tramite l'espressione polinomiale $V = 1002.93 + 54.666m - 0.36394m^2 + 0.028256m^3$, dove m è la molalità di etanolo. Determinare il volume parziale molare di H_2O ed etanolo in una soluzione preparata mescolando 1.0kg di H_2O e 0.5 kg di etanolo
- $n_{H_2O} = 55.51\text{ mol}$; $n_{EtOH} = \frac{500g}{46.069\frac{g}{mol}} = 10.85\text{ mol} = m_{EtOH}$
- $V_{EtOH} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{EtOH}}\right)_{p,T,n_{H_2O}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m_{EtOH}}\right)_{p,T,n_{H_2O}} = 54.666 - 2 \times 0.36394m_{EtOH} + 3 \times 0.028256m_{EtOH}^2$
- A $m_{EtOH} = 10.85\frac{mol}{kg}$, $V = 1589\text{ mL}$, $V_{EtOH} = 56.75\frac{mL}{mol}$
- $V = n_{H_2O}V_{H_2O} + n_{EtOH}V_{EtOH} \implies V_{H_2O} = \frac{V - n_{EtOH}V_{EtOH}}{n_{H_2O}} = 17.53\frac{mL}{mol}$

Quantità parziali molari

Relazioni termodinamiche

- Le relazioni $G = H - TS$ e $H = U + pV$ si applicano anche alle quantità parziali molari:
 - $G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = H_i - TS_i$
 - $H_i = U_i + pV_i$
- Per un sistema a composizione costante: $dG = Vdp - SdT$
 - $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots}$
 - $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots}$
- $V_i = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} \right]_{p, T, n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \right]_{T, n_1, n_2, \dots} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots}$
- $S_i = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots}$

Quantità parziali molari

Relazioni termodinamiche

- A composizione costante:

$$dG_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp = -S_i dT + V_i dp$$

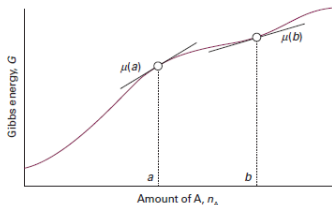
- $G_i = G_i(p, T, n_1, n_2, \dots)$
- $dG_i = dU_i + p dV_i + V_i dp - T dS_i - S_i dT$
 - $G_i = U_i + pV_i - TS_i$
- $dU_i = T dS_i - p dV_i$
- **tutte** le relazioni ricavate per un sistema chiuso, sono valide anche per le quantità parziali molari

- 1 Miscela semplici
- 2 Quantità parziali molari
- 3 Potenziale chimico**
- 4 Termodinamica delle soluzioni
- 5 Proprietà colligative

Il potenziale chimico

Energia libera di Gibbs parziale molare

- Data $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots)$, $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$
 - μ_i : **potenziale chimico** del componente i -esimo
- $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$
- $G = \sum_i n_i \mu_i$ (p, T costanti)
- Equazione di Gibbs-Duhem: $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ (p, T costanti)



significato geometrico di μ_i

Il potenziale chimico

Energia libera di Gibbs parziale molare

- $U = U(S, V, n_1, \dots) \implies dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$
- $G = U + pV - TS \implies dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$
- $dG = Vdp - SdT + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} dn_i$

- In generale:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} \end{aligned}$$

- solo per G μ_i è una grandezza parziale molare

Il potenziale chimico

Principio del potenziale chimico uniforme

- N componenti distribuiti tra più fasi $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ in contatto (sistema chiuso a T e p costanti):
 - trascurando il contributo delle interfasi: $G = G^\alpha + G^\beta + G^\gamma \dots$
 - $dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\gamma + \dots$
 - $dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\gamma dn_i^\gamma \dots$
- Per il trasferimento di dn moli del componente i da α a β :

$$\begin{cases} dn_{j \neq i}^\delta = 0 & \forall \delta = \alpha, \beta, \gamma, \dots \\ dn_i^\delta = 0 & \delta \neq \alpha, \beta \\ dn_i^\beta = -dn_i^\alpha = dn \end{cases} \implies dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn$$

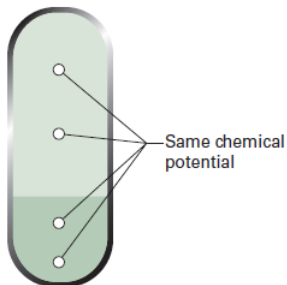
- Processo **spontaneo**: $dG < 0 \implies \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$
- **All'equilibrio**: $dG = 0 \implies \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$
- Trasferimento di materia continua fino a che $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

Il potenziale chimico

Principio del potenziale chimico uniforme

condizione di equilibrio per il trasferimento di materia tra fasi

- Il potenziale chimico μ_i di ogni componente è lo stesso in ogni fase a T e p costanti



principio del potenziale chimico uniforme

- 1 Miscela semplici
- 2 Quantità parziali molari
- 3 Potenziale chimico
- 4 Termodinamica delle soluzioni**
- 5 Proprietà colligative

Termodinamica delle soluzioni

Legge di Raoult rivisitata

liquido puro in equilibrio con il suo vapore

- $\mu_i^*(p_i^*, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(v)$
- $\mu_i^*(p_i^*, T)(l) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i^*}{p^0} \right)$
 - comportamento **ideale** del vapore
 - p^* : pressione di vapore alla data T
 - $\mu_i^0(T)$: stato standard del gas (puro a $p^0 = 1.000 \text{ bar}$)

Potenziale chimico di un componente della soluzione

- $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i(p_i, T)(v)$
- $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right)$
- $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(l) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right)$

Termodinamica delle soluzioni

Potenziale chimico di un componente della soluzione

- comportamento **non ideale**: $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(l) + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^*} \right)$
 - f_i : fugacità del vapore
 - si assume solitamente comportamento ideale ($f_i = p_i$).
- $\mu_i(p, T)(l) - \mu_i^*(p_i^*, T)(l)$: **differenza** di μ per il componente i tra la soluzione e il componente puro.

attività di un componente la soluzione

- Soluzioni **ideali**: $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(l) + RT \ln x_i$
 - Legge di Raoult: $\frac{p_i}{p_i^*} = x_i$
- Soluzioni **reali**: $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(l) + RT \ln a_i$
 - a_i : **attività** del componente i
 - $a_i = \frac{p_i}{p_i^*}$
 - Soluzioni ideali quando $a_i = x_i$ per tutte le composizioni

Termodinamica delle soluzioni

Abbassamento della pressione di vapore del solvente

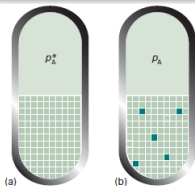
soluto non volatile

- In una soluzione ideale di A e B (B soluto non volatile):

- $1 - \frac{p_A}{p_A^*} = 1 - x_A \implies \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_2$
- esempio di **proprietà colligativa**

- Si può determinare la massa molare del soluto, M_B :

- $\frac{\Delta P}{p_A^*} = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} \sim \frac{W_B}{M_B} \frac{M_A}{W_A}$
- assumendo $n_B \ll n_A$ (soluzione diluita)



(a) componente puro; (b) componente in soluzione

Termodinamica delle soluzioni

Funzioni termodinamiche di mescolamento

formazione di una soluzione dai componenti puri a T e p costanti

- Soluzione formata da N componenti ($i = 1, 2, \dots, N$)
- $X = \sum_{i=1}^N n_i X_i$
 - X : funzione termodinamica estensiva della soluzione
 - $X = V, S, A, H, G, \dots$
 - X_i : quantità parziale molare del componente i
- $\Delta_{mix} X = X - \sum_{i=1}^N n_i X_i^* = \sum_{i=1}^N n_i (X_i - X_i^*)$
 - X_i^* : funzione termodinamica estensiva dei componenti puri (separati)

Termodinamica delle soluzioni

Funzioni termodinamiche di mescolamento

Volume di mescolamento

- $V_i - V_i^* = \left[\frac{\partial(\mu_i - \mu_i^*)}{\partial p} \right]_{T, n_i}$
 - $V_i^* = \left(\frac{\partial G_i^*}{\partial p} \right)_T$
 - $V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j}$
- $\Delta_{mix} V = RT \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial \ln(a_i)}{\partial p} \right)_{T, n_j}$
 - $\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p_i^*, T) + RT \ln(a_i)$
- Soluzioni ideali: $\Delta_{mix} V^{id} = 0$ (anche gas perfetti)
 - $a_i = x_i$
 - $V_i = V_i^*$

Termodinamica delle soluzioni

Funzioni termodinamiche di mescolamento

Entalpia di mescolamento

- $$H_i - H_i^* = \left[\frac{\partial(\frac{\mu_i - \mu_i^*}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} \right]_{p, n_i}$$
- $$H_i^* = \left[\frac{\partial(\frac{\mu_i^*}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} \right]_p$$
- $$H_i = \left[\frac{\partial(\frac{\mu_i}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} \right]_{p, n_j}$$
- $$\Delta_{mix}H = R \sum_{i=1}^N n_i \left[\frac{\partial \ln(a_i)}{\partial(\frac{1}{T})} \right]_{p, n_j}$$
 - $$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p_i^*, T) + RT \ln(a_i)$$
- Soluzioni ideali: $\Delta_{mix}H^{id} = 0$ (anche gas perfetti)
 - $a_i = x_i$
 - $H_i = H_i^*$

Termodinamica delle soluzioni

Funzioni termodinamiche di mescolamento

Entropia di mescolamento

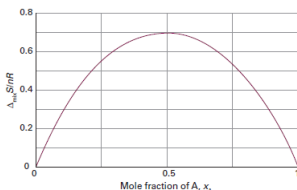
- $S_i - S_i^* = - \left[\frac{\partial(\mu_i - \mu_i^*)}{\partial T} \right]_{p, n_j}$
 - $S_i^* = - \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_p$
 - $S_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_j}$
- $\Delta_{mix} S = -R \sum_{i=1}^N n_i \left[\ln(a_i) + T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} \right]$
 - $\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p_i^*, T) + RT \ln(a_i)$
- Soluzioni ideali: $\Delta_{mix} S^{id} = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln(x_i)$ (anche gas perfetti)
 - $a_i = x_i$

Termodinamica delle soluzioni

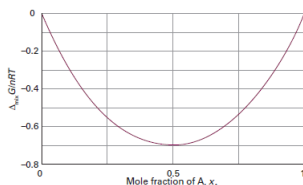
Funzioni termodinamiche di mescolamento

Energia libera di mescolamento

- $G_i - G_i^* = \mu_i - \mu_i^* = RT \ln(a_i)$
- $\Delta_{mix}G = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln(a_i)$ ($\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T \Delta_{mix}S$)
- Soluzioni ideali: $\Delta_{mix}G^{id} = -T \Delta_{mix}S^{id} = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln(x_i) < 0$
 - la tendenza la mescolamento è di natura **esclusivamente entropica**
 - valida anche per gas perfetti



$\Delta_{mix}S^{id}$ per un sistema binario



$\Delta_{mix}G^{id}$ per un sistema binario

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione I (del solvente o razionale)

- $a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$, $a_A = x_A$ per soluzioni **ideali**
- $a_A = \gamma_A x_A$ ($\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1$)
 - γ_A : **coefficiente di attività**
 - $\gamma_A > 1$ deviazioni **positive**
 - $\gamma_A < 1$ deviazioni **negative**
- $\mu_A(p, T) = \underbrace{\mu_A^*(p^*, T) + RT \ln(x_A)}_{\text{contributo ideale}} + RT \ln \gamma_A$
- **Stato standard** del solvente: solvente puro in equilibrio con il suo vapore alla T di interesse
 - per liquidi $\mu_A^*(p^*, T) \sim \mu_A^*(p^0, T) = \Delta_f G_m^0(A)$ tabulati

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione I (del solvente o razionale)

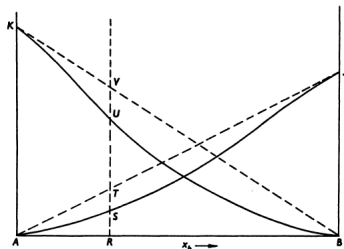


Fig. 38. Activity coefficients on Convention I.

- $p_A = \overline{RU}$, $p_B = \overline{RS}$
- $a_A = \gamma_A x_A = \frac{p_A}{p_A^*} \rightarrow \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{p_A}{x_A p_A^*} = \frac{\overline{RU}}{\overline{RV}}$
- $a_B = \gamma_B x_B = \frac{p_B}{p_B^*} \rightarrow \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{x_B p_B^*} = \frac{\overline{RS}}{\overline{RT}}$

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione II (del soluto o pratica)

- Soluzioni diluite ideali:

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^*(p_B^*, T) + RT \ln \left(\frac{x_B K_B}{p_B^*} \right) = \mu_B^\# + RT \ln(x_B)$$

- $p_B = K_B x_B$ (legge di Henry)
- $\mu_B^\# = \mu_B^*(p_B^*, T) + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*} \right)$

- **Stato standard** del soluto: **ipotetico** stato del soluto puro in equilibrio con il suo vapore alla pressione K_B e alla T di interesse

- Soluzioni diluite reali:

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^\# + RT \ln(a_B) = \underbrace{\mu_B^\# + RT \ln(x_B)}_{\text{contributo ideale}} + RT \ln \gamma_B$$

- $a_B = \gamma_B x_B = \frac{p_B}{K_B}$: **attività** del soluto ($\lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$)

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione II (del soluto o pratica)

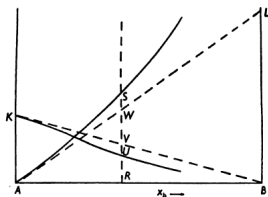


Fig. 39. Activity coefficients on Convention II.

- $p_A = \overline{RU}$, $p_B = \overline{RS}$
- $a_A = \gamma_A x_A = \frac{p_A}{p_A^*} \rightarrow \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{p_A}{x_A p_A^*} = \frac{\overline{RU}}{\overline{RV}}$
- $a_B = \gamma_B x_B = \frac{p_B}{K_B} \rightarrow \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{x_B K_B} = \frac{\overline{RS}}{\overline{RW}}$

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione II (del soluto o pratica)

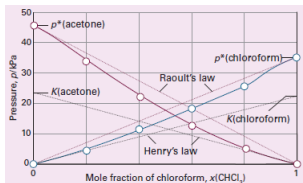
- Soluzioni diluite: $x_B = \frac{n_B}{n_A+n_B} \sim \frac{n_B}{n_A} = M_A m_B$
 - M_A : massa molare del solvente (in kg/mol)
 - m_B : **molalità** del soluto
- $\mu_B(p, T) = \mu_B^\circ + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right) + RT \ln(\gamma_B)$
 - $\mu_B^\circ = \mu_B^\# + RT \ln\left(\frac{M_A}{M^0}\right)$
 - m° : concentrazione 1m
 - $M^0 = 1.00$ kg/mol
- **Stato standard** del soluto: **ipotetico** stato del soluto con $m_B = 1$ in equilibrio con il suo vapore alla pressione data dalla legge di Henry
 - $a_B = \gamma_B \left(\frac{m_B}{m^\circ}\right)$
 - $\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

esempio

- Calcolare l'attività ed il coefficiente di attività del cloroformio (C) in acetone (A), considerandolo sia come solvente che come soluto ($K_H = 165$ torr)



x_C	0	0.20	0.40	0.670	0.80	1.00
p_C (torr)	0	35	82	142	219	293
p_A (torr)	347	270	185	102	37	0

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

convenzione I (C come solvente)

x_C	0	0.20	0.40	0.670	0.80	1.00
a_C	0	0.12	0.28	0.49	0.75	1.00
γ_C	-	0.60	0.70	0.82	0.94	1.00

• $x_C=0.80$:

• $a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{219\text{torr}}{293\text{torr}} = 0.75$

• $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0.75}{0.80} = 0.94$

• $x_C=0.20$:

• $a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{35\text{torr}}{293\text{torr}} = 0.12$

• $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0.12}{0.20} = 0.60$

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

convenzione II (C come soluto)

x_C	0	0.20	0.40	0.670	0.80	1.00
a_C	0	0.21	0.50	0.86	1.33	1.78
γ_C	1	1.05	1.25	1.43	1.66	1.78

• $x_C=0.80$:

• $a_C = \frac{p_C}{K_H} = \frac{219\text{torr}}{165\text{torr}} = 1.33$

• $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{1.33}{0.80} = 1.66$

• $x_C=0.20$:

• $a_C = \frac{p_C}{K_H} = \frac{35\text{torr}}{165\text{torr}} = 0.21$

• $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0.21}{0.20} = 1.05$

Termodinamica delle soluzioni

Soluzioni reali

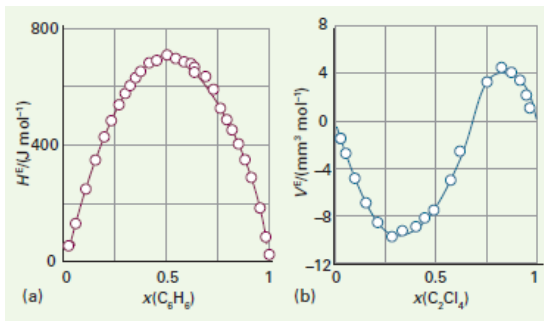
funzioni termodinamiche di eccesso, X^E

- $X^E = \Delta_{mix}X - \Delta_{mix}X^{id}$
- $V^E = \Delta_{mix}V = n_t RT \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, n_j}$
- $H^E = \Delta_{mix}H = n_t R \sum_{i=1}^N x_i \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{p, n_j}$
- $S^E = -n_t R \sum_{i=1}^N x_i \left[\ln(\gamma_i) + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} \right]$
- $G^E = \Delta_{mix}G - \Delta_{mix}G^{id} = n_t RT \sum_{i=1}^N x_i \ln(\gamma_i)$

Termodinamica delle soluzioni

Soluzioni reali

funzioni termodinamiche di eccesso, X^E



sistema benzene/cyclohexane (sx) e tetrachloroethene/cyclopentane (dx)

Termodinamica delle soluzioni

Soluzioni reali

soluzioni binarie regolari

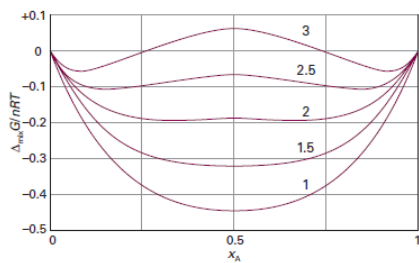
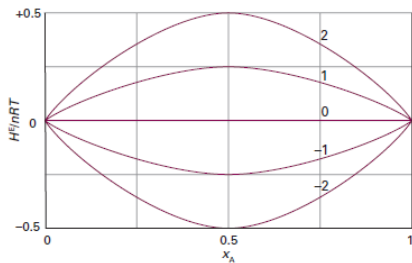
- Per queste soluzioni, $H^E = \xi x_A x_B nRT$, $S^E = 0$
- **Equazioni di Margules:**
 - $\ln \gamma_A = \xi x_B^2 \implies \gamma_A = e^{\xi(1-x_A)^2}$
 - $p_A = \gamma_A x_A p_A^* = x_A p_A^* e^{\xi(1-x_A)^2}$
 - $\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{p_A}{x_A} = p_A^* e^{\xi}$ (legge di Henry, $K_A = p_A^* e^{\xi}$)
 - $\ln \gamma_B = \xi x_A^2 \implies \gamma_B = e^{\xi(1-x_B)^2}$
 - $p_B = \gamma_B x_B p_B^* = x_B p_B^* e^{\xi(1-x_B)^2}$
- ξ esprime le deviazioni dalla idealità:
 - $\xi = 0$: soluzione ideale
 - $\xi > 0$: deviazione **positiva** dalla legge di Raoult
 - $\xi < 0$: deviazione **negativa** dalla legge di Raoult

Termodinamica delle soluzioni

Soluzioni reali

soluzioni binarie regolari

- $\Delta_{mix}G = nRT [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B) + \xi x_A x_B]$
- Miscibilità parziale per $\xi = 3$

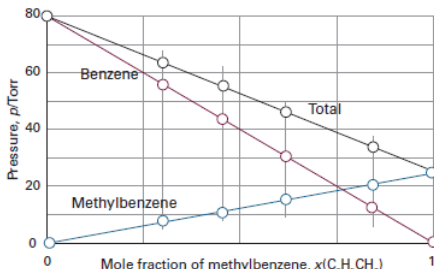


Termodinamica delle soluzioni

Applicazioni della equazione di Gibbs-Duhem: $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$

comportamento ideale del componente A

- $\mu_A(p, T, x_A) = \mu_A^*(p, T) + RT \ln(x_A)$
- $d\mu_B = -\frac{x_A}{x_B} d\mu_A = RT d \ln(x_B)$
- $\int d\mu_B = RT \int d \ln(x_B) + C$ (T costante)
- $\mu_B = RT \ln(x_B) + C$, $C = \mu_B(x_B = 1) = \mu_B^*$
- Anche il componente B si comporta idealmente

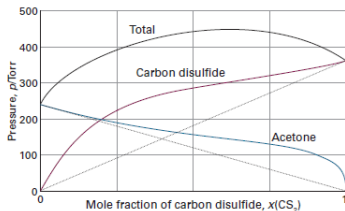


Termodinamica delle soluzioni

Applicazioni della equazione di Gibbs-Duhem: $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$

deviazione positiva/negativa del componente A

- $\mu_A(p, T, x_A) = \mu_A^*(p, T) + RT \ln(x_A) + RT \ln(\gamma_A)$
- $d \ln(\gamma_B) = -\frac{1-x_B}{x_B} d \ln(\gamma_A)$
- Anche il componente B presenta lo **stesso tipo** di deviazione
 - positiva o negativa



Termodinamica delle soluzioni

Dipendenza di a e γ da T e p

dipendenza da p

- $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p}\right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots}$
- $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \frac{V_i - V_i^*}{RT}$
 - scarsa dipendenza da p

dipendenza da T

- $\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p, n_1, n_2, \dots} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^*}{T}\right)}{\partial T}\right]_p + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots}$
- $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} = \frac{H_i^* - H_i}{RT^2}$
 - dipendenza da T non trascurabile (per $\Delta T \sim 100^\circ\text{C}$)
 - dati entalpici di difficile accesso

- 1 Miscele semplici
- 2 Quantità parziali molari
- 3 Potenziale chimico
- 4 Termodinamica delle soluzioni
- 5 Proprietà colligative**

Proprietà colligative

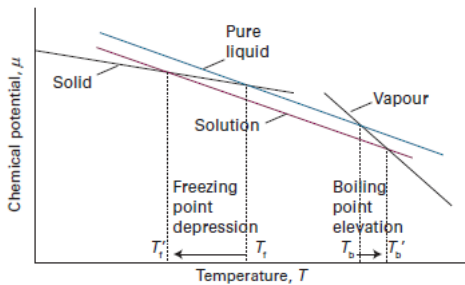
Soluzioni diluite di non elettroliti

Definizione ed approssimazioni usate

- **Proprietà colligative:** proprietà delle soluzioni diluite che **non dipendono** dalla natura del soluto ma solo dal **numero di particelle**:
 - abbassamento del punto di congelamento della soluzione
 - innalzamento del punto di ebollizione della soluzione
 - pressione osmotica
- Dovute all'abbassamento della pressione di vapore della soluzione a causa della presenza del soluto
- Approssimazioni:
 - soluto (B) non volatile (e non elettrolita)
 - solvente (A) e soluto (B) non formano una soluzione solida
 - si assume $a_A = x_A$ (soluzioni molto diluite in B)

Proprietà colligative

Abbassamento della pressione di vapore del solvente

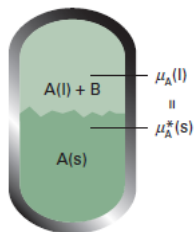


soluto B non volatile

- $\frac{\Delta P}{p_A^*} = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B > 0$
- $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(1 - x_B) < \mu_A^*$
- Dato x_B , $\Delta T_f = T_f^* - T_f > \Delta T_b = T_b - T_b^*$

Proprietà colligative

Abbassamento crioscopico



$$\Delta T_f = K_f m_B$$

- $\mu_A(T, p, x_A)(l) = \mu_A^*(T, p_A^*)(l) + RT \ln(x_A) = \mu_A^*(T)(s)$
- $\ln(x_A) = -\frac{\Delta_{fus}G_m(A)}{RT}$
- $\frac{d \ln x_A}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_{fus}G_m}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_{fus}H_m}{RT^2}$

Proprietà colligative

Abbassamento crioscopico

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

- $\int_{x_A=1}^{x_A} d \ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R} \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$ (assunto $\Delta_{fus} H_m$ T indipendente)
- $\ln(x_A) = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$
- $\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{fus} H_m}{R} \left(\frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} \right)$
- $x_B = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R T_f^{*2}} \Delta T_f$
 - Se $x_B \ll 1 \implies \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{1}{2}x_B^2 - \frac{1}{3}x_B^3 + \dots \sim -x_B$
 - $T_f T_f^* \sim T_f^{*2}$
- $\Delta T_f = \frac{M_A R T_f^{*2}}{\Delta_{fus} H_m} m_B = K_f m_B$
 - $x_B \sim m_B M_A$ (M_A in kg/mol)
 - K_f dipende dalla natura del solvente

Proprietà colligative

Abbassamento crioscopico

- Si può risalire alla massa molare del soluto: $M_B = \frac{K_f}{\Delta T_f} \left(\frac{W_B}{W_A} \right)$

esempio

- Calcolare il valore di K_f per il solvente 1,4-diclorobenzene dai seguenti dati: $M_A=147.04$ g/mol, $T_f^*=326.28$ K, $\Delta_{fus}H_m=17.88$ kJ/mol.

$$\bullet K_f = \frac{147.01 \times 10^3 \text{ kg/mol} \times 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \times (326.28 \text{ K})^2}{17.88 \times 10^3 \text{ J/mol}} = 7.2778 \text{ K kg mol}^{-1}$$

esempio

- Una soluzione contiene 1.50g di un soluto in 30.0 g di benzene e il T_f della soluzione è pari a 3.74 °C. Il punto di fusione del benzene puro è $T_f^*=5.48$ °C. Calcolare la massa molare del soluto.

$$\bullet M_B = \frac{4.90 \text{ K kg mol}^{-1}}{(5.48 - 3.74) \text{ K}} \left(\frac{1.50 \text{ g}}{30.0 \text{ g}} \right) = 140.81 \text{ g/mol.}$$

Proprietà colligative

Abbassamento crioscopico

esempio

- L'aggiunta di 100 g di un composto a 750 g di CCl_4 abbassa il punto di congelamento del solvente di 10.5 K. Calcolare la massa molare del soluto ($K_f = 30 \frac{\text{Kkg}}{\text{mol}}$ per CCl_4).

$$\bullet M_B = \frac{30 \text{Kkgmol}^{-1}}{10.5 \text{K}} \left(\frac{100 \text{g}}{750 \text{g}} \right) = 381 \text{ g/mol.}$$

esempio

- Calcolare la T alla quale si ha formazione di ghiaccio in una miscela anticongelante contenente il 10% in peso di glicole etilenico ($M_B=62\text{g/mol}$), sapendo che per l'acqua, $K_f=1.86 \frac{\text{K}}{\text{molkg}}$.

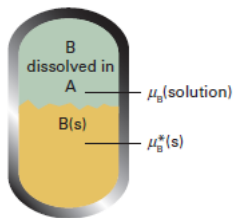
$$\bullet m_B = \frac{\frac{100 \text{g}}{62 \text{g/mol}}}{0.90 \text{kg}} = 1.79 \text{ m}$$

$$\bullet \Delta T_f = K_f m_B = 1.86 \frac{\text{K}}{\text{molkg}} \times 1.79 \text{ m} = 3.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\bullet T_f = -3.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

Proprietà colligative

Soluzioni diluite di non elettroliti



equazione della solubilità ideale

- Soluto B che si scioglie in A (soluzione ideale, $\Delta_{mix}H = 0$)
- $\mu_B(T, p, x_B)(l) = \mu_B^*(T, p_B^*)(l) + RT \ln(x_B) = \mu_B^*(T, p)(s)$
- $\ln(x_B) = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T} \right)$
 - la solubilità di B in A dipende solo dalle proprietà di B
 - x_B aumenta all'aumentare di T e di T_f^* di B
 - si osservano (spesso) deviazioni (e.g. formazione di legami idrogeno)

Proprietà colligative

Equazione della solubilità ideale

esempio

- Calcolare la solubilità ideale del phenanthrene a $T=298.1$ K in un solvente con cui forma una soluzione ideale. Per il phenanthrene $\Delta_{fus}H_m=18.64$ kJ/mol alla $T_f^*=369.4$ K.

$$\bullet \ln(x_B) = \frac{18.64 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \times \left(\frac{1}{369.4 \text{ K}} - \frac{1}{298.1 \text{ K}} \right) = -1.45168 \implies x_B = 0.2342$$

esempio

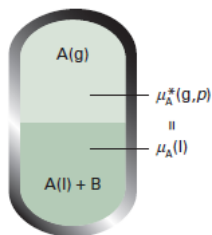
- Calcolare la solubilità ideale del naftalene a $T=20^\circ$ C in un solvente con cui forma una soluzione ideale. Per il naftalene $\Delta_{fus}H_m=4614$ cal/mol alla $T_f^*=80^\circ$ C.

$$\bullet \ln(x_B) = \frac{4614 \times 4.184 \text{ J/mol}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \times \left(\frac{1}{353.1 \text{ K}} - \frac{1}{293.1 \text{ K}} \right) = -1.347 \implies x_B = 0.259$$

(exp: 0.256)

Proprietà colligative

Innalzamento ebullioscopico



$$\Delta T_b = K_b m_B$$

- $\mu_A(T, p, x_A)(l) = \mu_A^*(T, p_A^*)(l) + RT \ln(x_A) = \mu_A^*(T, p)(v)$
- $\ln(x_A) = \frac{\Delta_{vap}G_m(A)}{RT}$
- $\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_{vap}G_m}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$

Proprietà colligative

Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

- $\int_{x_A=1}^{x_A} d \ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \int_{T_b^*}^{T_b} \frac{dT}{T^2}$ (assunto $\Delta_{\text{vap}} H_m$ T indipendente)
- $\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$
- $\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{T_b - T_b^*}{T_b T_b^*} \right)$
- $x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R T_b^{*2}} \Delta T_b$
 - Se $x_B \ll 1 \implies \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{1}{2}x_B^2 - \frac{1}{3}x_B^3 + \dots \sim -x_B$
 - $T_b T_b^* \sim T_b^{*2}$
- $\Delta T_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H_m} m_B = K_b m_B$
 - $x_B \sim m_B M_A$ (M_A in kg/mol)
 - K_b dipende dalla natura del solvente

Proprietà colligative

Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

- K_b aumenta all'aumentare di M_A
- Dalla misura di ΔT_b si può risalire alla massa molare del soluto:
 - $M_B = \frac{K_b}{\Delta T_b} \left(\frac{W_B}{W_A} \right)$
- K_b dipende dalla p , pressione totale
 - si usa l' equazione di Clausius-Clapeyron

Table 5B.1* Freezing-point (K_f) and boiling-point (K_b) constants

	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b/(\text{K kg mol}^{-1})$
Benzene	5.12	2.53
Camphor	40	
Phenol	7.27	3.04
Water	1.86	0.51

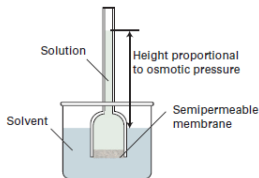
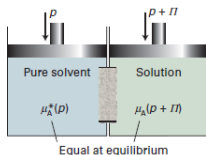
* More values are given in the *Resource section*.

Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

origine del fenomeno

- Membrana **semipermeabile**: permeabile al solvente, non al soluto
- $\mu_A(p_t, T, x_A) < \mu_A^*(p_t, T)$: flusso netto di A verso la soluzione
- il flusso si arresta quando $\mu_A(p_t + \Pi, T, x_A) = \mu_A^*(p_t, T)$
- Π : **pressione osmotica** della soluzione
 - pressione idrostatica: $\Pi = \rho gh$



Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

$$\Pi = cRT$$

- $\mu_A(p_t + \Pi, T, x_A) = \mu_A^*(p_t, T)$
 - soluzione ideale: $\mu_A(p_t + \Pi, T, x_A) = \mu_A^*(p_t + \Pi, T) + RT \ln x_A$
 - $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_T = V_A^*$
 - $\mu_A(p_t + \Pi, T) = \mu_A(p_t, T) + \int_{p_t}^{p_t + \Pi} V_A^* dp = V_A^* \Pi$
- $V_A^* \Pi - \frac{n_B RT}{n_A} = 0$
- $\Pi = \frac{n_B}{n_A V_A^*} RT \sim c_B RT$ (Eq. di van't Hoff)
 - $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \sim -x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \sim \frac{n_B}{n_A}$
 - $V_t \sim n_A V_A^*$ (soluzione diluita)
 - c_B : conc. molare di B
- Dalla misura di Π si può risalire alla massa molare del soluto

Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

esempio

- In uno studio della pressione osmotica dell'emoglobina a $T=276.15\text{K}$, la pressione osmotica fu trovata essere uguale a quella di una colonna di acqua di altezza pari a $h=3.51\text{cm}$. La concentrazione è pari a $1\text{g}/\text{dm}^3$. Calcolare la massa molare dell'emoglobina, sapendo che la densità del mercurio relativa a quella dell'acqua è $\frac{d_{\text{Hg}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = 13.59$ e che $1\text{mmHg}=133.32\text{Pa}$.

$$\bullet \Pi = 133.32 \frac{\text{Pa}}{\text{torr}} \times \left(\frac{d_{\text{Hg}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \times h_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$133.32 \frac{\text{Pa}}{\text{torr}} \times 13.59 \times 3.51 \times 10^1 \text{mmHg} = 344.336 \text{Pa}$$

$$\bullet c_B = \frac{\Pi}{RT} = \frac{W_B}{M_B V}$$

$$\bullet M_B = \frac{W_B RT}{V \Pi} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{kg} \times 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \times 276.15 \text{K}}{344.336 \text{Pa} \times 0.100 \times 10^{-3} \text{m}^3} = 66.675 \times 10^3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

applicazione: determinazione della massa molare dei polimeri

- $\Pi = [J]RT (1 + B[J] + C[J]^2 + \dots)$
 - per soluzioni lontane dalla idealità
 - B : **coefficiente del viriale osmotico**
- Misurando Π a una serie di conc. ponderali, $C_W = \frac{W_J}{V}$ si risale alla massa molare del soluto, M_J .
- $\frac{h}{C_W} = \frac{RT}{\rho g M_J} \left(1 + B \frac{C_W}{M_J} \right)$
 - $[J] = \frac{C_W}{M_J}$
 - $\Pi = \rho g h$
 - da un grafico $\frac{h}{C_W}$ vs C_W

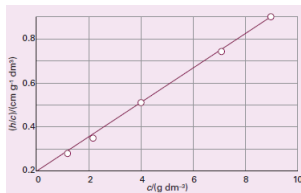
Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

applicazione: determinazione della massa molare dei polimeri

- La Π di una serie di soluzioni ($\rho = 0.980 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) di PVC è data in tabella. Calcolare il peso molecolare medio (M_B) del polimero.

c_W (g/L)	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
h (cm)	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00
$\frac{h}{c_W}$ (cm/gL ⁻¹)	0.28	0.36	0.503	0.729	0.889



- intercetta dal grafico: $\frac{RT}{\rho g M_B} = 0.21 \implies M_B = 1.2 \times 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 120 \text{ kDa}$