

# 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 ...

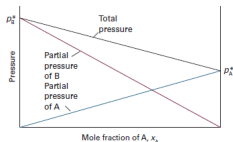
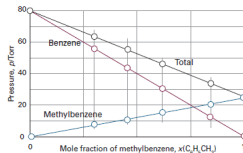


diagramma p vs composizione per una soluzione ideale



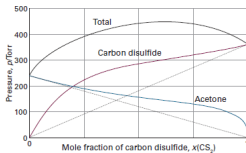
esempio

# Miscela binarie semplici

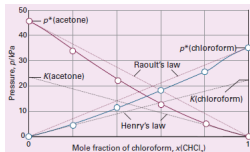
## Sistemi a composizione variabile

### 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



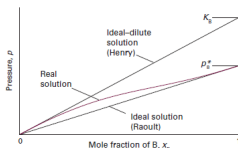
deviazione negativa

# Miscela binarie semplici

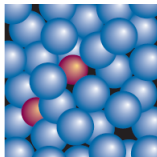
## Sistemi a composizione variabile

### 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  $x_B \rightarrow 0$ 
  - $p_B = x_B K_H$  (soluta)
  - $K_H$ : costante della legge di Henry
  - l'intorno chimico è molto differente rispetto al soluto puro



soluzioni diluite ideali



intorno chimico delle molecole di soluto

# Miscele 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  $6.51 \times 10^7$  torr e  $3.3 \times 10^7$  torr rispettivamente a  $T = 25$  °C.

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

$$p_{O_2} = 157.1079 \text{ torr}$$

- 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

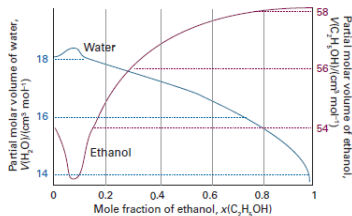
- a  $T$  e  $p$  costanti:  $dX = \sum_{i=1}^N X_i dn_i$

# Quantità parziali molari

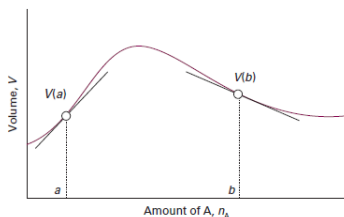
## Sistemi a composizione variabile

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  $\text{H}_2\text{O}$ /etanolo



significato geometrico di  $V_i$

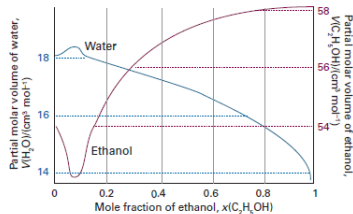
# Quantità parziali molari

## Sistemi a composizione variabile

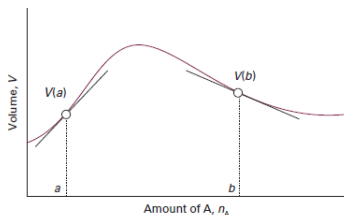
volume parziale molare,  $V_i$

- 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  $\text{H}_2\text{O}$ /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  $\alpha$**  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 estensive 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:

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

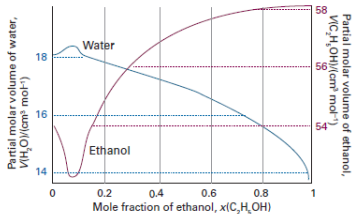
- Per funzioni termodinamiche di stato, le variabili estensive sono  $n_1, n_2, \dots, n_N$
- $X = \sum_{i=1}^N X_i n_i$  ( $X=U, V, H, A, G, S \dots$ )



# Quantità parziali molari

## Equazione di Gibbs-Duhem

- A date  $T$  e  $p$ :  $X = \sum_{i=1}^N X_i n_i$
- 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:  $dX_A = -\frac{n_B}{n_A} dX_B = -\frac{x_B}{x_A} dX_B$

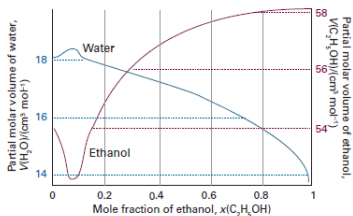


miscela H<sub>2</sub>O/etanolo

# Quantità parziali molari

## Volumi parziali molari

- A  $T$  e  $p$  **costanti**:  $V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_N V_N = \sum_{i=1}^N n_i V_i$
- 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 H<sub>2</sub>O/etanolo

# Quantità parziali molari

## Esempio

- Il volume totale di una soluzione di etanolo contenente 1kg di H<sub>2</sub>O alla  $T$  di 25 °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<sub>2</sub>O ed etanolo in una soluzione preparata mescolando 1.0kg di H<sub>2</sub>O 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:

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

- $G_i = G_i(p, T, n_1, n_2, \dots)$

- $dG_i = dU_i + p dV_i + V_i dp - T dS_i - S_i dT$

- $G_i = U_i + pV_i - TS_i$

- $dU_i = T dS_i - p dV_i$  (composizione costante)

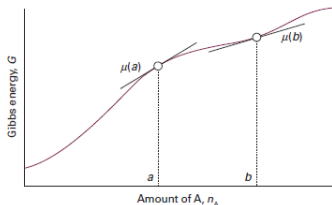
- **tutte** le relazioni che sono state ricavate per un sistema a composizione fissa espresse in termini di quantità molari si applicano ad ogni componente quando sono espresse in termini di quantità parziali molari

- 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  $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots)$ ,  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$ 
  - $\mu_i$ : **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  $\mu_i$

# 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  $G$   $\mu_i$  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  $\alpha$  a  $\beta$ :

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

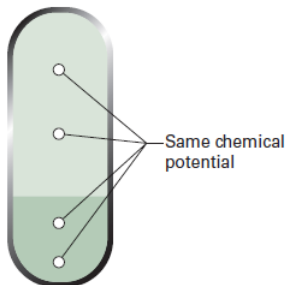
- Processo **spontaneo**:  $dG < 0 \implies \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$
- **All'equilibrio**:  $dG = 0 \implies \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$
- Trasferimento di materia continua fino a che  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

# Il potenziale chimico

## Principio del potenziale chimico uniforme

condizione di equilibrio per il trasferimento di materia tra fasi

- Il potenziale chimico  $\mu_i$  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  $\mu$  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

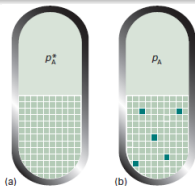
### soluto non volatile

- 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

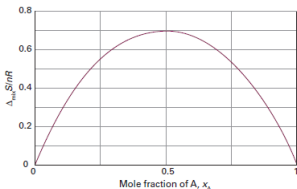
- $S_i - S_i^* = - \left[ \frac{\partial(\mu_i - \mu_i^*)}{\partial T} \right]_{p, n_j}$ 
  - $S_i^* = - \left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_p$
  - $S_i = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_j}$
- $\Delta_{mix} S = -R \sum_{i=1}^N n_i \left[ \ln(a_i) + T \left( \frac{\partial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

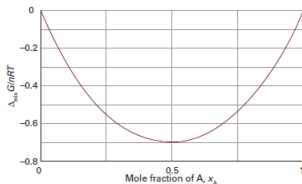
## Funzioni termodinamiche di mescolamento

### 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**
- $a_A = \gamma_A x_A$  ( $\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1$ )
  - $\gamma_A$ : **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)

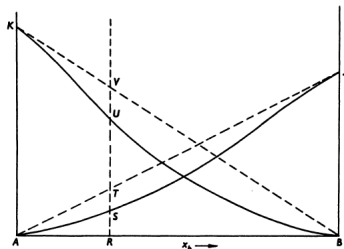


Fig. 38. Activity coefficients on Convention I.

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

# 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)

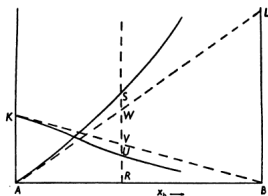


Fig. 39. Activity coefficients on Convention II.

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

# 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
- $\mu_B(p, T) = \mu_B^\circ + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right) + RT \ln(\gamma_B)$ 
  - $\mu_B^\circ = \mu_B^\# + RT \ln\left(\frac{M_A}{M^0}\right)$
  - $m^\circ$ : 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
  - $a_B = \gamma_B \left(\frac{m_B}{m^\circ}\right)$
  - $\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$

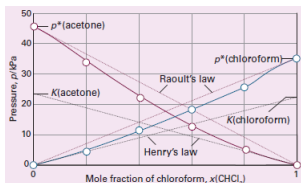


# Termodinamica delle soluzioni

## 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
$\gamma_C$	-	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
$\gamma_C$	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

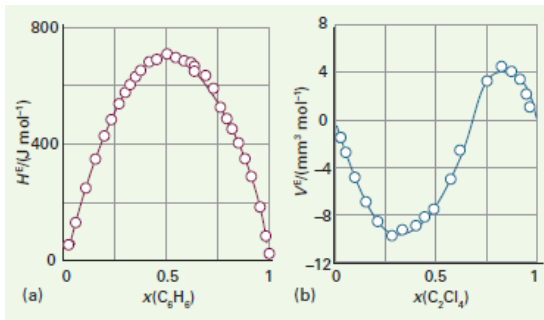
funzioni termodinamiche di eccesso,  $X^E$

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

# 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

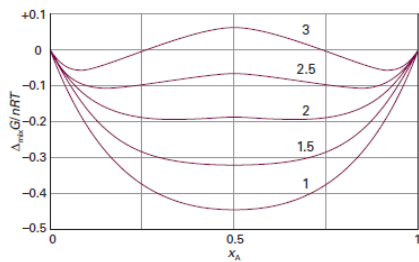
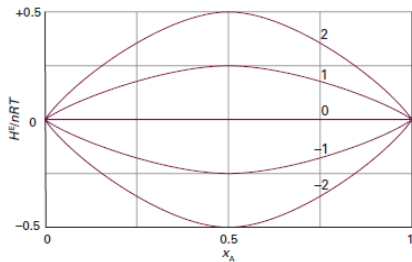
- Per queste soluzioni,  $H^E = \xi x_A x_B nRT$ ,  $S^E = 0$
- **Equazioni di Margules:**
  - $\ln \gamma_A = \xi x_B^2 \implies \gamma_A = e^{\xi(1-x_A)^2}$
  - $p_A = \gamma_A x_A p_A^* = x_A p_A^* e^{\xi(1-x_A)^2}$
  - $\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{p_A}{x_A} = p_A^* e^{\xi}$  (legge di Henry,  $K_A = p_A^* e^{\xi}$ )
  - $\ln \gamma_B = \xi x_A^2 \implies \gamma_B = e^{\xi(1-x_B)^2}$
  - $p_B = \gamma_B x_B p_B^* = x_B p_B^* e^{\xi(1-x_B)^2}$
- $\xi$  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  $\xi = 3$

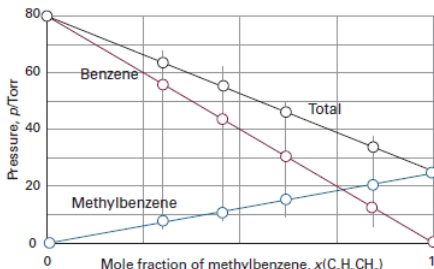


# Termodinamica delle soluzioni

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



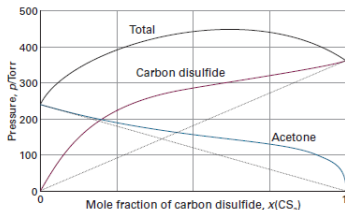


# Termodinamica delle soluzioni

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  $\gamma$  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

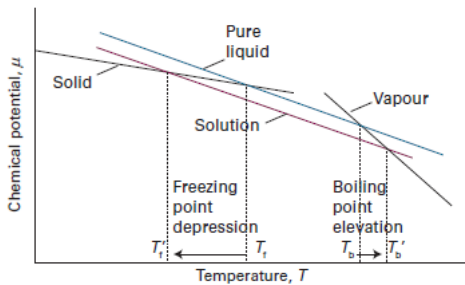
## Soluzioni diluite di non elettroliti

### 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

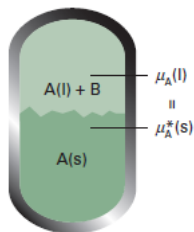


soluto B non volatile

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

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



# Proprietà colligative

## Abbassamento crioscopico

### esempio

- L'aggiunta di 100 g di un composto a 750 g di  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$ ).

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

### 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,  $K_f=1.86 \frac{\text{K}}{\text{molkg}}$ .

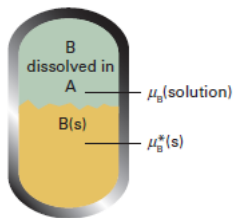
$$\bullet m_B = \frac{\frac{100 \text{g}}{62 \text{g/mol}}}{0.90 \text{kg}} = 1.79 \text{ m}$$

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

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

# 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

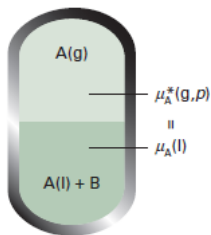
- Calcolare la solubilità ideale del naftalene a  $T=20^\circ$  C in un solvente con cui forma una soluzione ideale. Per il naftalene  $\Delta_{fus}H_m=4614$  cal/mol alla  $T_f^*=80^\circ$  C.

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

(exp: 0.256)

# Proprietà colligative

## Innalzamento ebullioscopico



$$\Delta T_b = K_b m_B$$

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

# Proprietà colligative

## Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

- $\int_{x_A=1}^{x_A} d \ln x_A = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \int_{T_b^*}^{T_b} \frac{dT}{T^2}$  (assunto  $\Delta_{vap} H_m$  T indipendente)
- $\ln(x_A) = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$
- $\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left( \frac{T_b - T_b^*}{T_b T_b^*} \right)$
- $x_B = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R T_b^{*2}} \Delta T_b$ 
  - Se  $x_B \ll 1 \implies \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{1}{2}x_B^2 - \frac{1}{3}x_B^3 + \dots \sim -x_B$
  - $T_b T_b^* \sim T_b^{*2}$
- $\Delta T_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{vap} H_m} m_B = K_b m_B$ 
  - $x_B \sim m_B M_A$  ( $M_A$  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  $\Delta T_b$  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  $p_t$ , 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

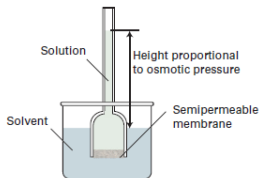
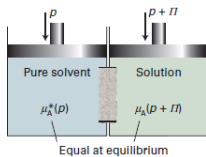
\* More values are given in the *Resource section*.

# 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  $\mu_A(p_t + \Pi, T, x_A) = \mu_A^*(p_t, T)$
- $\Pi$ : **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  $\Pi$  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  $1\text{mmHg}=133.32\text{Pa}$ .

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

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

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

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

# 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  $\Pi$  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  $C_W$

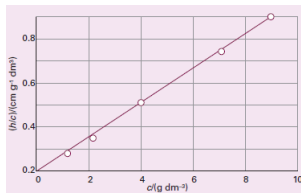
# Proprietà colligative

## Pressione osmotica di una soluzione

applicazione: determinazione della massa molare dei polimeri

- La  $\Pi$  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 <sup>-1</sup> )	0.28	0.36	0.503	0.729	0.889



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