Proprietà termodinamiche delle miscele semplici

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

1. Miscele 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
  - $p_i = p_i(T, p_t, x_1, x_2, \ldots) \Longrightarrow$ 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)

Miscele 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 ...

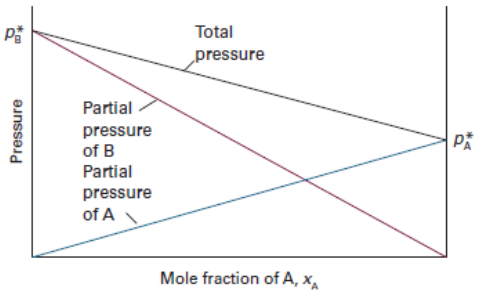
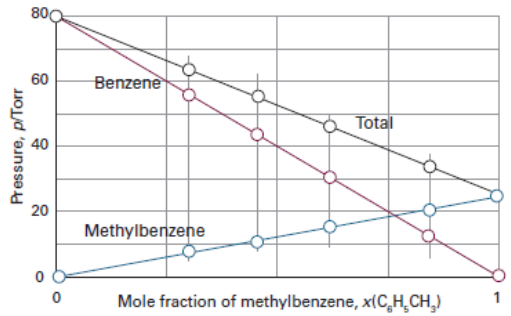


diagramma p vs composizione per una soluzione ideale



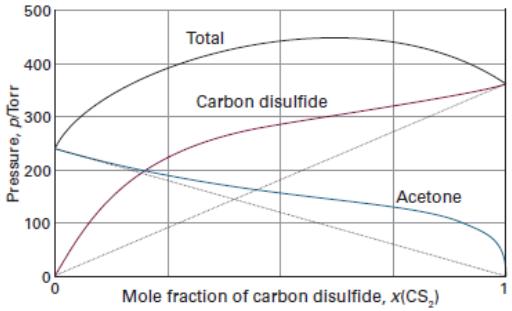
sistema benzene/toluene

Miscele binarie semplici

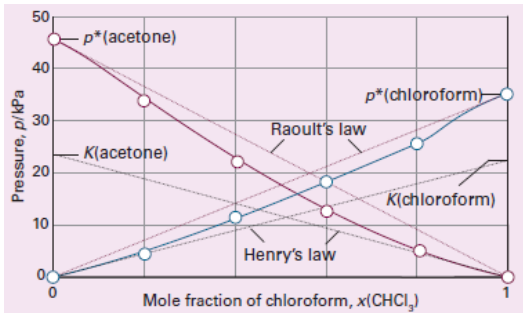
Sistemi a composizione variabile

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



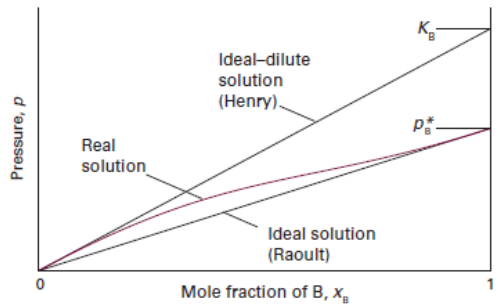
deviazione negativa

Miscele binarie semplici

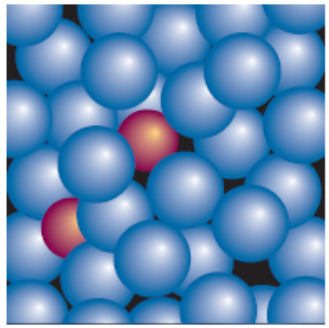
Sistemi a composizione variabile

soluzioni diluite ideali

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

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.

Miscele 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 $T = 25\ ^\circ C$.
- $p_{N_2} = y_{N_2} p_t = 0.78084 \times \left(\frac{1.0 \times 10^5\, bar}{1.01325\, \frac{bar}{atm}} \right) \times 760 \frac{torr}{atm} = 585.678$ torr;
  p_{O_2} =157.1079 torr
- Applicando la legge di Henry:
  - $x_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{K_H(N_2)} = \frac{585.678 torr}{6.51 \times 10^7 torr} = 8.99659 \times 10^{-6}$
  - $x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_H(O_2)} = \frac{157.1079 torr}{3.30 \times 10^7 torr} = 4.76085 \times 10^{-6}$
- Proporzioni relative:
  - per N_2: $\frac{x_{N_2}}{x_{N_2} + x_{O_2}} = 0.654$
  - per O_2: $\frac{x_{O_2}}{x_{N_2} + x_{O_2}} = 0.346$

Miscele 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 °C e alla $p_{O_2} = 160$ 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 $n_{H_2O} = \frac{1.0\times10^3 g}{18.0\frac{g}{mol}} \simeq 55.5 mol$
- $n_{O_2} = x_{O_2} \times n_{H_2O} = \frac{160 torr}{3.3\times10^7 torr} \times 55.5 mol = 2.7 \times 10^{-4}$ 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

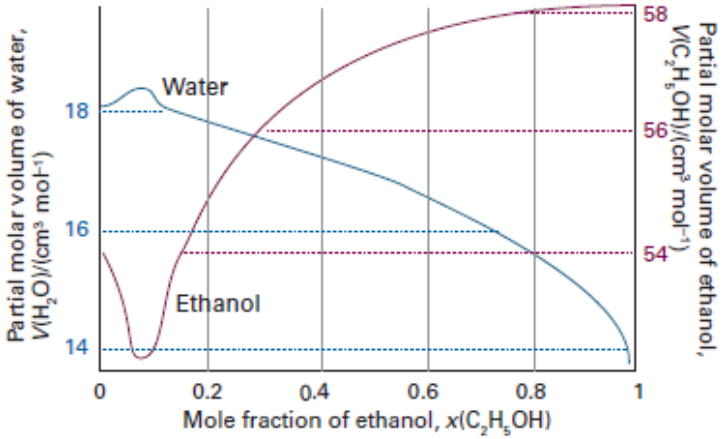
- Data $X = X(p, T, n_1, n_2, \ldots)$ variabile termodinamica estensiva, funzione delle variabili di composizione $n_1, n_2, \ldots$, definiamo quantità parziale molare, X_i:
  - $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$
  - X=$V, U, H, G, A, S, \ldots$
  - A p e T costanti (stabilità termica e meccanica)
- $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\ldots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots} dp + \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}}_{X_i} dn_i$
  - dX differenziale esatto
- a T e p costanti: $dX = \sum_{i=1}^{N} X_i dn_i$

Quantità parziali molari

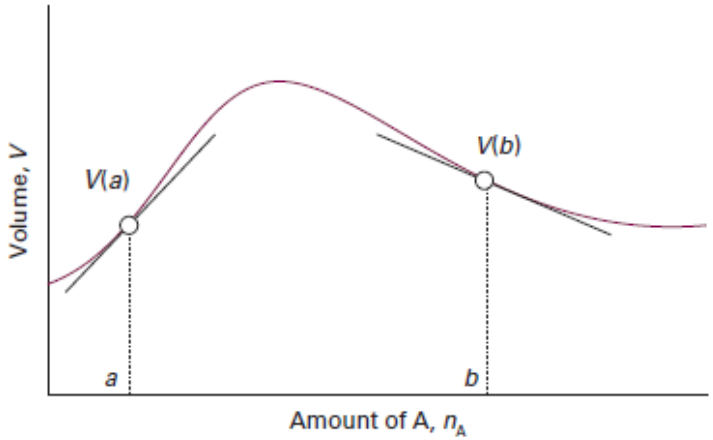
Sistemi a composizione variabile

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 H_2O/etanolo



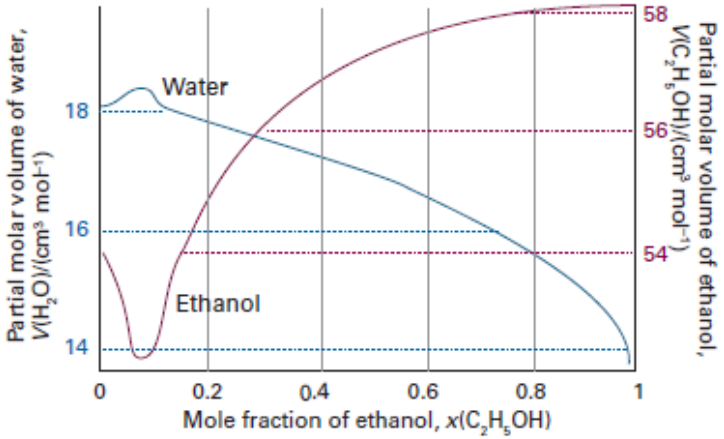
significato geometrico di V_i

Quantità parziali molari

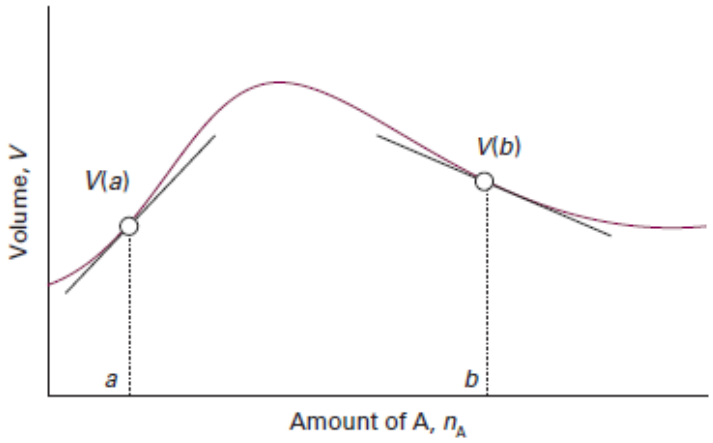
Sistemi a composizione variabile

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
  - $V_i = V_i(T, p, n_1, n_2, \ldots)$



miscela H_2O/etanolo



significato geometrico di V_i

Quantità parziali molari

Teorema di Eulero e funzioni omogenee

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

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

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

teorema di Eulero

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

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

Quantità parziali molari

Teorema di Eulero e funzioni omogenee

dimostrazione

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

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

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

Quantità parziali molari

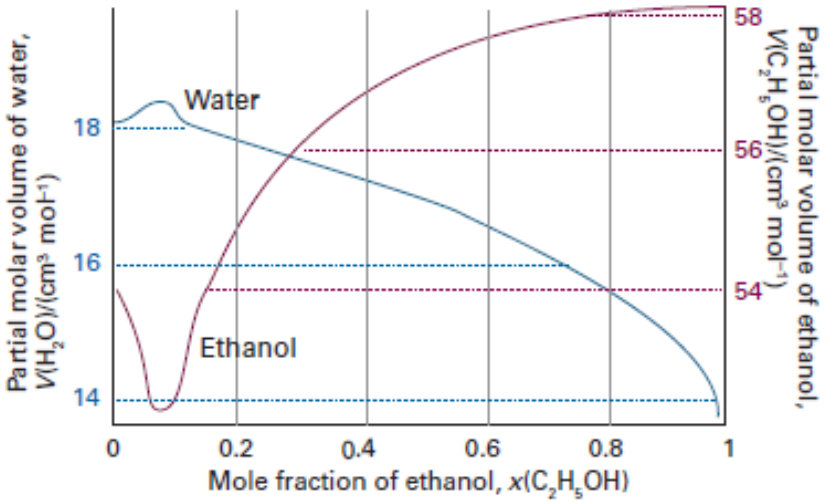
Equazione di Gibbs-Duhem

- A date T e p: $X = \sum_{i=1}^{N} X_i n_i$
- Differenziando: $dX = \sum_{i=1}^{N} X_i dn_i + \sum_{i=1}^{N} n_i dX_i$
- $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\ldots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots} dp + \sum_{i=1}^{N} X_i dn_i$
  - Se T e p costanti: $dX = \sum_{i=1}^{N} X_i dn_i$
- Equazione di Gibbs-Duhem:
  $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\ldots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots} dp - \sum_{i=1}^{N} n_i dX_i = 0$
  - Se T e p costanti: $\sum_{i=1}^{N} n_i dX_i = 0$ (o $\sum_{i=1}^{N} x_i dX_i = 0$)
  - Per una soluzione di N componenti, solo $N-1$ X_i possono variare indipendentemente
  - Miscela binaria: $dX_A = -\frac{n_B}{n_A} dX_B = -\frac{x_B}{x_A} dX_B$

Quantità parziali molari

Volumi parziali molari

- $V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \cdots + n_N V_N = \sum_{i=1}^{N} n_i V_i$
- 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_2O/etanolo

Quantità parziali molari

Esempio

- Il volume totale di una soluzione di etanolo contenente 1kg di H_2O 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_2O ed etanolo in una soluzione preparata mescolando 1.0kg di H_2O e 0.5 kg di etanolo
- $n_{H_2O} = 55.51$ mol; $n_{EtOH} = \frac{500g}{46.069\frac{g}{mol}} = 10.85$ mol$=m_{EtOH}$
- $V_{EtOH} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{EtOH}}\right)_{p,T,n_{H_2O}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m_{EtOH}}\right)_{p,T,n_{H_2O}} =$ $54.666 - 2 \times 0.36394 m_{EtOH} + 3 \times 0.028256 m_{EtOH}^2$
- A $m_{EtOH} = 10.85\frac{mol}{kg}$, $V =$1589 mL, $V_{EtOH} =$56.75 $\frac{mL}{mol}$
- $V = n_{H_2O}V_{H_2O} + n_{EtOH}V_{EtOH} \Longrightarrow V_{H_2O} = \frac{V - n_{EtOH}V_{EtOH}}{n_{H_2O}} = 17.53\frac{mL}{mol}$

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: $dG = Vdp - SdT$
  - $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots}$
  - $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\ldots}$
- $V_i = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots}\right]_{p,T,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}\right]_{T,n_1,n_2,\ldots} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots}$
- $S_i = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\ldots}$

Quantità parziali molari

Relazioni termodinamiche

- A composizione costante:
  $dG_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\ldots} dT + \left(\frac{\partial G_i}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots} dp = -S_i dT + V_i dp$
  - $G_i = G_i(p, T, n_1, n_2, \ldots)$
- $dG_i = dU_i + pdV_i + V_i dp - TdS_i - S_i dT$
  - $G_i = U_i + pV_i - TS_i$
- $dU_i = TdS_i - pdV_i$ (composizione costante)
- tutte le relazioni che sono state ricavate per un sistema chiuso di composizione costante espresse in termini di quantità molari si applicano ad ogni componente quando sono espresse in termini di quantità parziali molari

1 Miscele semplici

2 Quantità parziali molari

3 Potenziale chimico

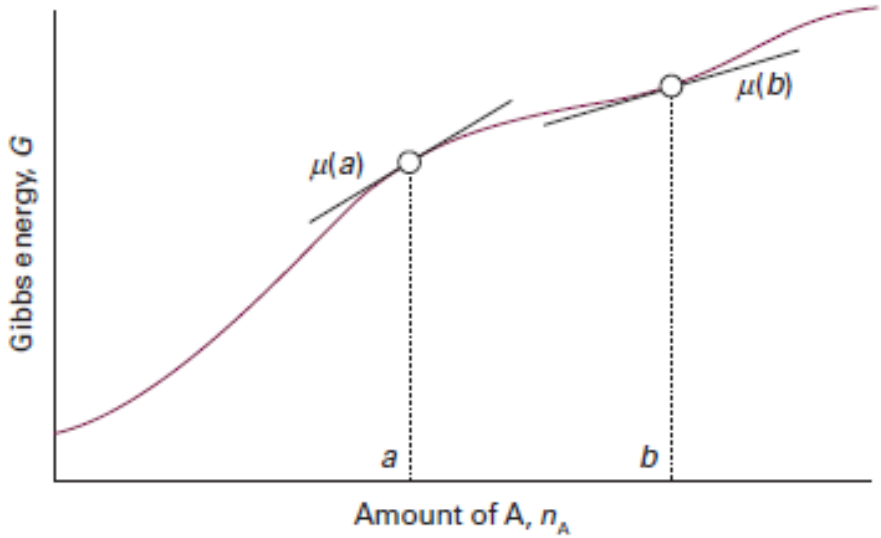
4 Termodinamica delle soluzioni

5 Proprietà colligative

Il potenziale chimico

Energia libera di Gibbs parziale molare

- Data $G = G(p, T, n_1, n_2, \ldots)$, $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$
  - μ_i: potenziale chimico del componente i-esimo
- $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$
- $G = \sum_i n_i \mu_i$
- 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

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

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

- solo per G μ_i è una grandezza parziale molare

Il potenziale chimico

Principio del potenziale chimico uniforme

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

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

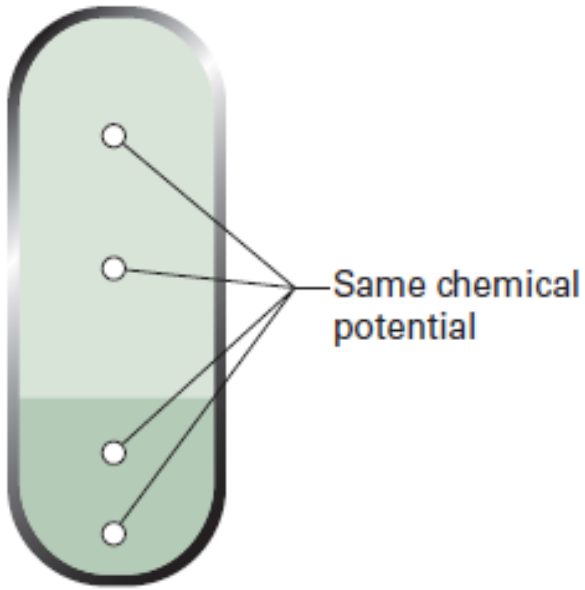
- Processo spontaneo: $dG < 0 \implies \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$
- All'equilibrio: $dG = 0 \implies \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$
- Il trasferimento di materia continua fino a che $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

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 Miscele 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_i^*: pressione di vapore alla data T
  - $\mu_i^0(T)$: stato standard del gas (puro a p^0 =1.000 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 del componente i-esimo
  - f_i^*: fugacità del vapore del componente i-esimo puro
  - si assume solitamente comportamento ideale ($f_i = p_i, f_i^* = p_i^*$).
- $\mu_i(p, T)(l) - \mu_i^*(p_i^*, T)(l)$: differenza di μ per il componente i tra la soluzione e il componente puro.

attività di un componente la soluzione

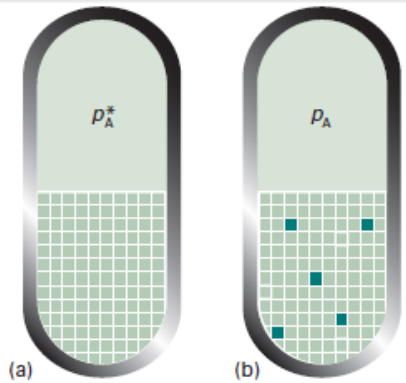
- Soluzioni ideali: $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(l) + RT \ln x_i$
  - Legge di Raoult: $\frac{p_i}{p_i^*} = x_i$
- Soluzioni reali: $\mu_i(p, T)(l) = \mu_i^*(p_i^*, T)(l) + RT \ln a_i$
  - a_i: attività del componente i
  - $a_i = \frac{p_i}{p_i^*}$
  - Soluzioni ideali quando $a_i = x_i$ per 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):
  - $1 - \frac{p_A}{p_A^*} = 1 - x_A \Longrightarrow \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$
  - 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 $n_B << n_A$ (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 ($i = 1, 2, \ldots, N$)
- $X = \sum_{i=1}^{N} n_i X_i$
  - X: funzione termodinamica estensiva della soluzione
  - $X = V, S, A, H, G, \ldots$
  - 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 molare componenti puri e 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

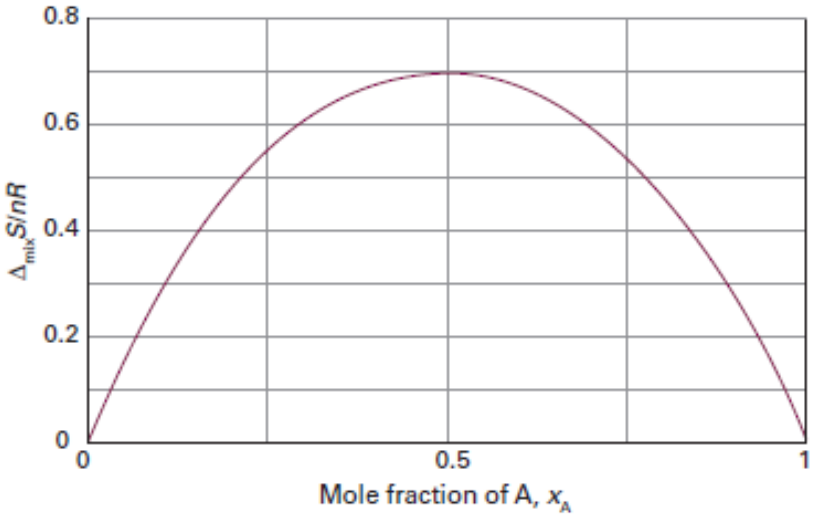
- $S_i - S_i^* = -\left[\frac{\partial(\mu_i - \mu_i^*)}{\partial T}\right]_{p,n_j}$
  - $S_i^* = -\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_p$
  - $S_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j}$
- $\Delta_{mix}S = -R\sum_{i=1}^{N} n_i \left[\ln(a_i) + T\left(\frac{\partial \ln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

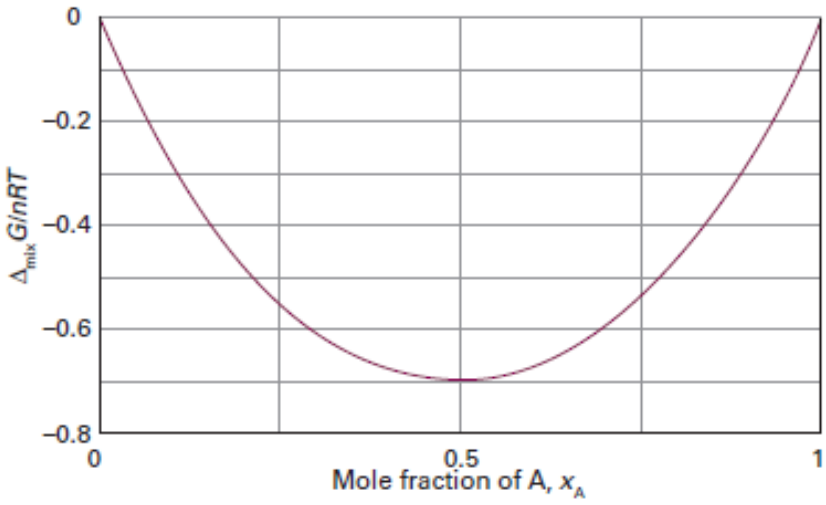
Termodinamica delle soluzioni

Funzioni termodinamiche di mescolamento

Energia libera di Gibbs 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





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
- $a_A = \gamma_A x_A$ ($\lim_{x_A \to 1} \gamma_A = 1$)
  - γ_A: coefficiente di attività
  - $\gamma_A > 1$ deviazioni positive
  - $\gamma_A < 1$ deviazioni negative
- $\mu_A(p, T) = \underbrace{\mu_A^*(p^*, T) + RT \ln(x_A)}_{\textit{contributo ideale}} + RT \ln \gamma_A$
- 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)

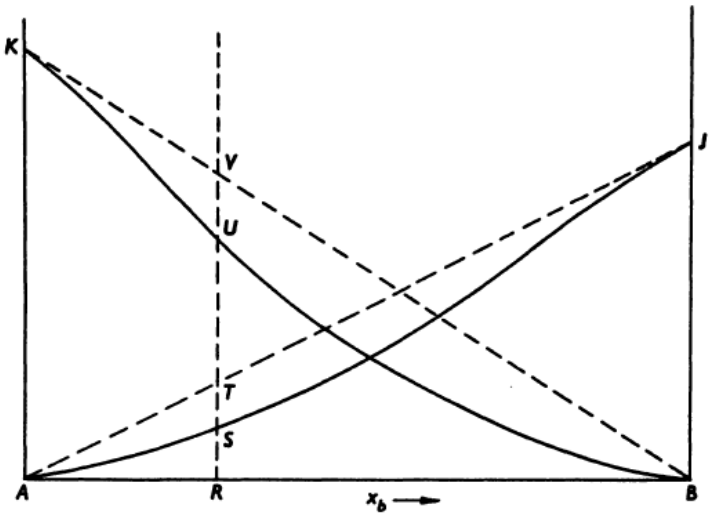


Fig. 38. Activity coefficients on Convention I.

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

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:
  $\mu_B(p,T) = \mu_B^\# + RT\ln(a_B) = \underbrace{\mu_B^\# + RT\ln(x_B)}_{\textit{contributo ideale}} + RT\ln\gamma_B$
  - $a_B = \gamma_B x_B = \frac{p_B}{K_B}$: attività del soluto ($\lim_{x_B\to 0}\gamma_B = 1$)

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione II (del soluto o pratica)

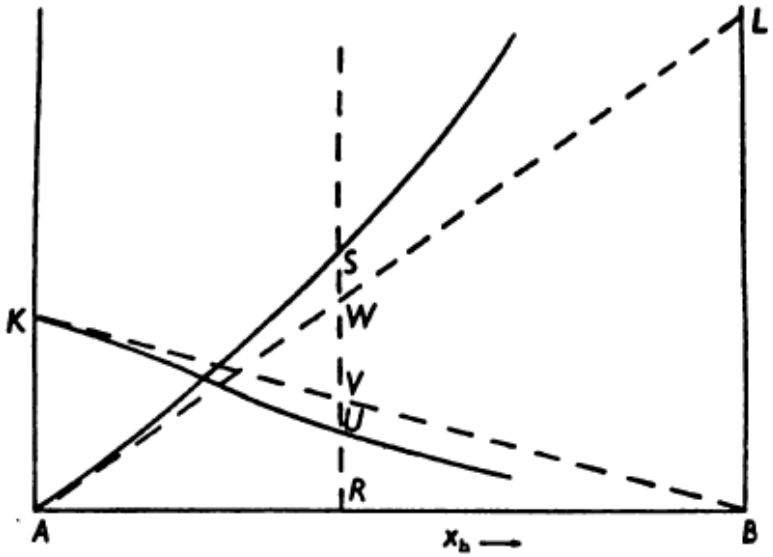


Fig. 39. Activity coefficients on Convention II.

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

Termodinamica delle soluzioni

Attività e stati standard

Convenzione II (del soluto o pratica)

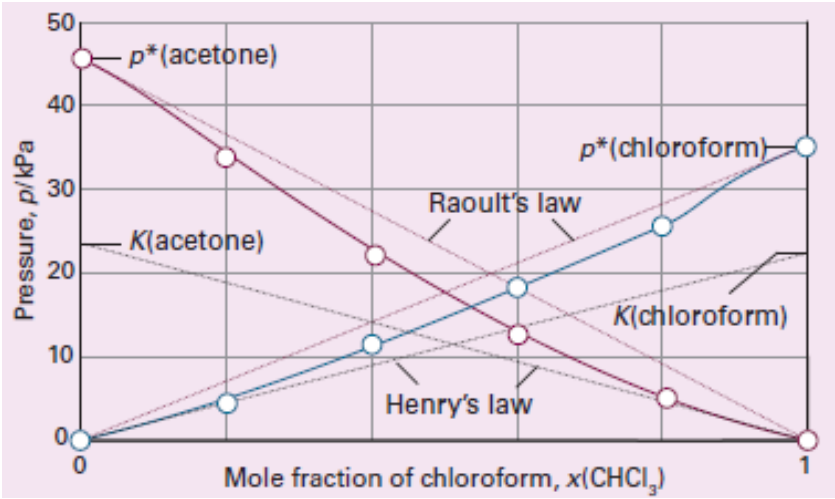
- Soluzioni diluite: $x_B = \frac{n_B}{n_A+n_B} \sim \frac{n_B}{n_A} = M_A m_B$
  - M_A: massa molare del solvente (in kg/mol)
  - m_B: molalità del soluto
- $\mu_B(p,T) = \mu_B^\circ + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right) + RT \ln(\gamma_B)$
  - $\mu_B^\circ = \mu_B^\# + RT \ln\left(\frac{M_A}{M^0}\right)$
  - m^0: 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
  - $a_B = \gamma_B \left(\frac{m_B}{m^0}\right)$
  - $\lim_{m_B \to 0} \gamma_B = 1$

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:
  - $a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{219 torr}{293 torr} = 0.75$
  - $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0.75}{0.80} = 0.94$
- x_C=0.20:
  - $a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{35 torr}{293 torr} = 0.12$
  - $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0.12}{0.20} = 0.60$

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:
  - $a_C = \frac{p_C}{K_H} = \frac{219 torr}{165 torr} = 1.33$
  - $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{1.33}{0.80} = 1.66$
- x_C=0.20:
  - $a_C = \frac{p_C}{K_H} = \frac{35 torr}{165 torr} = 0.21$
  - $\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0.21}{0.20} = 1.05$

Termodinamica delle soluzioni

Soluzioni reali

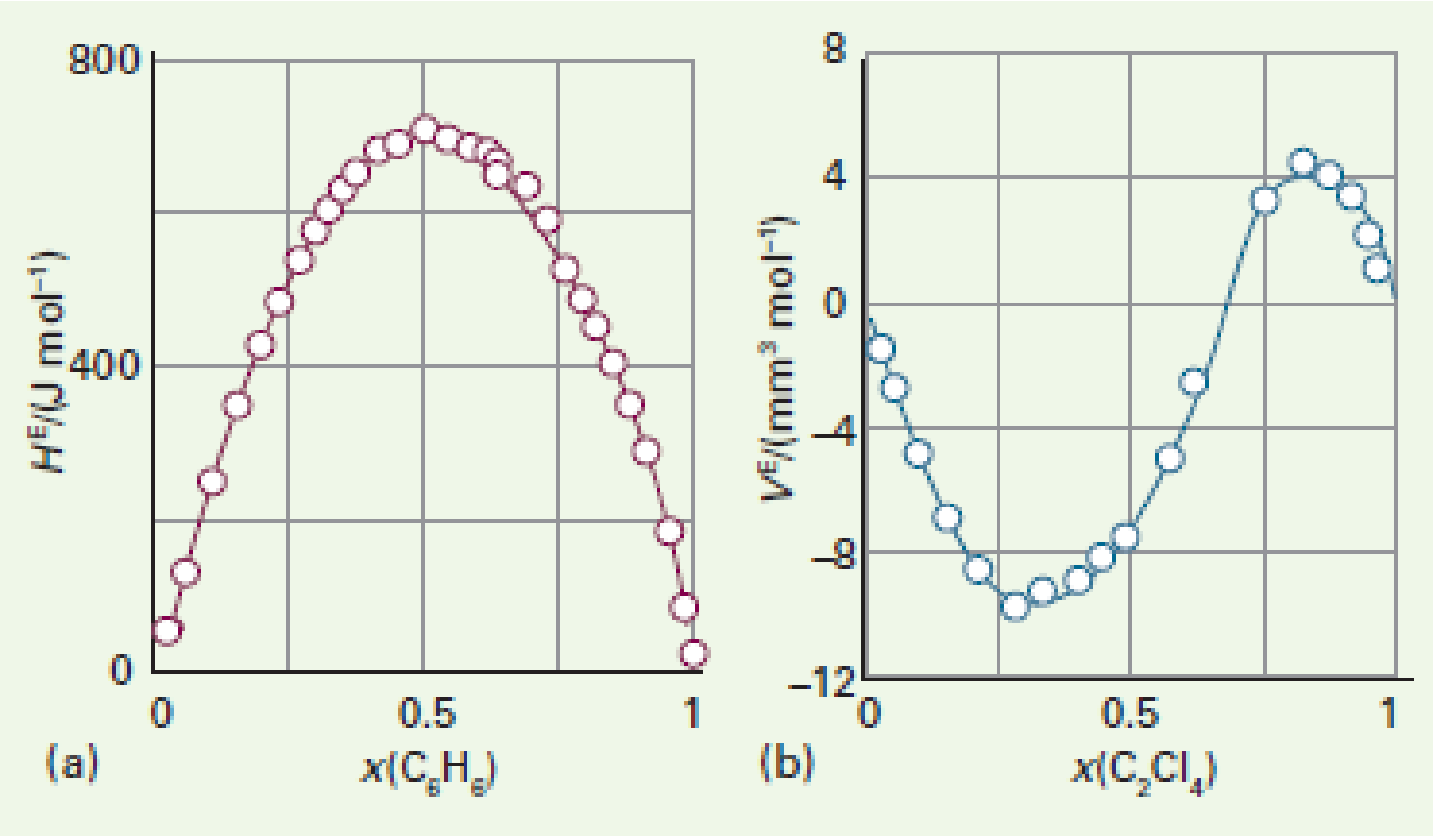
funzioni termodinamiche di eccesso, X^E

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

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

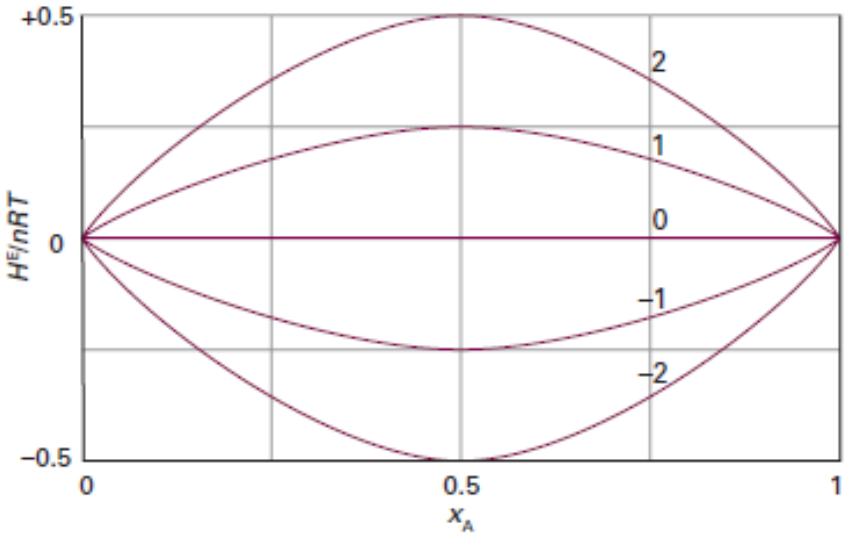
- Per queste soluzioni, $H^E = \xi x_A x_B nRT$, $S^E = 0$
- Equazioni di Margules:
  - $\ln \gamma_A = \xi x_B^2 \Longrightarrow \gamma_A = e^{\xi(1-x_A)^2}$
  - $p_A = \gamma_A x_A p_A^* = x_A p_A^* e^{\xi(1-x_A)^2}$
  - $\lim_{x_A \to 0} \frac{p_A}{x_A} = p_A^* e^{\xi}$ (legge di Henry, $K_A = p_A^*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

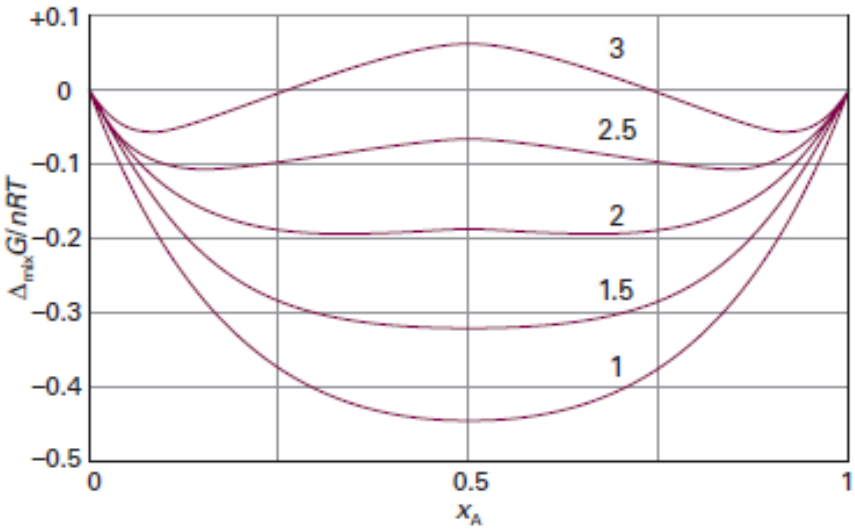
Termodinamica delle soluzioni

Soluzioni reali

soluzioni binarie regolari

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



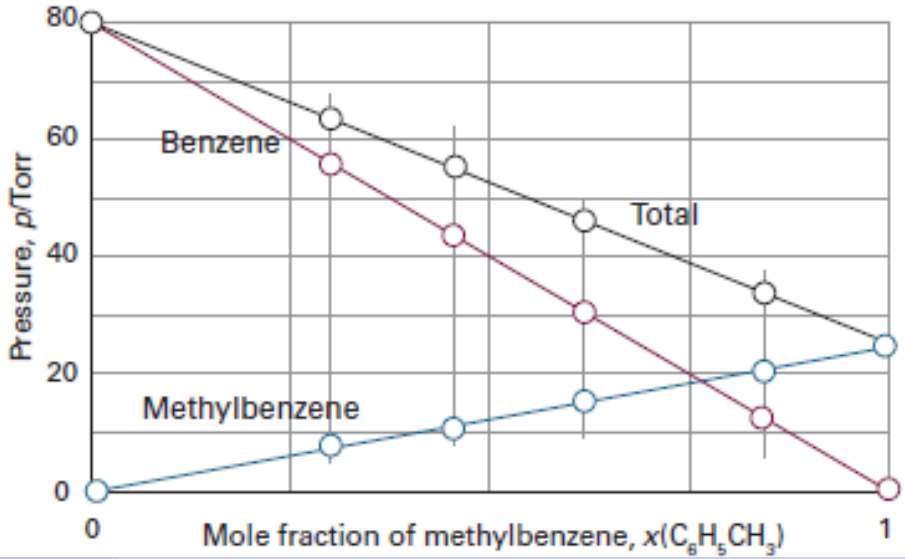


Termodinamica delle soluzioni

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

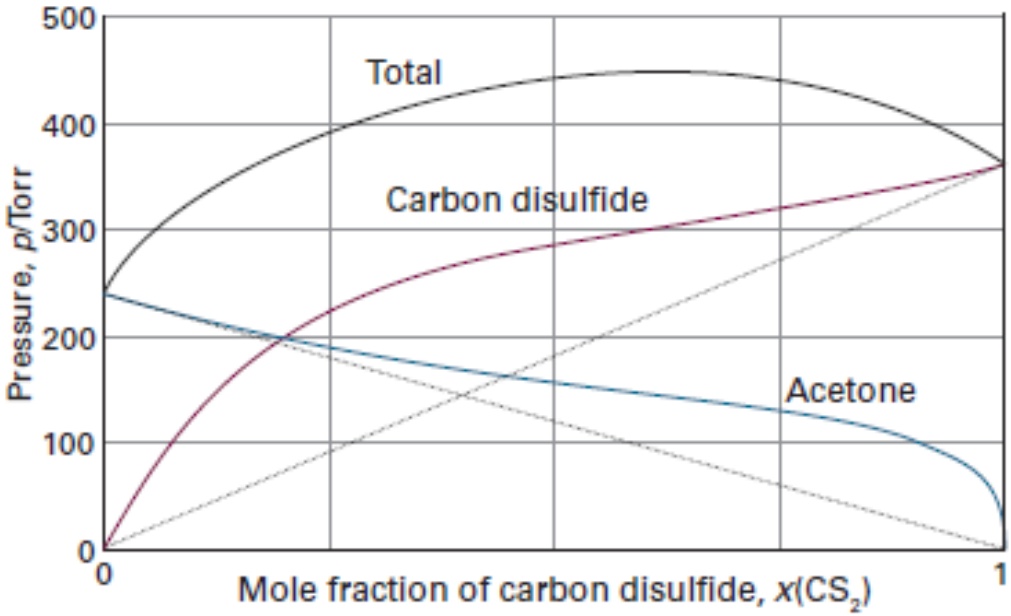


Termodinamica delle soluzioni

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

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

dipendenza da T

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

1 Miscele semplici

2 Quantità parziali molari

3 Potenziale chimico

4 Termodinamica delle soluzioni

5 Proprietà colligative

Proprietà colligative

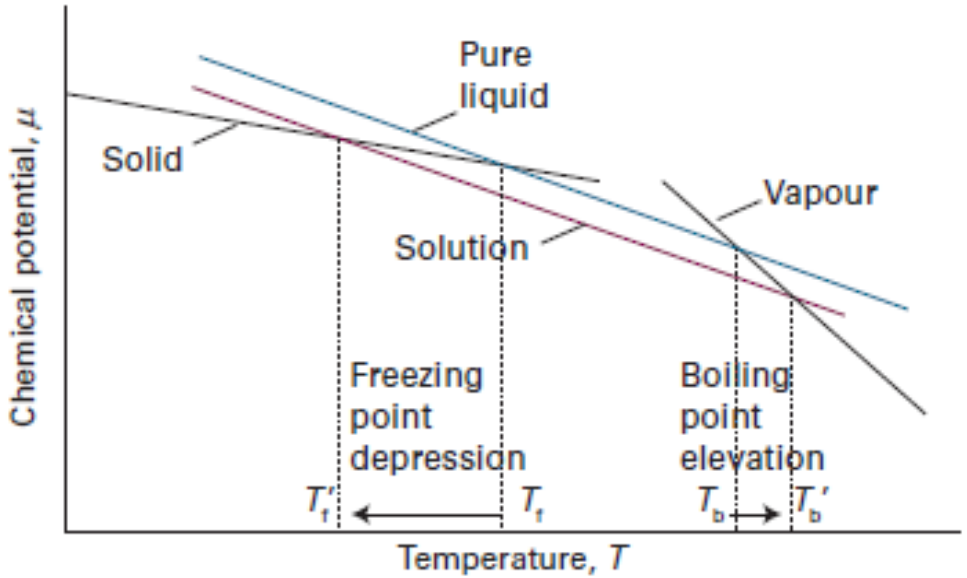
Soluzioni diluite di non elettroliti

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

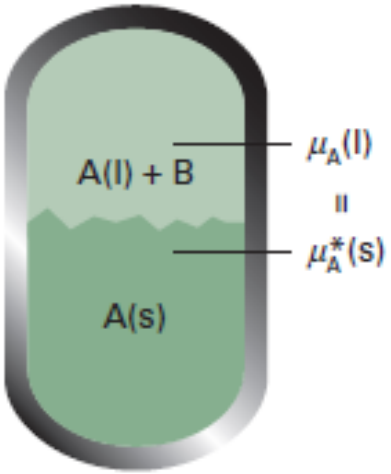


soluto B non volatile

- $\frac{\Delta P}{p_A^*} = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B > 0$
- $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(1 - x_B) < \mu_A^*$
- 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 $x_B << 1 \Longrightarrow \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{1}{2} x_B^2 - \frac{1}{3} x_B^3 + \ldots \sim -x_B$
  - $T_f T_f^* \sim T_f^{*2}$
- $\Delta T_f = \frac{M_A R T_f^{*2}}{\Delta_{fus} H_m} m_B = K_f \mathrm{m}_B$
  - $x_B \sim m_B M_A$ (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.
  - $K_f = \frac{147.01\times10^{-3}\,kg/mol\times8.3145\,\frac{J}{Kmol}\times(326.28K)^2}{17.88\times10^3\,J/mol} = 7.2778$ 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.
  - $M_B = \frac{4.90 K kg mol^{-1}}{(5.48-3.74)K}\left(\frac{1.50g}{30.0g}\right)$ =140.81 g/mol.

Proprietà colligative

Abbassamento crioscopico

esempio

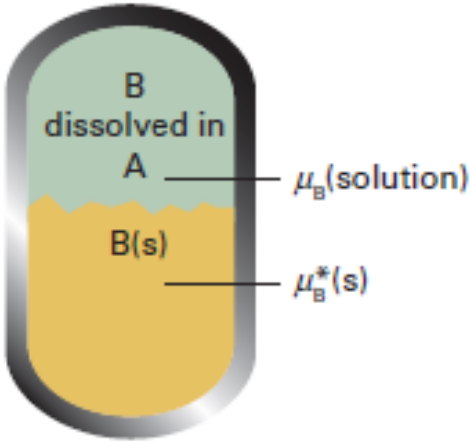
- L'addizione di 100 g di un composto a 750 g di CCl_4 abbassa il punto di congelamento del solvente di 10.5 K. Calcolare la massa molare del soluto ($K_f = 30 \frac{Kkg}{mol}$ per CCl_4).
  - $M_B = \frac{30 Kkg mol^{-1}}{10.5 K} \left(\frac{100g}{750g}\right)$ =381 g/mol.

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=62g/mol), sapendo che per l'acqua K_f=1.86 $\frac{K}{molkg}$.
  - $m_B = \frac{\frac{100g}{62g/mol}}{0.90kg}$=1.79 m
  - $\Delta T_f = K_f m_B = 1.86 \frac{K}{molkg} \times 1.79\ m = 3.3\ ^\circ C$
  - T_f =-3.3 °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

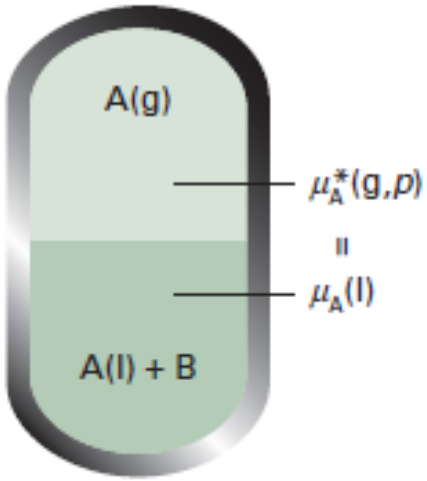
- Calcolare la solubilità ideale del phenanthrene a T=298.1 K in un solvente con cui forma una soluzione ideale. Per il phenanthrene $\Delta_{fus}H_m$=18.64 kJ/mol alla T_f^*=369.4 K.
  - $\ln(x_B) = \frac{18.64\times10^3 J/mol}{8.3145\frac{J}{Kmol}} \times \left(\frac{1}{369.4K} - \frac{1}{298.1K}\right) = -1.45168 \Longrightarrow x_B = 0.2342$

esempio

- Calcolare la solubilità ideale del naftalene a T=20° C in un solvente con cui forma una soluzione ideale. Per il nafthalene $\Delta_{fus}H_m$=4614 cal/mol alla T_f^*=80°C.
  - $\ln(x_B) = \frac{4614\times4.184 J/mol}{8.3145\frac{J}{Kmol}} \times \left(\frac{1}{353.1K} - \frac{1}{293.1K}\right) = -1.347 \Longrightarrow x_B = 0.259$ (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

$\Delta T_b = K_b m_B$

- $\int_{x_A=1}^{x_A} d \ln x'_A = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \int_{T_b^*}^{T_b} \frac{dT'}{T'^2}$ (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 $x_B << 1 \Longrightarrow \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{1}{2}x_B^2 - \frac{1}{3}x_B^3 + \ldots \sim -x_B$
  - $T_b T_b^* \sim T_b^{*2}$
- $\Delta T_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{vap}H_m} m_B = K_b \mathrm{m}_B$
  - $x_B \sim m_B M_A$ (M_A in kg/mol)
  - K_b dipende dalla natura del solvente

Proprietà colligative

Innalzamento ebullioscopico

$K_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{vap} H_m}$

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

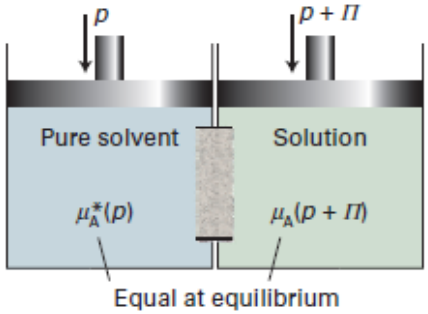
* More values are given in the *Resource section*.

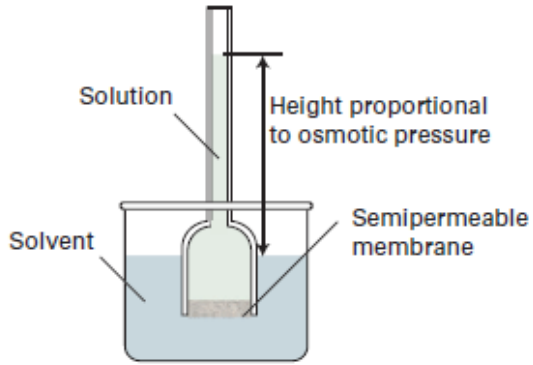
Proprietà colligative

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: $\Pi = \rho g h$





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=276.15K, la pressione osmotica fu trovata essere uguale a quella di una colonna di acqua di altezza pari a h=3.51cm. La concentrazione è pari a 1g/dm^3. Calcolare la massa molare dell'emoglobina, sapendo che la densità del mercurio relativa a quella dell'acqua è $\frac{d_{Hg}}{d_{H_2O}} = 13.59$ e che 1mmHg=133.32Pa.
  - $\Pi = 133.32 \frac{Pa}{torr} \times \left(\frac{d_{H_2O}}{d_{Hg}}\right) \times h_{H_2O} =$ $133.32 \frac{Pa}{torr} \times \frac{1}{13.59} \times 3.51 \times 10^1 mmHg = 344.336 Pa$
  - $c_B = \frac{\Pi}{RT} = \frac{W_B}{M_B V}$
  - $M_B = \frac{W_B RT}{V\Pi} = \frac{1.0\times10^{-3} kg \times 8.3145 \frac{J}{Kmol} \times 276.15 K}{344.336 Pa \times 0.100 \times 10^{-3} m^3} = 66.675 \times 10^3 \frac{g}{mol}$

Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

applicazione: determinazione della massa molare dei polimeri

- $\Pi = [J]RT\left(1 + B[J] + C[J]^2 + \ldots\right)$
  - 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

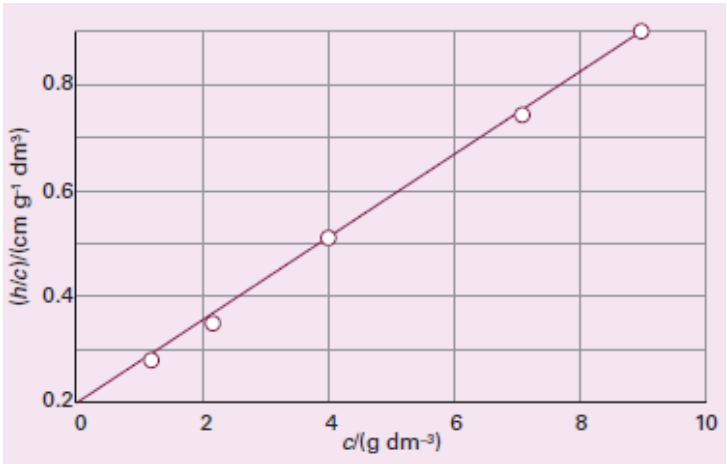
Proprietà colligative

Pressione osmotica di una soluzione

applicazione: determinazione della massa molare dei polimeri

- La Π di una serie di soluzioni ($\rho = 0.980 \frac{g}{cm^3}$) 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: $\frac{RT}{\rho g M_B} = 0.21 \Longrightarrow M_B = 1.2 \times 10^2 \frac{kg}{mol}$=120 kDa