

CAPITOLO 10

PROPRIETA' COLLIGATIVE

Cerchiamo di studiare le conseguenze fisico-chimiche dell'aggiunta di un soluto qualsiasi ad un solvente (in genere acqua).

Tali effetti dipendono solo dalle caratteristiche del solvente e dalla quantità x_2 del soluto.

Chiameremo il solvente la specie ① e il soluto ②. La base di queste proprietà sta nel fatto che la fugacità del solvente diminuisce se $\Delta x_1 < 0$.

ABBASSAMENTO DELLA PRESSIONE PARZIALE

Immaginiamo a T, P costanti, di aggiungere un soluto **non volatile** in soluzione. Come già detto avremo che la fugacità del solvente andrà a diminuire:

$\hat{P}_1^L(T, P, x_1) = \gamma_1(T, P, x_1) \cdot x_1 \cdot \hat{P}_1^L(T, P)$
considerando una aggiunta piccola ($x_2 \rightarrow 0$),
per la Lewis - Randall, si può approssimare
linearmente la fugacità: ($\gamma \rightarrow 1$)

$$\hat{P}_1^L(T, P) = \varphi_1 P_1^{\text{SAT}} \Phi$$

$$\hat{P}_1^L = (1 - x_2) \cdot \gamma_1 \cdot \varphi P_1^{\text{SAT}} \Phi$$

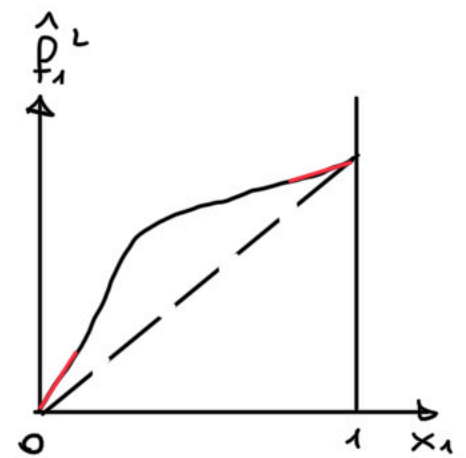
$$\gamma \sim 1, \quad \Phi \sim 1, \quad \varphi \sim 1$$

$$\hat{P}_1^L = (1 - x_2) P_1^{\text{SAT}}$$

All'equilibrio di fase del solvente si ha:

$$\hat{P}_1^L = \hat{P}_1^v = \frac{\hat{P}_1^{\text{PAR2}}}{\hat{\varphi}_1 \gamma_1 P_1} = P_1$$

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^{\text{SAT}} \longrightarrow \text{NON DIPENDE DALLA NATURA DI ②}$$



Per cui aggiungere un soluto non volatile nel solvente, ne abbassa la pressione parziale; ciò può servire anche a ritroso.

Consideriamo un sistema liquido vapore:

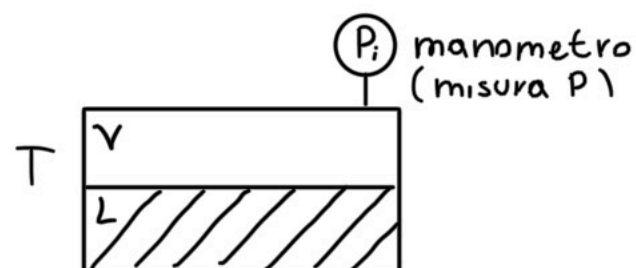
$$P_{\text{iniziale}} = P_1^{\text{sat}}$$

$$P_{\text{finale}} = (1 - x_2) P_1^{\text{sat}}$$

$$\Delta P = -x_2 P_1^{\text{sat}}$$

Posso ricavare x_2 :

$$x_2 = - \frac{\Delta P}{P_1^{\text{sat}}}$$



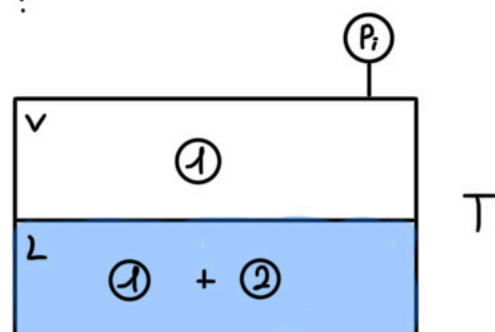
INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

Prendiamo un sistema L - v all'equilibrio:

$$P_1^L = P_1^V \sim P_{\text{SAT}}(T) = P$$

Dalla regola delle fasi si ha $V=1$,
ossia posso fissare la $P = P^{\text{SAT}}$ e

quindi siamo a $T = T_{\text{eb}}(P)$; aggiungo ora il soluto non volatile, la condizione di equilibrio sarà:



$$\hat{P}_1^L = P_1^V \longrightarrow P_1^{\text{SAT}}(1 - x_2) = P$$

Cio' vuol dire che:

$$P_1^{\text{SAT}}(T) > P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}})$$

ossia al crescere di P_1^{SAT} , cresce anche T , quindi:

$T > T_{\text{eb}} \longrightarrow$ mettere un soluto aumenta T_{eb} rispetto al componente puro. Quantifichiamo questa variazione e consideriamo $x_2 \rightarrow 0$, espando con Taylor:

$$P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}} + \Delta T_{\text{eb}}) = P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}}) + \frac{\partial P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}})}{\partial T} (\Delta T_{\text{eb}}) + O(\Delta T_{\text{eb}}^2)$$

calcoliamo con Clausius - Clapeyron:

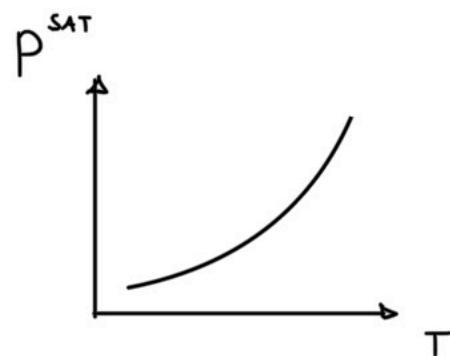
$$\frac{d \ln P_1^{\text{SAT}}}{dT} = \frac{\Delta h_1^{\text{LV}}}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P_1^{\text{SAT}}} \cdot \frac{d P_1^{\text{SAT}}}{dT} = \frac{\Delta h_1^{\text{LV}}}{RT^2}$$

$$\frac{d P_1^{\text{SAT}}}{dT} = \frac{\Delta h_1^{\text{LV}} P_1^{\text{SAT}}}{RT^2} \quad \text{con } \Delta h_1^{\text{LV}} > 0$$

$$P_1^{\text{SAT}}(T + T_{\text{eb}}) = P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}}) + \frac{\Delta h_1^{\text{LV}} P_1^{\text{SAT}}}{RT_{\text{eb}}^2} \Delta T_{\text{eb}}$$

$$= P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}}) \left(1 + \frac{\Delta h_1^{\text{LV}} \Delta T_{\text{eb}}}{RT_{\text{eb}}^2} \right)$$



Sostituisco nell'equazione di abbassamento di pressione:

$$P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}}) \left(1 + \frac{\Delta h_1^{\text{LV}} \Delta T_{\text{eb}}}{RT_{\text{eb}}^2} \right) (1 - x_2) = P_1^{\text{SAT}}(T_{\text{eb}})$$

$$\frac{\Delta h_1^{\text{LV}} \Delta T_{\text{eb}}}{RT_{\text{eb}}^2} - x_2 - x_2 \frac{\Delta h_1^{\text{LV}} \Delta T_{\text{eb}}}{RT_{\text{eb}}^2} + 1 = 1$$

ma se x_2 è piccolo allora il termine $x_2 \frac{\Delta h_1^{\text{LV}} \Delta T_{\text{eb}}}{RT_{\text{eb}}^2}$ è trascurabile, quindi:

$$\Delta T_{\text{eb}} = \frac{RT_{\text{eb}}^2}{\Delta h_1^{\text{LV}}} \cdot x_2$$

⚠ Vale solo se x_2 è piccolo rispetto al solvente

⚠ Δh_1^{LV} si può calcolare con prove di innalzamento eb a diverse x_2 . (oppure dalle tabelle)

Osservazione: Quanto è grande ΔT_{eb} ? Prendiamo 1L H_2O a 1 atm con $\Delta h_1^{\text{LV}} = 4,076 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ e ci aggiungo una concentrazione $w = 1 \text{ g/L}$ di NaCl , calcoliamo le moli di soluto:

$$x_2 = \frac{2 \cdot \text{mol NaCl}}{\text{mol NaCl} + \text{mol H}_2\text{O}} = 6,17 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta T_{\text{eb}} = \frac{RT_{\text{eb}}^2}{\Delta h_1^{\text{LV}}} x_2 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

prendiamo ora $w = 32 \text{ g/L}$ (acqua di mare):

$$\Delta T_{\text{eb}} = 0,041 \text{ } ^\circ\text{C} \longrightarrow \text{non cambia 'na sega}$$

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO ($T_f \downarrow$)

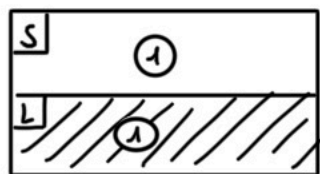
Si può ricavare ma non con C. Clapeyron perché non siamo in $L-V$ ma in $S-L$ e inoltre la fugacità nei solidi dipende da T . Tuttavia il risultato è lo stesso:

$$\Delta T_f = - \frac{RT_f^2}{\Delta h_1^{\text{SL}}(T_f)} \cdot x_2$$

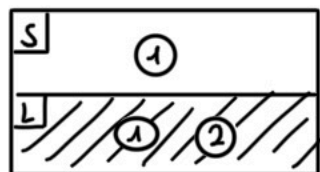
⚠ Si mette il meno perché $\Delta h_1^{\text{SL}}(T_f)$ è < 0

DIMOSTRAZIONE

Sia un solvente con un solido che galleggia, il sistema è all'eq:

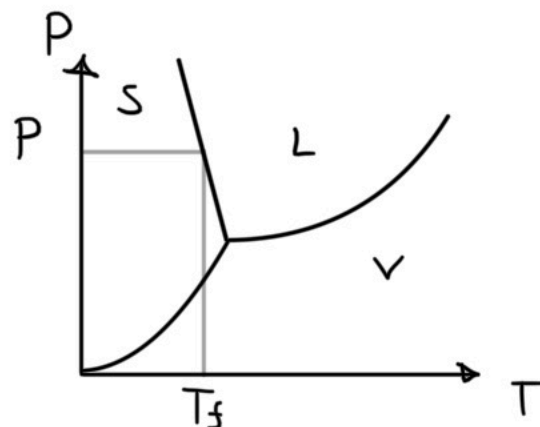


$f_1^L(T, P) = f_1^V(T, P)$ con $T = T_f$, ma per la regola delle fasi $V = 1$, quindi se fisso P ho T_f . Considero ora l'aggiunta



di un soluto che non si miscela con la fase solida. (di solito non è semplice avere

solidi non solubili in altri solidi, ad esempio NaCl si scioglie nel ghiaccio)



$\hat{f}_1^L(T, P) = \hat{f}_1^S(T, P)$ con P fissata, ma ricordando la definizione della fugacità si ha:

$$\mu_1^L(T, P) = \mu_1^S(T, P) \quad (\text{considero } x_1 \rightarrow 1 \text{ e } x_2 \rightarrow 0)$$

$$g_1^L(T, P) + RT \ln x_1 = g_1^S(T, P)$$

$$\ln x_1 = \left(g_1^S(T, P) - g_1^L(T, P) \right) \frac{1}{RT} = -\Delta g_1^{SL}(T, P) \cdot \frac{1}{RT}$$

$$-\frac{d}{dT} \left(\Delta g_1^{SL} / RT \right) \Big|_P = \frac{\Delta h_1^{SL}(T, P)}{RT^2} = \frac{d}{dT} \ln x_1 = \frac{1}{x_1} \frac{dx_1}{dT}$$

$$\frac{dx_1}{dT} = x_1 \frac{\Delta h_1}{RT^2} \quad \text{ma } x_1 \rightarrow 1 \text{ e } dx_1 = -dx_2$$

$$dx_2 = -\frac{\Delta h_1^{SL}}{RT^2} dT$$

Integriamo ora tra gli estremi:

$$\int_0^{x_2} dx_2 = - \int_{T_f}^{T_f + \Delta T_f} \frac{\Delta h_1^{sl}}{RT^2} dT$$

ma posso mettere T fuori e considerarlo costante (T_f), ossia verrebbe $\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f + \Delta T}\right) = \frac{T_f - T}{T_f(T_f + \Delta T)}$ ma ΔT_f è piccolo quindi
 $= \frac{\Delta T_{CR}}{T_f^2}$

$$x_2 = - \frac{\Delta h_1^{sl}}{RT_f^2} \cdot \Delta T_{CR}$$

$$\Delta T_{CR} = - \frac{RT_f^2 x_2}{\Delta h_1^{sl}(T_f)}$$

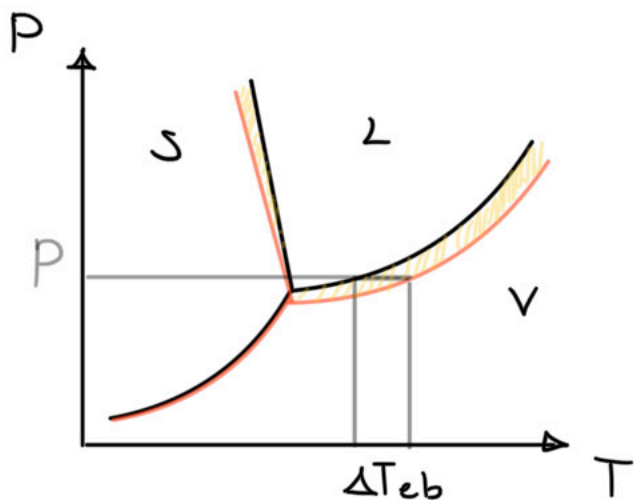
esempio: E' più grande ΔT_{CR} o ΔT_{EB} ? Vediamo con l' H_2O :

$$T_f(H_2O) = 273 K$$

$$\Delta h_1^{sl}(273 K) = 79,8 \text{ Kcal/mol} \approx \Delta h_1^{lv}, \text{ quindi } \Delta T_{CR} > \Delta T_{EB}.$$

Ad esempio con un $w = 32 \text{ g/L}$ di sale, si ha un $\Delta T_{CR} = -2,06^\circ C$ e per una soluzione satura $\Delta T_{CR} = -18^\circ C$

CONFRONTO ΔT_{EB} E ΔT_{CR}



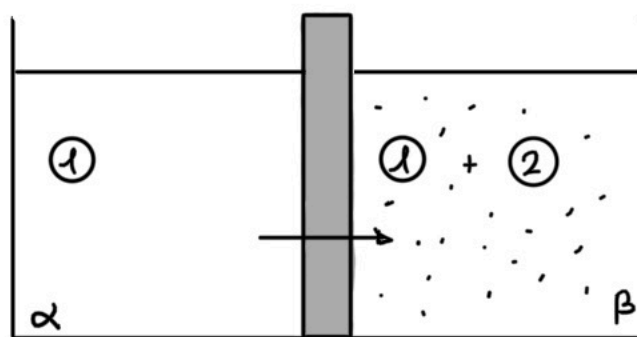
$\hat{p}_1^L = (1 - x_2) \hat{p}_1^L$ (cio' determina una traslazione, non uniforme, della curva. La traslazione è più accentuata nel ramo sinistro)

Se aggiungo x_2 il ramo in basso rimane lo stesso.

In realtà se prendo NaCl come soluto, anche se $\gamma \rightarrow 1$ per $x_2 \rightarrow 0$, non siamo in condizioni ideali a causa delle forze elettrostatiche nei composti ionici. Il problema fu risolto da Debye.

PRESSIONE OSMOTICA

Prendiamo una bacinella con acqua pura e una membrana selettivamente permeabile (lascia passare il solvente ma non il soluto). Un tipo di membrana è il **setaccio molecolare**, che seleziona stericamente le molecole; un'altra invece agisce tramite interazioni elettrostatiche con i solidi ionici.



⚠ Stavolta non ci interessa che il soluto non sia volatile. Consideriamo ora il sistema in figura con T costante e $P^\alpha = P$; a sinistra c'è solo acqua pura, mentre a destra acqua salata. Per osmosi noteremo che si avrà un flusso di acqua nella fase β fino a che i potenziali non si equilibrano:

PRIMA

$$\mu_1^\alpha(T, P^\alpha, x_1^\alpha) > \mu_1^\beta(T, P^\beta, x_1^\beta)$$

$$f_1^\alpha(T, P^\alpha, x_1^\alpha) > f_1^\beta(T, P^\beta, x_1^\beta)$$

Dopo

$$\hat{f}_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha) = \hat{f}_1^\beta(T, P, x_1^\beta)$$

Mettiamo di conoscere la quantità x_2 aggiunta e che $x_1 = 1$ a sinistra.

$$f_1^\alpha(T, P) = \hat{f}_1^\beta(T, P^\beta, 1 - x_2) \quad \text{⚠ Assumo } \alpha = L$$

$$f_1^L(T, P) = \gamma_1 \cdot (1 - x_2) \cdot f_1^L(T, P^\beta)$$

Poniamo il limite di idealità: $\gamma_1 \rightarrow 1$

$$f_1^L(T, P) = f_1^L(T, P^\beta) \cdot (1 - x_2)$$

ma $f_1^L(T, P^\beta)$ si può correggere con Φ

$$\cancel{f_1^L}(T, P) = (1 - x_2) \cdot \cancel{f_1^L}(T, P) \cdot \exp\left(\frac{v_1^L}{RT} (P - P^\beta)\right)$$

Chiamo $(P - P^B) = \Delta P_{osm}$ e osservo che ciò che sta nell'esponenziale è molto piccolo (da Taylor ricordiamo che per $x \rightarrow 0$ si ha $e^x = 1 + x$)

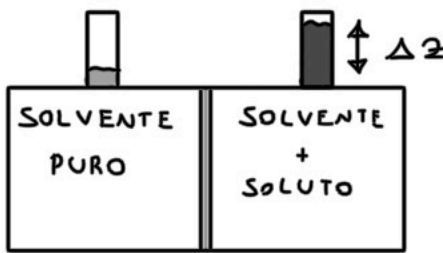
$$1 = (1 - x_2) \left(1 + \frac{v_1^L (P - P^B)}{RT} \right)$$

$$1 = 1 + \frac{v_1^L \Delta P_{osm}}{RT} - x_2 - \frac{x_2 \cdot v_1^L \Delta P_{osm}}{RT}$$

Trascurabile per $x_2 \rightarrow 0$

$$\Delta P_{osm} = \frac{RT}{v_1^L} x_2$$

\longrightarrow



esempio: Quanto è grande ΔP_{osm} ? Consideriamo 1 kg H_2O con $x_2 = 0.02$ (acqua marina), trovo v^L ($T = 298 K$)

$$v_1^L = \frac{1 \text{ m}^3}{\text{moli } H_2O \text{ in } 1 \text{ m}^3} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta P_{osm} = \frac{8.31 \cdot 298}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.02 = 2.74 \cdot 10^6 \text{ Pa} \sim 27 \text{ atm}$$

⚠ L'acqua di mare ha una P di 28 atm. Notiamo che ΔP_{osm} ha un effetto maggiore di quelli precedenti.

Ad esempio è difficile filtrare acqua di mare (una ipotetica membrana dovrebbe resistere a pressioni molto alte)