

TEMA 6

Equilibri entre fases. Dissolucions.

El concepte de fase

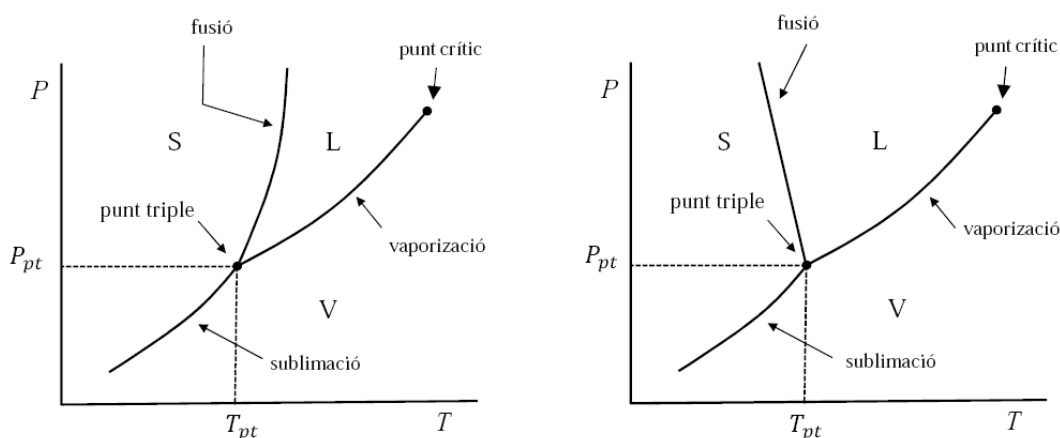
Una fase és un sistema o subsistema de composició química i estructura física homogènia (uniformitat de totes les propietats intensives) que està limitat per una superfície a través de la qual alguna o algunes propietats intensives canvien bruscament.¹

La descripció completa de l'estat d'un sistema constituït per diferents fases en equilibri, ve determinat pels valors numèrics de les variables P , T i les fraccions molars x_i^j (fracció molar del component i a la fase j). Al nombre de variables d'estat intensives que poden modificar-se de forma independent sense que canvie el nombre de fases presents a l'equilibri, s'anomena graus de llibertat. La relació entre el nombre de fases en equilibri (F), el nombre de components (C) i el nombre de graus de llibertat (L) ve donada per la regla de les fases: $F + L = C + 2$.

Cas d'haver un únic component $F + L = 3$. Aleshores:

$$\begin{cases} F = 1 \rightarrow L = 2 \text{ (superfície)} \\ F = 2 \rightarrow L = 1 \text{ (línia)} \\ F = 3 \rightarrow L = 0 \text{ (punt)} \end{cases}$$

És a dir, si tenim un component en una fase ($F = 1$) hi ha dos graus de llibertat ($L = 2$), és a dir ens podem moure en dos dimensions (en la superfície PT) mantenint el sistema en una fase. Si hi ha dues fases, $F = 2$ aleshores hi ha un grau de llibertat ($L = 1$). És a dir, ens podem moure en una línia dins de la superfície PT mantenint les dues fases, però si ens movem de la línia una de les dues fases desapareix. Finalment, hi ha tres fases, $F = 3$ aleshores no hi ha cap grau de llibertat ($L = 0$). És a dir, hi ha un punt (punt triple, P_0T_0) en la superfície PT on coexisteixen les tres fases, però si en movem de P_0T_0 passem a tindre dos o una única fase.



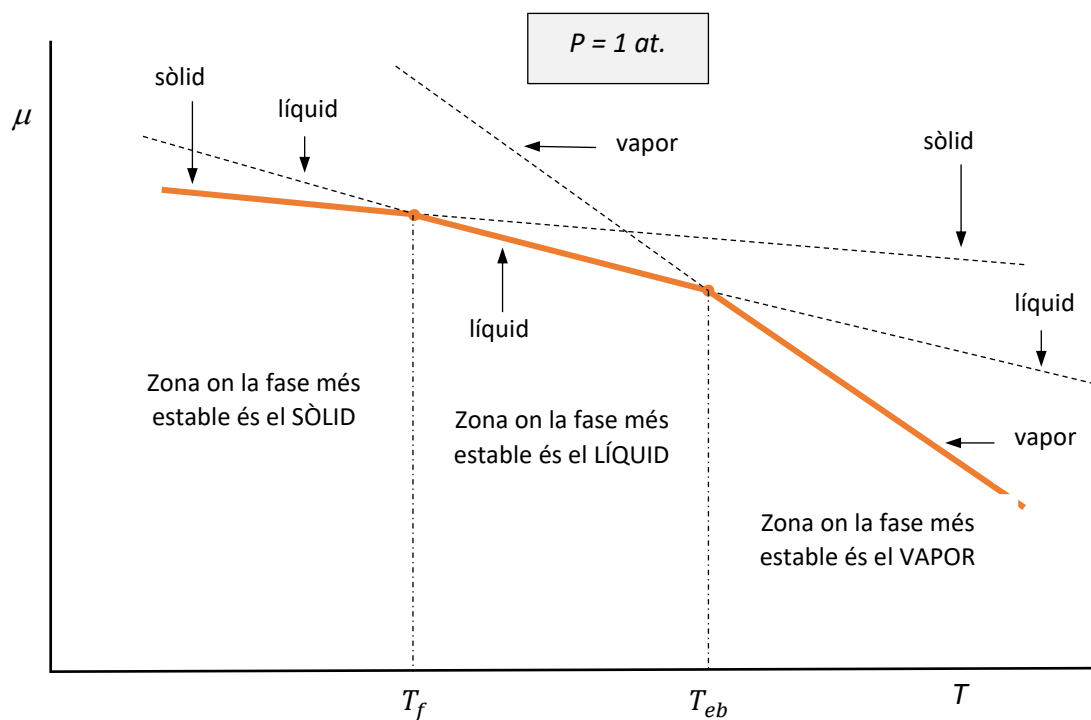
¹ En el cas de fase líquida i vapor aquesta discontinuïtat desapareix en el punt crític. Circumval·lant el punt crític pot haver una transició contínua de fase líquida a vapor sense produir-se en cap moment una descomposició en dues fases. Si hi ha un punt crític el concepte de fases diferents és un realment un conveni, atès que és impossible indicar sense ambigüïtat quins estats del sistema són d'una o altra fase. En el cas a líquids i vapors sols podem parlar de fase en rigor si ambdues coexisteixen simultàniament en contacte. Podríem preguntar-nos si hi ha també un punt crític on hi ha continuïtat entre fase sòlida i líquida. En pag. 321 de Landau i Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté, Barcelona 1988, podem llegir que el punt crític pot existir únicament en aquelles fases on la diferència entre elles és purament quantitativa. Així entre un líquid i un vapor sols són hi ha diferències en la major o menor interacció entre les partícules. En canvi, entre líquid i sòlid hi ha diferències qualitatives: una i altra fase tenen diferent simetria interna. Per tant, sempre podem assignar una o altra simetria al sistema i saber doncs en quina fase estem.

La figura de l'esquerra anterior correspon a una substància on creix el volum en la fusió, que és el cas més freqüent, tot i no ser el cas de l'aigua, figura de la dreta. En qualsevol de les dues figures podem veure que circumval·lant el punt crític podem passar de fase líquida a vapor i vice-versa sense tindre que haver una transició de fase (veure peu de pàgina anterior).

Condicions d'equilibri en els canvis de fase

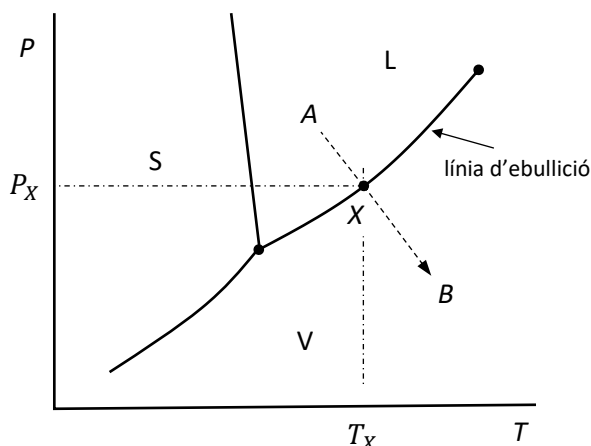
Com vam demostrar en el tema 4, després d'introduir el potencial químic, la força impulsora de la transferència de matèria són les diferències de potencial químic. El sistema evoluciona d'un potencial químic més gran a un més petit.

Imaginem que tenim una fase a unes P, T determinades. Aleshores, canviant per exemple T a P constant, arriba un moment en que hi ha una transferència de matèria i apareix una segona fase en equilibri. Si continuo canviant T hi ha una transferència de matèria completa, desapareix la fase inicial i passa tot el sistema a l'altra fase. La força impulsora de la transferència de matèria, com hem dit, són les diferències de potencial químic. El sistema evoluciona d'un potencial més gran a un més petit. Vol dir açò que, com mostra la figura, canvis en les condicions P, T fan que mentre en la fase A a (P_0, T_0) és el més petit, a P_1, T_1 és la fase B on aquest potencial $\mu^{(B)}(P_1, T_1)$ és el menor. Tanmateix, hi ha coordenades on els potencials químics són iguals, $\mu^{(A)}(P, T) = \mu^{(B)}(P, T)$, aleshores hi ha equilibri i coexistència de fases. Per exemple, les temperatures on són iguals els potencials químics a $P = 1 \text{ at.}$ són les temperatures de fusió i ebullició.



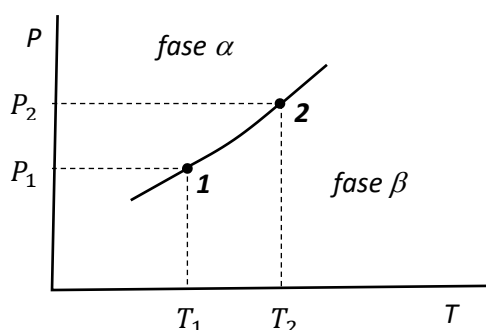
Equació de Clapeyron

Sempre que creuem alguna de les línies d'un diagrama de fases (línia de fusió, de ebullició o sublimació), hi ha un canvi de fase a pressió i temperatura constants (les coordenades pressió i temperatura del punt on creuem la línia).



En passar de l'estat A (líquid) a l'estat B (vapor), creuem la línia d'equilibri líquid-vapor (corba d'ebullició) pel punt X: $P = P_X$ i $T = T_X$. El punt X, en ser un punt de la línia de vaporització, representa un estat d'equilibri entre les fases líquida i vapor.

Considerem un sistema format per dues fases 1 i 2 (per exemple líquid i vapor) en equilibri a la temperatura T_1 i pressió P_1 .



Si estant en 1 fem créixer la temperatura una quantitat infinitesimal dT i fem que, seguint la línia de canvi de fase, la pressió varia en dP , fem cap a l'estat 2. En haver equilibri en 1, $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$. En haver equilibri en 2, $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$, i com el canvi és infinitesimal, $\mu_1^\alpha + d\mu^\alpha = \mu_2^\alpha$ i també $\mu_1^\beta + d\mu^\beta = \mu_2^\beta$. Per tant, $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$.

Finalment, en haver un únic component, $\mu(T, P)$ és l'energia de Gibbs molar $g(T, P)$. Per tant,

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dP = -s^\beta dT + v^\beta dP \rightarrow \Delta s dT = \Delta v dP$$

Com el procés de canvi de fase és reversible a P i T constant, $\Delta s = Q_p/T = \Delta h/T$. Substituint:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

que és l'equació de Clapeyron, la qual permet calcular el pendent de la línia d'equilibri.

En processos de vaporització (ebullició) i sublimació, en passar de fase condensada a fase gas, sempre $v_2 > v_1 \rightarrow \Delta v > 0$. Tanmateix, com aquests processos són endotèrmics, també $\Delta h > 0$, per tant, necessàriament $\frac{dP}{dT} > 0$, i.e., el pendent de la línia $P(T)$ serà positiva (creixent). En conseqüència les temperatures d'ebullició i fusió creixen en la pressió.²

En processos de fusió $v_2 \approx v_1$ i per això $\frac{dP}{dT} \approx \infty$, i.e., la línia de fusió és aproximadament vertical amb un pendent lleument positiva si $v_2 > v_1$ (cas ordinari) o negativa si $v_2 < v_1$ (cas de l'aigua). Les tres línies se creuen al punt triple.

² Per això, a Potosí, Bolívia, a 4.090 metres d'alçada, l'aigua bull a una temperatura aproximada de 85,1°C a causa de la disminució de la pressió atmosfèrica a llocs de gran altitud. Aquesta temperatura és considerablement menor que els 100°C a què bull l'aigua a nivell de la mar.

En vaporització i sublimació, si estem lluny del punt crític, $v_2 \gg v_1$, i.e., $\Delta v = v_2 - v_1 \approx v_2$. Si considerem que el vapor té comportament ideal, $v_2 = RT/P$, i portem aquesta relació a l'equació de Clapeyron, obtenim l'anomenada equació de Clausius- Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \approx \frac{\Delta h}{T \left(\frac{RT}{P} \right)} \rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

Aquesta equació es pot usar en equilibri entre fase condensada (sòlida o líquida) i fase vapor, però mai en equilibris sòlid-líquid (fusió) on rebutjar el volum de fase 1 en front del volum de fase 2 és completament erroni, atès que volums molars de sòlids i líquids d'una mateixa substància a la mateixa temperatura són molt semblants.

Equilibri Líquid-Vapor para mescles líquides binàries. Dissolucions ideals

En el tema 4 vam definir les **dissolucions ideals** com aquelles mescles líquides que donaven compliment a la Llei de Raoult, la qual relacionava la pressió parcial p_i del component i en fase vapor amb la seua fracció molar en fase líquida x_i^l i la pressió de vapor p_i^* del component pur a la temperatura i pressió de la mescla: $p_i = x_i^l p_i^*$.

En el cas de mescles binàries hi ha sols dos components, per tant,

$$P = p_1 + p_2 \xrightarrow{\text{Raoult}} P = x_1^l p_1^* + x_2^l p_2^* \xrightarrow{x_2=1-x_1} P = p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1^l$$

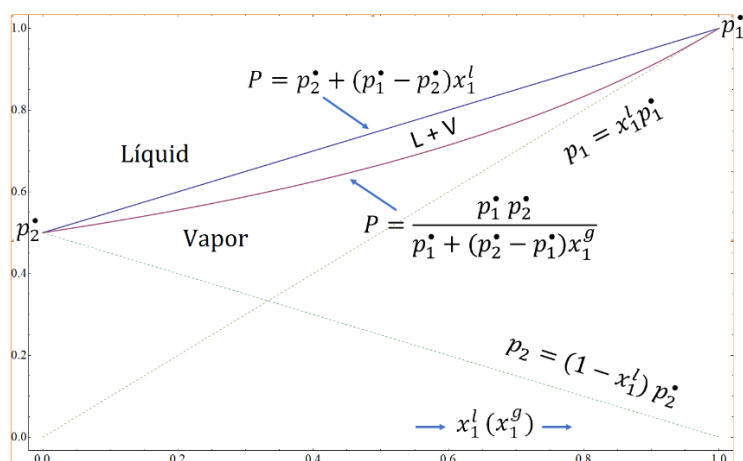
Com la fase gas d'una dissolució ideal és una mescla de gasos ideals, podem invocar la Llei de Dalton per relacionar pressions parcials amb fraccions molars en fase gas: $p_i = x_i^g P$, per tant, des de Dalton i Raoult,

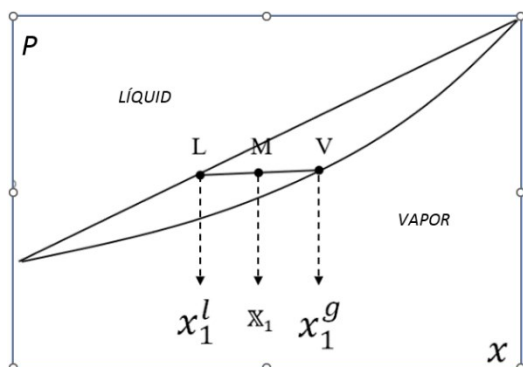
$$p_1 = x_1^l p_1^* = x_1^g P = x_1^g (p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1^l) \rightarrow x_1^l = \frac{x_1^g p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_1^g}$$

Que portat a l'equació de la pressió total ens permet expressar aquest en termes de la fracció molar de fase gas:

$$P = p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1^l = p_2^* + (p_1^* - p_2^*) \frac{x_1^g p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_1^g} \rightarrow P = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_1^g}$$

Fem una simulació usant Mathematica per a $p_1^* = 1$; $p_2^* = 0.5$. Representem en un mateix gràfic la pressió total $P = p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1^l$ i les pressions parcials $p_1 = x_1^l p_1^*$, $p_2 = (1 - x_1^l) p_2^*$, que són equacions de rectes, així com la pressió total $P = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_1^g}$ que és un línia corba:

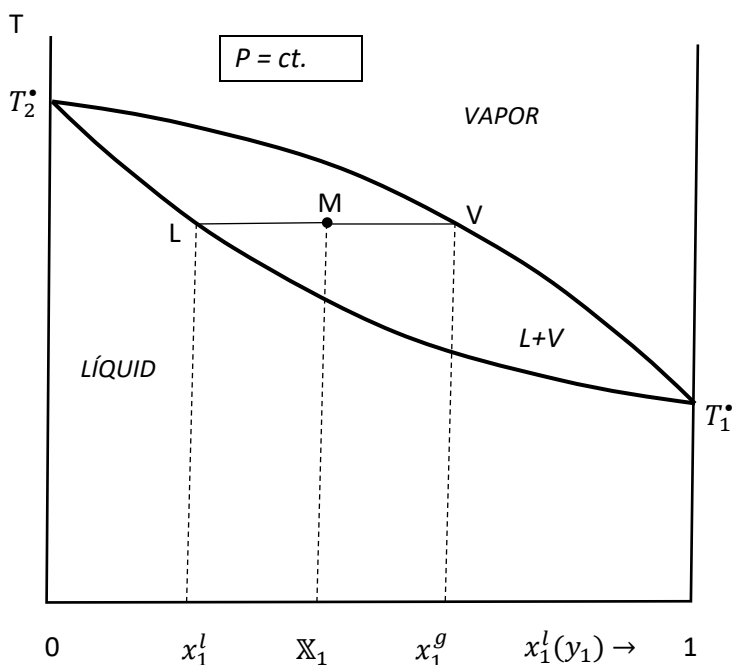




En la part alta del dibuix (altes pressions) hi ha la fase líquida, a la part baixa (baixes pressions) la fase gas, la zona entre línies és la zona de coexistència líquid vapor. Els punts entre línies representen la fase heterogènia. Per exemple el punt M de fracció molar x cal llegir-lo com fase líquida de composició la del punt L més fase vapor a la composició del punt V.

Els mols de líquid i vapor venen determinats per la regla de la palanca³: $n^{liq} \overline{LM} = n^{vap} \overline{MV}$. En la fórmula, n^{liq} representa els mols totals de la fase líquida (una part són del component 1 i la resta del component 2). Igualment, n^{vap} representa mols totals (component 1 + component 2) en fase vapor. Els mols concrets els podem determinar des de $n_i = x_i n$.

També podem construir diagrames líquid-vapor temperatura-composició a pressió total constant.



T_1^* y T_2^* són, respectivament, les temperatures d'ebullició dels components 1 y 2 purs.

A la figura, $T_1^* < T_2^*$, i.e., el component 1 és més volàtil que el 2.

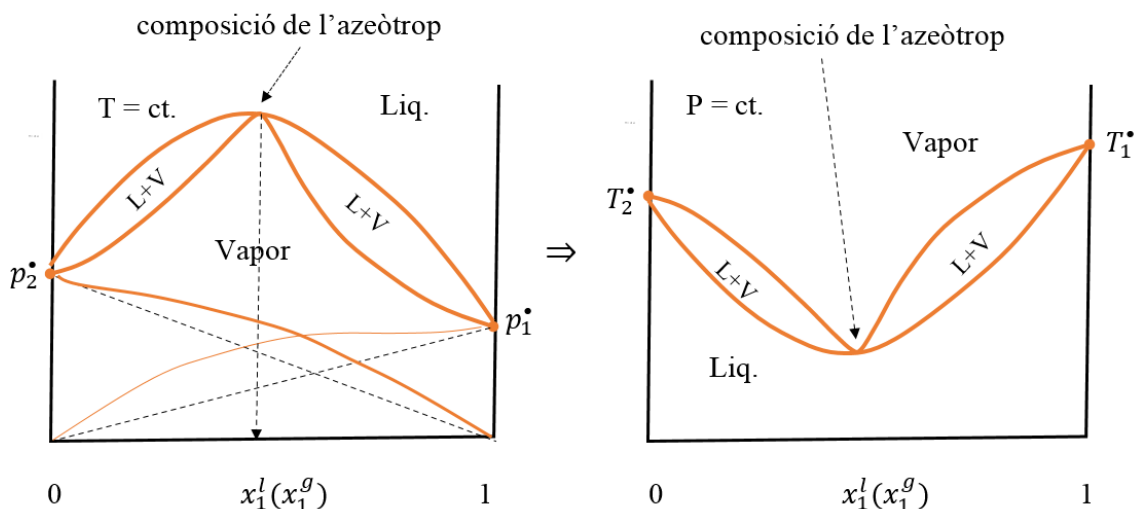
En aquests diagrames a $P = ct.$, la part superior d'altres temperatures correspon a la fase vapor i la part de temperatures baixes la fase líquida. La zona entre corbes és la regió amb dues fases, on la regla de la palanca aplica igual que en els diagrames pressió-composició.

Equilibri Líquid-Vapor en dissolucions reals

Si la dissolució no és ideal, els seus components no compleixen la llei de Raoult i, per tant, les relacions pressió parcial-fracció molar ja no són línies rectes. Quan les desviacions respecte de la llei de Raoult són molt acusades, es poden obtenir diagrames d'equilibri líquid-vapor en què les corbes del líquid i del vapor, $P(x_1^l)$ i $P(x_1^g)$, presenten un màxim o un mínim comú. Aquestes dissolucions, la composició de les quals coincideix amb la composició del màxim (o del mínim),

³ En la figura $\overline{MV} = x_1^g - x_1^0$, $\overline{LM} = x_1^0 - x_1^l$. Si tenim $n = n^l + n^g$ mols totals, tenim $n_1 = nx_1^0$ mols del component "1" que se reparteix en les dues fases: $nx_1^0 = n^l x_1^l + n^g x_1^g$. Per tant, $(n^l + n^g)x_1^0 = n^l x_1^l + n^g x_1^g \rightarrow n^l(x_1^0 - x_1^l) = n^g(x_1^g - x_1^0)$, i.e., $n^l \overline{LM} = n^g \overline{MV}$.

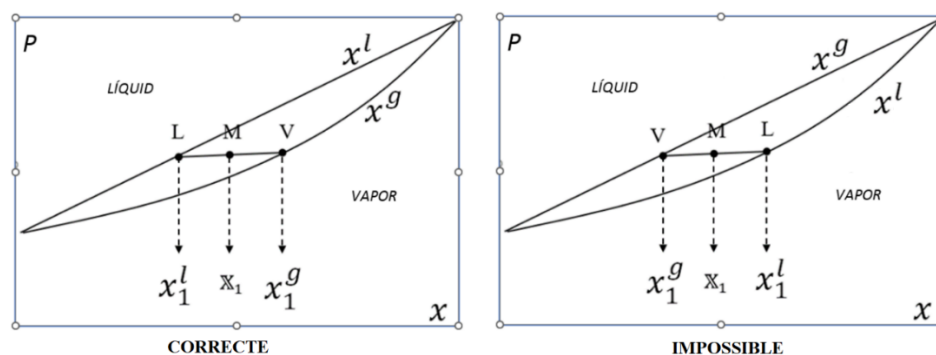
s'anomenen azeòtrops. Un azeòtrop és una mescla líquid-vapor en equilibri on líquid i vapor tenen la mateixa composició.



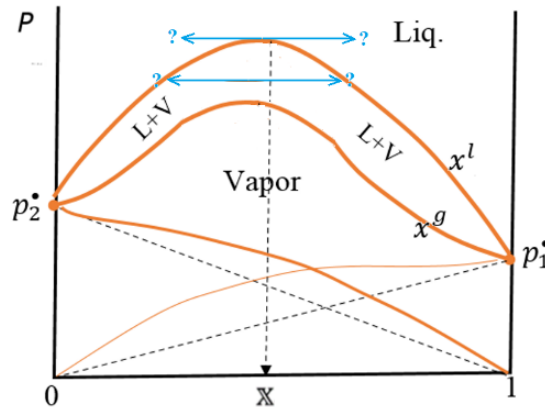
Com veiem a les figures, un azeòtrop de màxim en el diagrama pressió-composició és un azeòtrop de mínim en el diagrama temperatura-composició, i viceversa.

Com ja hem comentat adès i ja vam subratllar en el tema anterior, el comportament dels components en dissolucions reals es desvia de la llei de Raoult, tot i que, quan la fracció molar s'aproxima a la unitat, la línia real es confon amb la recta de Raoult. A més, quan la composició del component s'aproxima a zero, la corba real presenta un tram recte, que NO coincideix amb la llei de Raoult, sinó amb la llei de Henry.

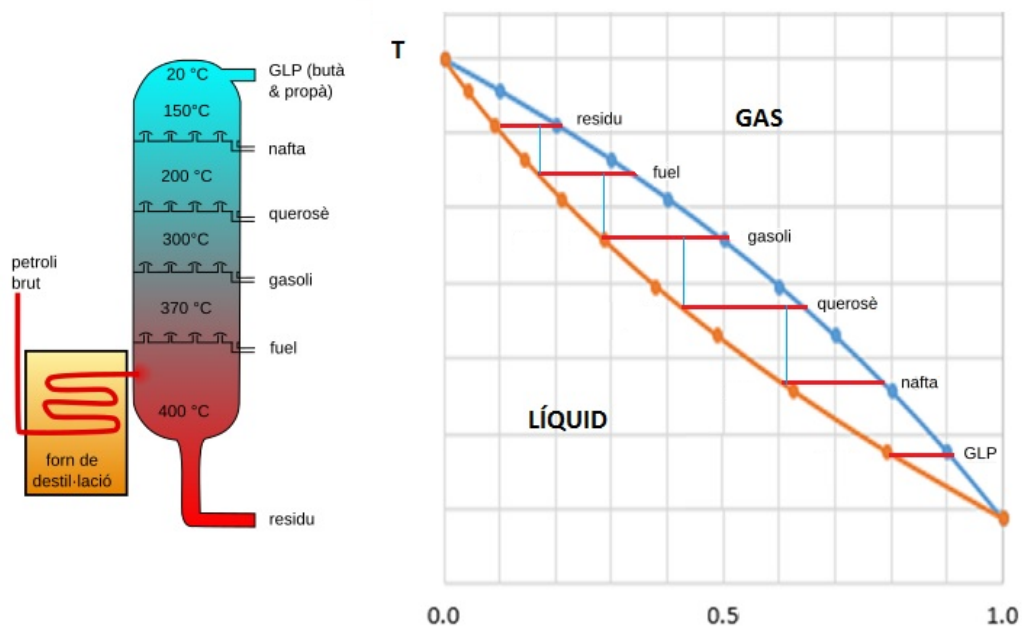
Podem preguntar-nos perquè en el màxim (mínim) de pressió de l'azeòtrop la composició del líquid i vapor són iguals. Per donar una resposta a aquesta pregunta comencem per evidenciar que el resultat trobat en dissolucions ideals, que la corba $P(x^l)$ està per damunt de la corba $P(x^g)$, és extensible a dissolucions reals. En la figura mostrem des de dues possibilitats. La sub-figura de l'esquerra és el resultat correcte per a dissolucions ideals i també reals, la de la dreta és un resultat impossible. Perquè? Per que partint d'un líquid de composició x i disminuint la pressió fem cap a un equilibri líquid-vapor en que la composició del vapor és majoritària en el component menys volàtil, mentre que la composició del líquid és majoritària en el component més volàtil, resultat completament absurd.



Tenint doncs clar que la corba $P(x^l)$ està sempre per damunt de la corba $P(x^g)$. Podríem preguntar-nos si seria possible un cas en que $P(x^l)$ tingués un màxim (un mínim) i en aquest màxim (mínim), la composició de líquid i vapor no foren iguals, com mostra la figura:



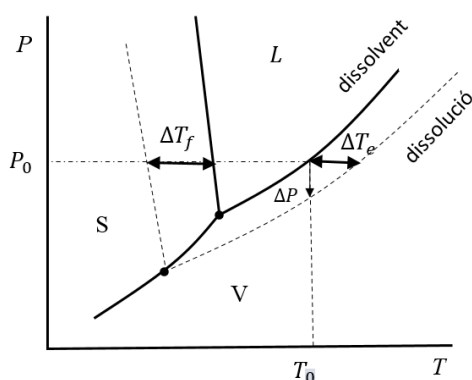
Si tal cosa passés aleshores partint de líquid a la composició x del màxim (i a temperatura constant), en disminuir la pressió aplegaríem a l'equilibri líquid-vapor no hi ha vapor (corba inferior) que pugui tindre aquesta pressió (a aquesta temperatura). Però encara més, si disminuïm encara més la pressió ens trobem amb dos vapors amb distinta composició en equilibri en lloc d'un líquid i un vapor. Aquests són resultats absurds que desapareixen en permetre que les corbes $P(x^l)$ i corba $P(x^g)$ tinguin en comú el màxim (mínim), com succeeix en la realitat on, les substàncies amb màxims (mínims), anomenades azeòtrops, destil·len vapor a la mateixa composició que el líquid. Per exemple, la mescla d'etanol i aigua, forma un azeòtrop per a una concentració del 95,6 % en pes d'alcohol, que bull a una temperatura de 78,2 °C a una pressió de 0,1 MPa. Amb una destil·lació fraccionada s'obté un alcohol amb aquesta concentració. Per aconseguir un compost més pur en alcohol cal utilitzar recursos especials, com per exemple la destil·lació azeotròpica. En aquesta tècnica s'afegeix un tercer component per generar un nou azeòtrop de punt d'ebullició més baix a la vegada que crea dues fases líquides immiscibles (més detalls en https://en.wikipedia.org/wiki/Azeotropic_distillation i referències allí indicades).



Propietats col·ligatives

L'addició d'un solut a un dissolvent provoca una disminució de la pressió de vapor del dissolvent, disminució que és major a major fracció molar del solut. Les propietats relacionades exclusivament amb la proporció de matèria dissolta s'anomenen propietats col·ligatives, les més importants són:

- Descens de la pressió de vapor
- Augment de la temperatura d'ebullició (ebulioscòpia)
- Descens de la temperatura de fusió (crioscòpia)
- Aparició de la pressió osmòtica



Les tres primeres venen il·lustrades en la figura on se representa en un diagrama pressió-temperatura les línies de canvi de fase del dissolvent pur (aigua) i la dissolució. L'ordenada P_0 representa la pressió atmosfèrica i T_0 la temperatura d'ebullició del dissolvent pur. ΔT_f i ΔT_e són el descens crioscòpic i l'augment ebullioscòpic, mentre que ΔP és el descens en la pressió de vapor del dissolvent pur.

Descens de la pressió de vapor

Per al dissolvent podem fer ús de la Llei de Raoult per determinar la disminució de la pressió de vapor: $\Delta p = p_1 - p_1^* = x_1 p_1^* - p_1^* = -x_2 p_1^* < 0$.

Crioscòpia i punt eutèctic

És un fenomen conegut que quan es mescla gel picat -sòlid- amb sal -sòlida- part del gel es fon i l'aigua dissol part de la sal; i el conjunt es refreda per sota de la temperatura a la que estava el gel. Aquest fenomen s'aprofita per tirar sal al gel dels carrers i carreteres i aconseguir desfer-lo, evitant les patinades dels vehicles.

Considerem doncs una dissolució de clorur sòdic en aigua, o de qualsevol dissolució que no forma dissolució en fase sòlida, sinó que cristal·litzen els dos components per separat. Imaginem l'equilibri de la dissolució amb la fase sòlida del component "i" pur, a una determinada temperatura T . Equilibri implica igualtat de potencials químics. En particular, el potencial químic del compost "i" ha de ser el mateix en les dues fases i podem escriure: $\mu_i^s = \mu_i^l$. És a dir: $\mu_i^s = \mu_i^{l,*} + RT \ln x_i$. Per tant,

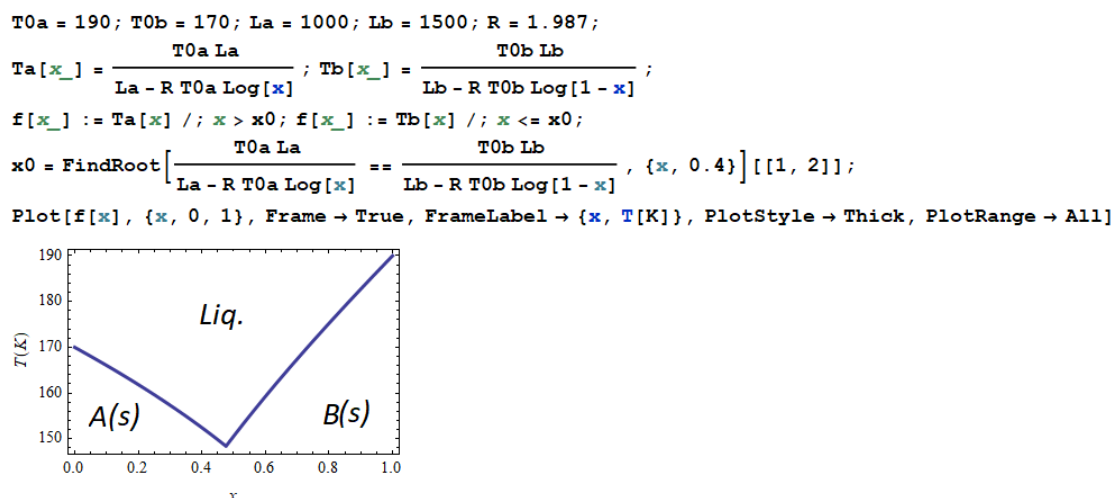
$$\ln x_i = -\frac{\mu_i^{l,*}}{RT} + \frac{\mu_i^s}{RT} \rightarrow \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \mu_i^{l,*}/T}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \mu_i^s/T}{\partial T} \right)_p$$

Si recordem la relació $\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$, podem escriure la darrera equació en la forma:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_p = \frac{h_i^{l,*} - h_i^s}{RT^2} \approx \frac{\Delta h}{RT^2}$$

On Δh és l'entalpia del canvi de fase a la temperatura T , que podem considerar aproximadament igual a la del canvi de fase a la temperatura T_0 de fusió del component pur. La integració de l'equació entre el component pur ($x = 1, T = T_0$) i una determinada dissolució ($x < 1, T$), dóna lloc a: $\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \ln x$, que aïllant la T permet obtenir: $T = \frac{T_0 \Delta h}{\Delta h - R T_0 \ln x}$. Intencionadament hem canviat x_i per x , per fer palès que pot aplicar l'equilibri de la dissolució amb fase sòlida a qualsevols dels dos components.

Tot seguit mostrem una simulació amb Mathematica de la fórmula $T = \frac{T_0 \Delta h}{\Delta h - R T_0 \ln x}$ aplicada als dos components per a valors concrets de temperatures i calors de fusió:



Adonem-nos que representem entre component pur ($x = 1$) i la composició del mínim de temperatura (punt Eutèctic) que és el punt on es creuen les dues línies de temperatura. A la dreta de l'eutèctic se separa un dels components de la mescla en forma sòlida i a l'esquerra l'altre.

Descens crioscòpic i augment ebulloscòpic

Considerem primer l'equilibri sòlid líquid per al que just abans hem obtingut per al component majoritari (dissolvent) l'expressió: $\frac{\Delta h_f}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \ln x_d$. En una dissolució binària, $x_d = 1 - x_s$, $\rightarrow \ln x_d = \ln (1 - x_s) \approx -x_s$, que substituint en l'equació anterior trobem $\frac{\Delta h_f}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} = \frac{\Delta h_f}{R} \frac{\Delta T}{T T_0} = -x_s \rightarrow \Delta T = -\frac{R T T_0}{\Delta h_f} x_s \equiv -k_c x_s$

on $k_c = \frac{R T T_0}{\Delta h_f} > 0$ és la constant crioscòpica i la fórmula trobada ens indica un descens de temperatura proporcional a la fracció molar del solut.

Si considerem l'equilibri entre una dissolució líquida i el vapor del dissolvent⁴ i igulem els potencials químics trobem $\mu_d^{l*} + RT \ln x_d^l = \mu_d^v \rightarrow \ln x_d^l = \frac{\mu_d^v}{RT} - \frac{\mu_d^{l*}}{RT}$. Si derivem:

$$\left(\frac{\partial \ln x_d^l}{\partial T} \right)_P = \frac{h_d^{l*} - h_d^v}{RT^2} \approx - \frac{\Delta h_v}{RT^2}$$

Atès que $\ln x_d \approx -x_s$, $\frac{\partial x_s}{\partial T} = \frac{\Delta h_v}{RT^2}$ que integrant entre component pur ($x_s = 0$, $T = T_0$) i una dissolució ($x_s > 0$, T), dóna lloc a: $x_s = \frac{\Delta h_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta h_v}{R T T_0} (T - T_0) = \frac{\Delta h_v}{R T T_0} \Delta T$,
 $\rightarrow \boxed{\Delta T = \frac{R T T_0}{\Delta h_v} x_s = k_e x_s}$, on $k_e = \frac{R T T_0}{\Delta h_v} > 0$ és la constant ebulloscòpica i la fórmula trobada ens indica un augment de temperatura proporcional a la fracció molar del solut.

La pressió osmòtica

Abans d'entrar en matèria farem un experiment: Triem dues carlotes semblants de la mateixa grandària i frescor, una la submergim en un got amb aigua, l'altra en un got amb aigua i sal. Esperem 48 h. Què observem? Que la carlota que estava submergida en aigua s'ha fet més gran i la submergida en aigua i sal s'ha fet més petita.

Per què ha passat això? Perquè les cèl·lules vegetals, com les cèl·lules de les carlotes, estan recobertes per membranes semipermeables que només deixen passar algunes substàncies com l'aigua. Quan la concentració de sals fora i dins de les cèl·lules de la carlota és diferent, els potencials químics són diferents i l'aigua creua la membrana canvia les concentracions fins a igualar els potencials químics. Per això, com l'aigua del got sense sal conté MENYS sals que l'aigua de l'interior de les cèl·lules de la carlota, aigua exterior entra en la carlota per diluir la concentració interna, de manera que la carlota s'unfla, creix en grandària. En canvi, al got amb aigua i sal, l'aigua exterior té MÉS sals que la de l'interior de les cèl·lules de la carlota i aleshores l'aigua flueix des de la carlota cap a fora per diluir l'aigua salada. Com a resultat, observem que la carlota s'arruga.

A la sobrepressió que genera la diferencia de concentració a través d'una membrana semipermeable s'anomena pressió osmòtica i anomenem osmosi al pas de l'aigua (o un altre dissolvent) a través d'una membrana semipermeable des d'una solució menys concentrada cap a una altra més concentrada per tal d'igualar les concentracions.⁵

Calculem la pressió osmòtica entre aigua pura i una dissolució de sal dins d'una membrana que sols permet el pas de l'aigua. Anomenem P a la pressió exterior. El potencial químic del dissolvent a un costat i altre de la membrana són iguals si hi ha equilibri:⁶

⁴En una dissolució diluïda d'una sal, la pressió de vapor de la sal és rebutjable en front de la del dissolvent, de manera que el vapor en equilibri podem considerar que és dissolvent pur.

⁵ Una de les aplicacions de l'osmosi és la depuració de l'aigua. En aquest cas se fa servir osmosi inversa o contra-osmosi. En aquest cas, es força l'aigua, per exemple aigua de mar, a passar a través d'una membrana semipermeable sotmetent-la a pressió. Com les sals no travessen la membrana i l'aigua sí, l'aigua que s'obté a l'altre costat de la membrana és més pura, podent arribar a fer-la potable (adonem-nos que ací l'aigua es mou des de la solució més concentrada cap a la més diluïda per acció d'una pressió aplicada i és per això que a aquest procés l'anomenem d'osmosi inversa).

⁶ Com les concentracions dins i fora de la membrana són diferents, per mantenir la igualtat les pressions han de ser diferents. A la sobre-pressió Π és el que anomenem pressió osmòtica.

$$\mu_1(P + \pi, T, x_1) = \mu_1^*(P, T)$$

El potencial químic del dissolvent dins de la membrana, escrit respecte l'estat de referència de fracció molar x_1 unitat, és:

$$\mu_1(P + \pi, T, x_1) = \mu_1^*(P + \pi, T) + RT \ln x_1,$$

Per tant, $\mu_1^*(P, T) = \mu_1^*(P + \pi, T) + RT \ln x_1$, que reescrivim:

$$RT \ln x_1 = \mu_1^*(P, T) - \mu_1^*(P + \pi, T) = \int_{P+\pi}^P \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P+\pi}^P v_1^l dP \approx -v_1^l \pi$$

$$\rightarrow \pi = -\frac{RT}{v_1^l} \ln x_1 = -\frac{RT}{v_1^l} \ln (1 - x_2) \approx \frac{RT}{v_1^l} x_2 \approx \frac{RT}{v_1^l} \frac{n_2}{n_1}$$

on hem fet ús de $n_2 \ll n_1 \rightarrow n_1 + n_2 \approx n_1$ i de l'expansió $\ln (1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} + \dots$, que si $x \downarrow$ resulta ser aproximadament igual a $-x$.

El volum de la dissolució $V = n_1 v_1^l + n_2 v_2^l$. Com $n_2 \ll n_1$, $v_1^l \approx V/n_1$, de manera que:

$$\pi = \frac{RT}{V/n_1} \frac{n_2}{n_1} \rightarrow \boxed{\pi V = n_2 RT}$$

que és l'anomenada equació de van't Hoff de la pressió osmòtica, que indica que, en dissolucions molt diluïdes, les molècules de solut en el dissolvent se comporten com les d'un gas ideal que ocupa el mateix volum a la mateixa temperatura.