

# Le proprietà colligative delle soluzioni

## Le proprietà colligative

Alcune proprietà delle soluzioni, per esempio la densità e il pH, dipendono oltre che dalla **concentrazione** delle particelle di soluto, **anche dalla natura dei componenti della soluzione**.

soluzione 0.1 M NaOH: pH = 13

soluzione 0.1 M HCl: pH = 1

soluzione 0.001 M HCl: pH = 3

Le **proprietà colligative**, invece, sono proprietà fisiche delle soluzioni che dipendono soltanto dal **numero di particelle distinte** - (molecole, ioni, macromolecole) che compongono la soluzione e **non dalla natura delle particelle stesse**.

a 25 °C:

soluzione 0.1 M NaOH:  $p = 4.9$  atm

soluzione 0.1 M HCl:  $p = 4.9$  atm

soluzione 0.067 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :  $p = 4.9$  atm

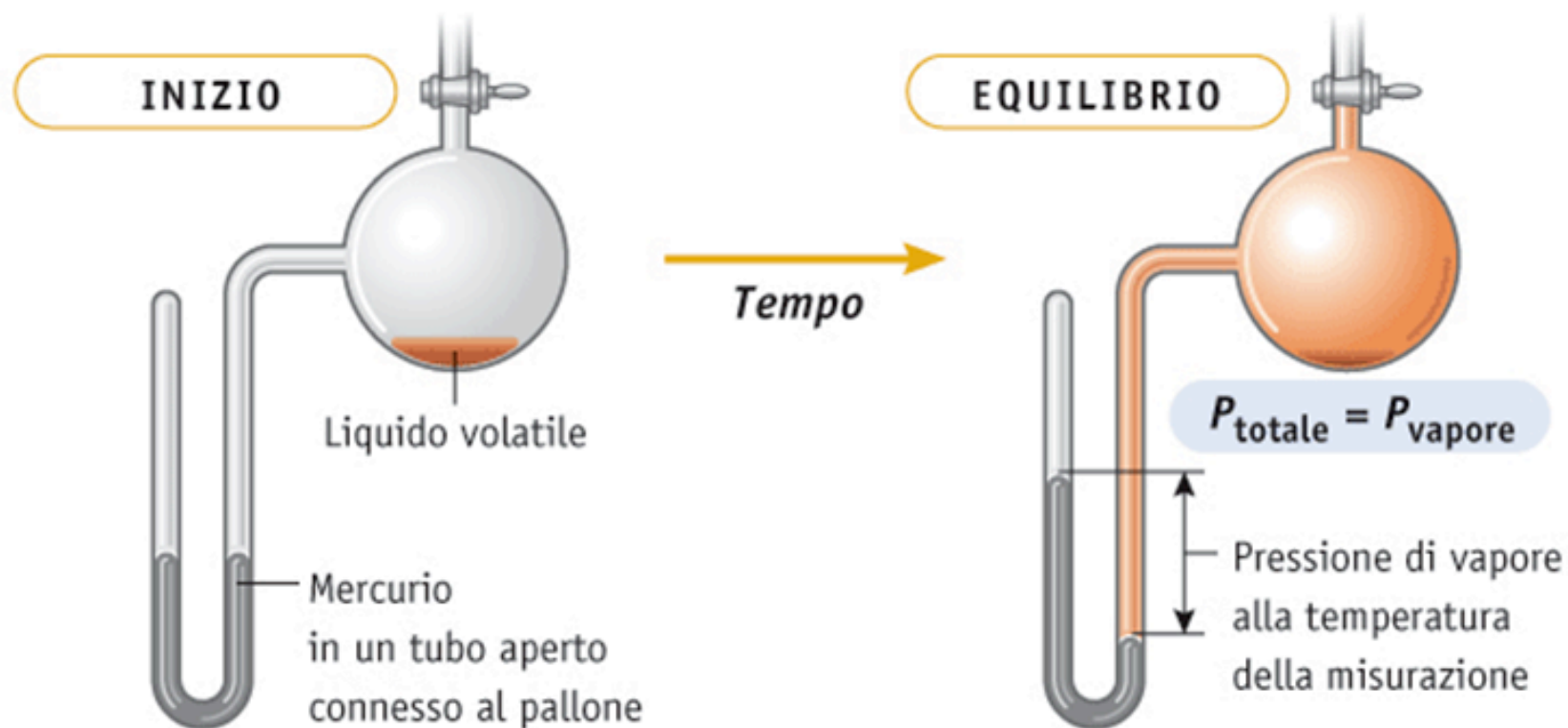
Quando si aggiunge un **soluto non volatile** a un **solvente**, le proprietà fisiche della soluzione sono diverse da quelle del solvente puro.

### proprietà colligative

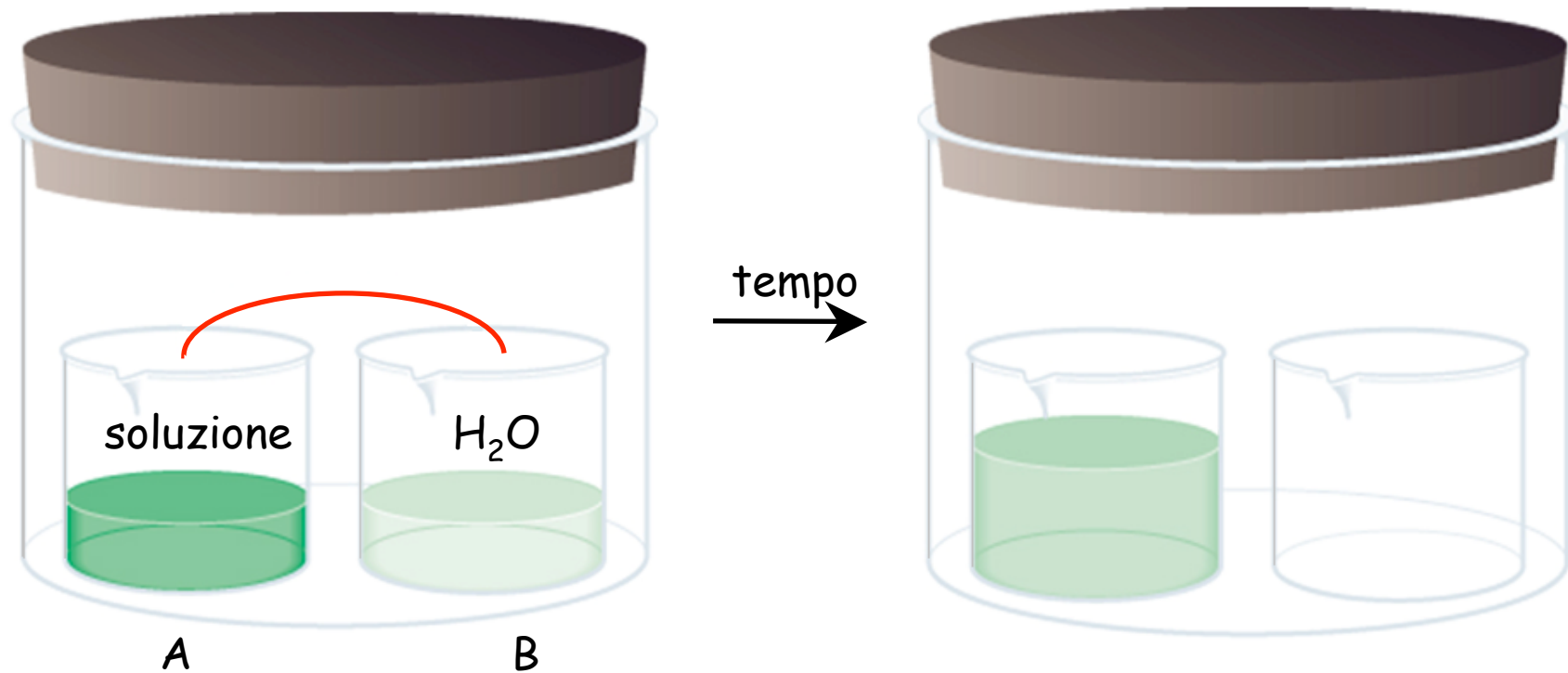
- abbassamento della tensione di vapore ( $P_{\text{solvente}} = -i X_{\text{solvente}} P^{\circ}_{\text{solvente}}$ )
- innalzamento ebullioscopico ( $DT_{\text{eb}} = i K_{\text{eb}} m$ )
- abbassamento crioscopico ( $DT_{\text{cr}} = i K_{\text{cr}} m$ )
- pressione osmotica ( $p = i cRT$ )

# La tensione di vapore

Se si pone un liquido volatile in un recipiente chiuso, esso evapora fino a quando la **velocità di evaporazione uguaglia la velocità di condensazione**. In questo stato finale il sistema è in **equilibrio dinamico**. Quando si è raggiunto l'equilibrio è possibile misurare la **pressione di vapore**.

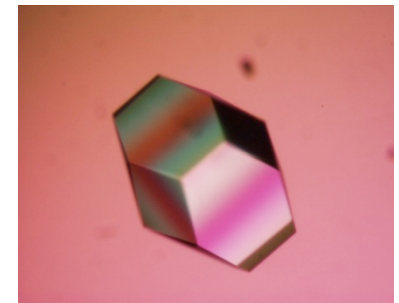


## Un esperimento semplice: la diffusione di vapore



Quando un soluto è sciolto in acqua, la pressione del vapore sopra la soluzione è **minore** di quella sopra all'acqua pura. All'equilibrio vapor d'acqua proveniente dal recipiente B **condensa** nel recipiente A.

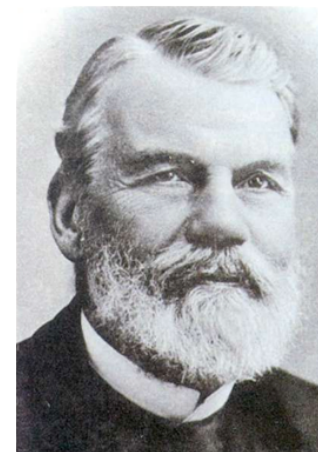
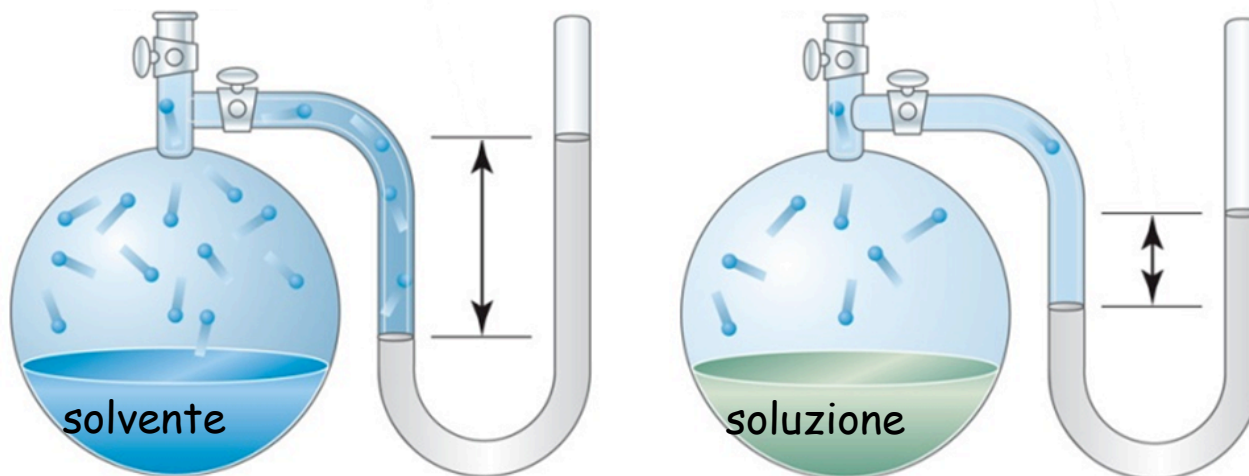
La **diffusione di vapore** è utilizzata nella preparazione di cristalli proteici (immagine: un cristallo di lisozima)



## Legge di Raoult

Consideriamo la soluzione di un soluto non volatile, non elettrolita in un solvente volatile.

$$P^{\circ}_{\text{solvente}} > P_{\text{solvente}}$$



François-Marie Raoult  
(1830-1901)

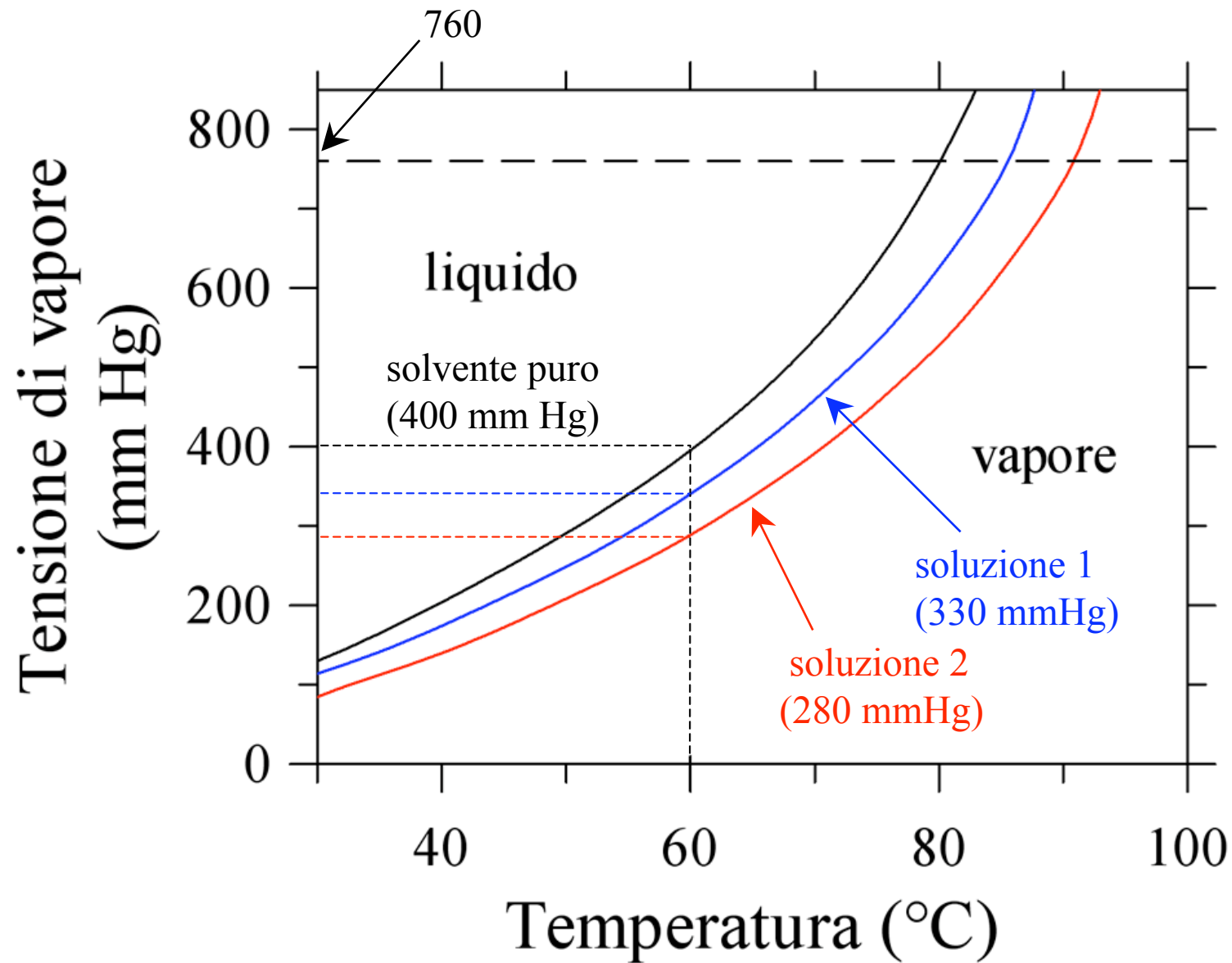
La **legge di Raoult** stabilisce che:

$$P_{\text{solvente}} = X_{\text{solvente}} P^{\circ}_{\text{solvente}}$$

dove  $X_{\text{solvente}} = \frac{n_{\text{solvente}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}}$

la **tensione di vapore del solvente** sopra la soluzione  $P_{\text{solvente}}$ , è uguale alla **tensione di vapore del solvente puro**,  $P^{\circ}_{\text{solvente}}$ , moltiplicata per la **frazione molare del solvente**  $X_{\text{solvente}}$ . Poiché  $X_{\text{solvente}} < 1$ , si avrà un **abbassamento** della tensione di vapore rispetto al solvente puro.

Diagramma di stato di una soluzione di benzene ( $C_6H_6$ ) con un soluto non volatile



La legge di Raoult si può modificare per valutare direttamente l'abbassamento della pressione di vapore del solvente nella soluzione,  $\Delta P_{\text{solvente}}$ , in funzione della frazione molare del soluto:

$$\Delta P_{\text{solvente}} = P_{\text{solvente}} - P^{\circ}_{\text{solvente}} \quad (< 0)$$

In base alla legge di Raoult:  $P_{\text{solvente}} = x_{\text{solvente}} P^{\circ}_{\text{solvente}}$   
che sostituita nella precedente:

$$\Delta P_{\text{solvente}} = x_{\text{solvente}} P^{\circ}_{\text{solvente}} - P^{\circ}_{\text{solvente}} = -(1 - x_{\text{solvente}}) P^{\circ}_{\text{solvente}}$$

$$\Delta P_{\text{solvente}} = -x_{\text{soluto}} P^{\circ}_{\text{solvente}}$$

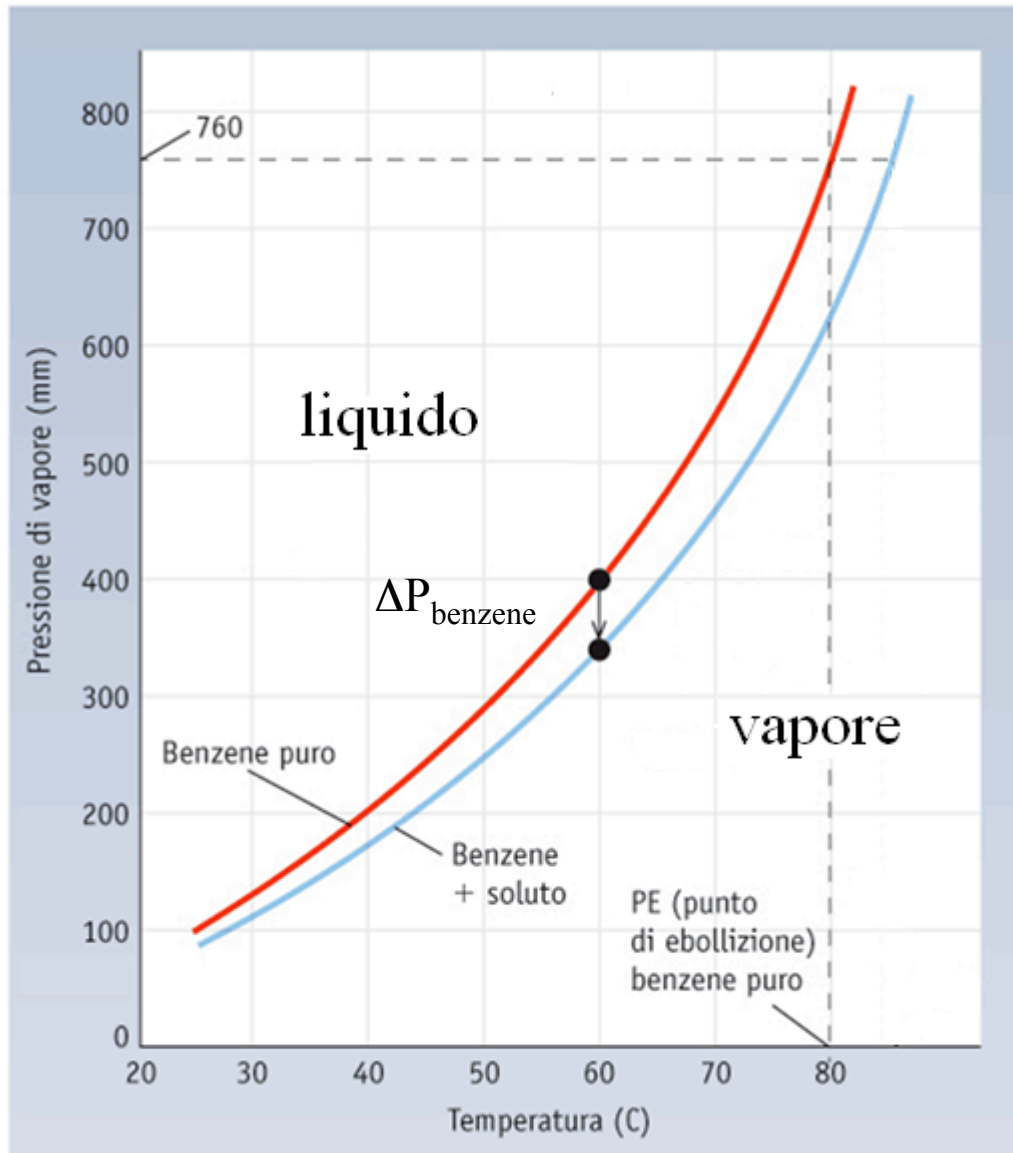
Quindi l'abbassamento della pressione di vapore del solvente nella soluzione è **proporzionale alla frazione molare del soluto**.

**N.b.:**  $x_{\text{solvente}} + x_{\text{soluto}} = 1$

Es. Se il 45% delle molecole in una soluzione sono molecole di soluto ( $x_{\text{soluto}} = 0.45$ ), allora l'abbassamento della pressione di vapore del solvente è pari al 45 % della pressione di vapore del solvente puro.



## Diagramma di stato del benzene puro e in soluzione



La curva rossa rappresenta la dipendenza della tensione di vapore del benzene ( $M = 78 \text{ g/mol}$ ) dalla temperatura.

La curva celeste rappresenta la tensione di vapore di una soluzione ottenuta sciogliendo 0.20 moli di un soluto in 0.1 kg di benzene, cioè 2 m.

A  $60^\circ\text{C}$ :  $P^\circ_{\text{benzene}} = 400 \text{ mm Hg}$ . Nella soluzione la frazione molare del soluto vale:

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{(n_{\text{soluto}} + n_{\text{benzene}})} = 0.135$$

$$\Delta P_{\text{benzene}} = -0.135 \cdot 400 = -54 \text{ mm Hg}$$

La tensione di vapore del benzene nella soluzione si abbassa di 54 mm Hg.

Come la legge dei gas perfetti, la legge di Raoult descrive un modello idealizzato di soluzione: **la soluzione ideale**.

In una soluzione ideale tutte le interazioni intermolecolari hanno la stessa forza:

- soluto-soluto
- solvente-solvente
- soluto-solvente

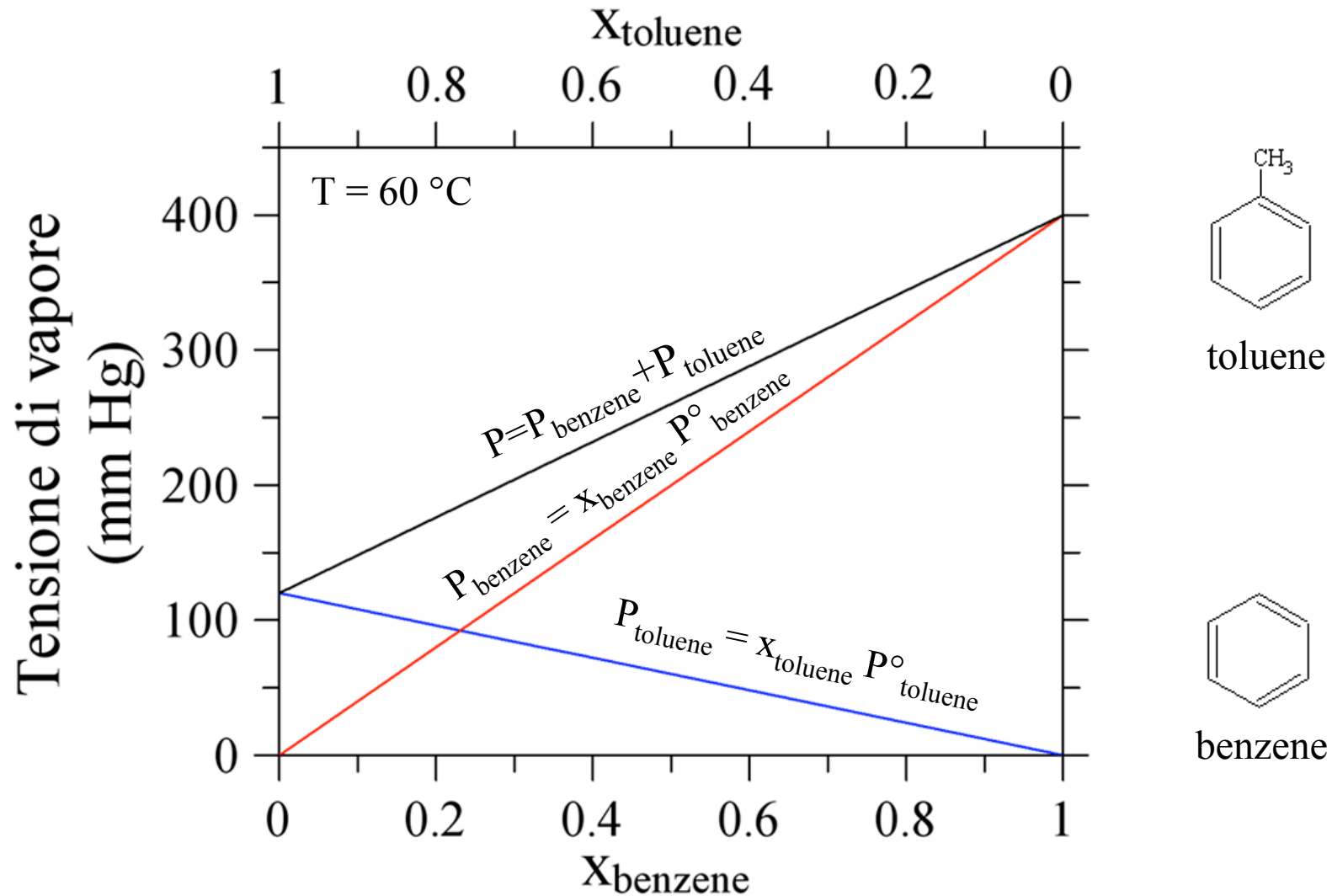
Nel caso generale in cui **anche il soluto è volatile** la legge di Raoult afferma che la tensione di vapore di una soluzione  $P$  è la **somma delle pressioni parziali dei vapori** dei costituenti in equilibrio con la soluzione:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n x_i P_i^0$$

Per una soluzione binaria, formata cioè da due componenti (A e B)

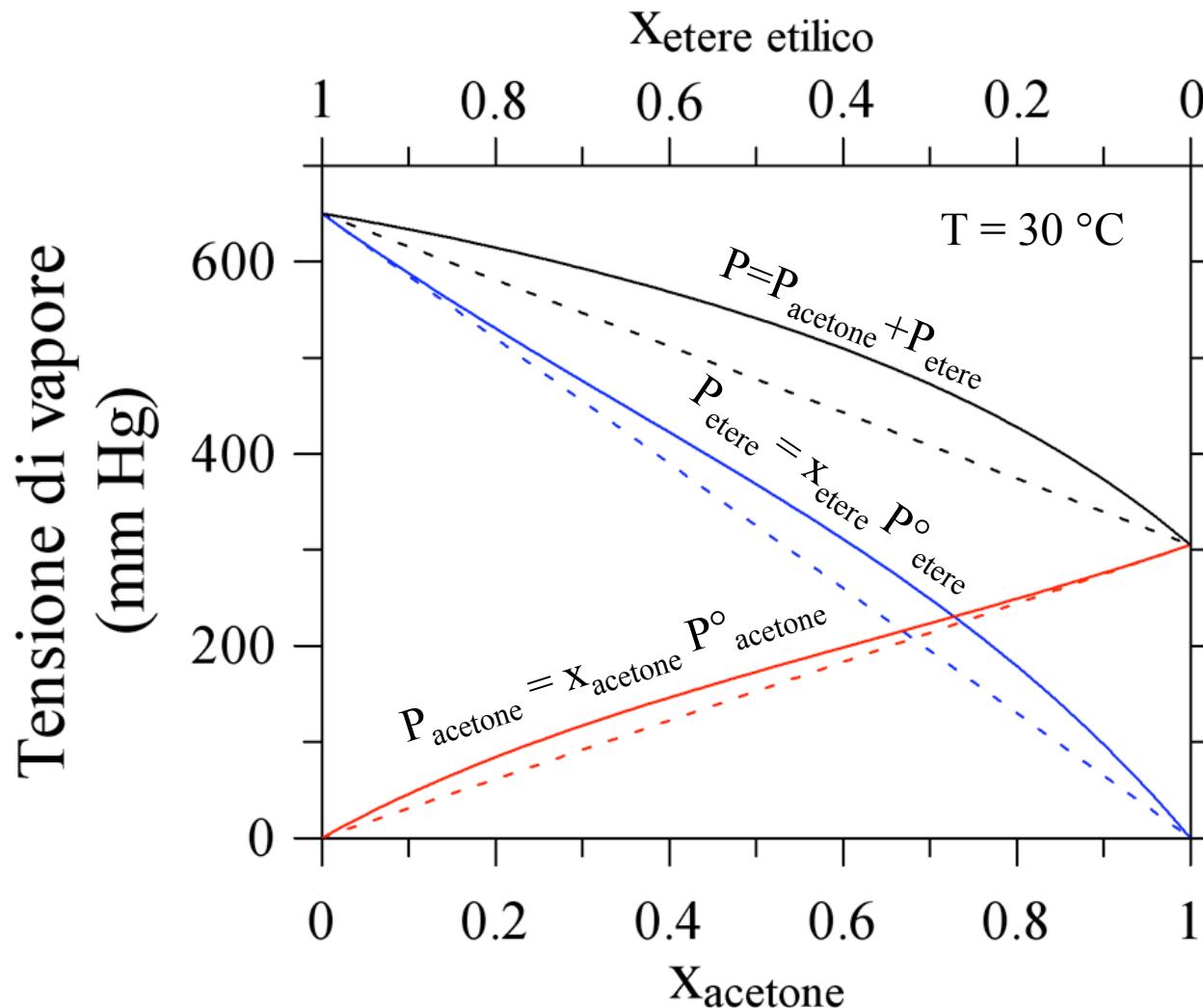
$$P = P_A + P_B = x_A P_A^0 + x_B P_B^0$$

Le sostanze le cui miscele seguono la legge di Raoult hanno in genere **strutture molecolari simili**, ad es. benzene ( $C_6H_6$ ) e toluene ( $C_7H_8$ ). In queste soluzioni le interazioni **A-A e B-B** sono praticamente **uguali** alle interazioni **A-B**.

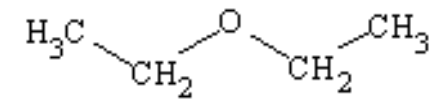


Nella maggior parte dei casi però **le soluzioni non obbediscono alla legge di Raoult** (tranne che per soluzioni diluite).

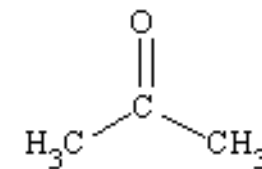
Si hanno **deviazioni positive** quando le attrazioni intermolecolari nei componenti puri (**A-A** e **B-B**) sono **maggiori** che nella miscela (**A-B**), ad es. etere dietilico ( $C_4H_{10}O$ ) e acetone ( $C_3H_6O$ ).



linee tratteggiate =  
comportamento ideale

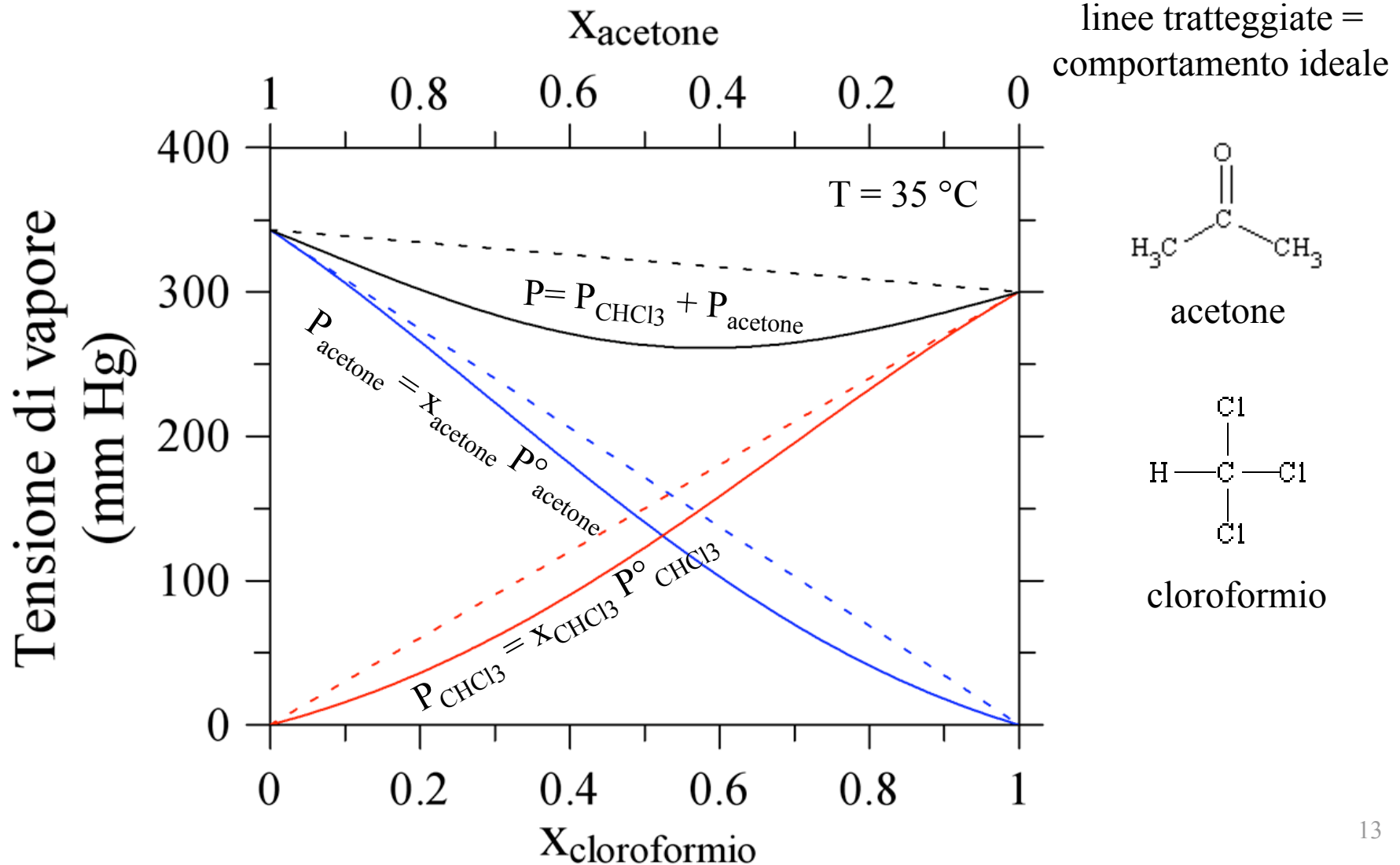


etere dietilico



acetone

Si hanno **deviazioni negative** quando le attrazioni intermolecolari nei componenti puri (A-A e B-B) sono **più deboli** che nella miscela (A-B), ad es. cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) e acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).



Esempio 1: Se 651 g di glicol etilenico ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $M = 62.07 \text{ g/mol}$ ) vengono sciolti in 1.5 kg di  $\text{H}_2\text{O}$ , quale sarà la tensione di vapore dell'acqua in equilibrio con la soluzione a  $90^\circ\text{C}$  ( $P^\circ_{\text{acqua}} = 525.8 \text{ mm Hg}$  a  $90^\circ\text{C}$ ). Si assuma un comportamento ideale.

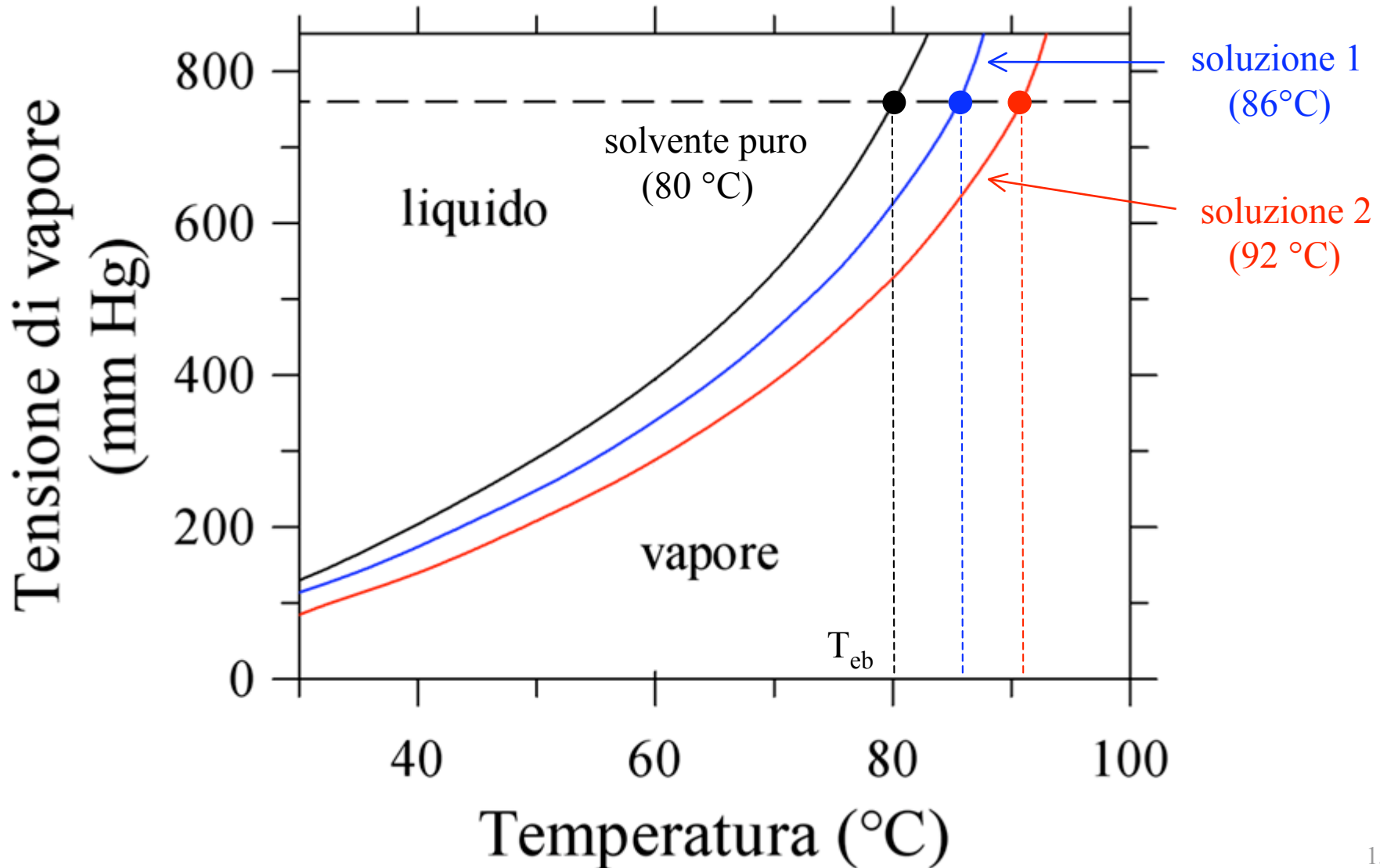
Soluzione.

$$x_{\text{solvente}} = \frac{n_{\text{solvente}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}} = \frac{\frac{1500}{18}}{\frac{651}{62.07} + \frac{1500}{18}} = 0.888$$

$$P_{\text{solvente}} = x_{\text{solvente}} P^\circ_{\text{solvente}} = 0.888 \cdot 525.8 = 466.9 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta P_{\text{solvente}} = -x_{\text{soluto}} P^\circ_{\text{solvente}} = (1 - 0.888) \cdot 525.8 = -58.9 \text{ mm Hg}$$

Una conseguenza importante della legge di Raoult è che una diminuzione della tensione di vapore causata dal soluto non volatile determina **un aumento del punto di ebollizione della soluzione**.



Esiste una relazione semplice fra l'innalzamento del punto di ebollizione e la concentrazione molale: l'aumento del punto di ebollizione  $\Delta T_{eb}$  è direttamente proporzionale alla molalità del soluto

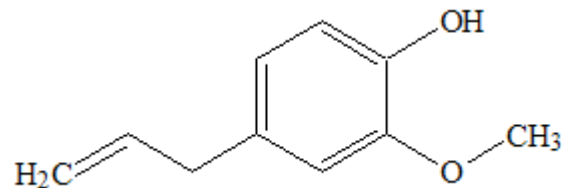
$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m$$

La costante di proporzionalità  $K_{eb}$  (detta *costante ebullioscopica*) dipende dalla natura del solvente ed ha unità di  $^{\circ}\text{C} / m$  ( $^{\circ}\text{C} \text{ kg/mol}$ ).

solvente	$T_{eb}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_{eb}$ ( $^{\circ}\text{C}/m$ )
$\text{H}_2\text{O}$	100	0.515
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	34.55	1.824
$\text{CS}_2$	46.23	2.35
$\text{C}_6\text{H}_6$	80.10	2.53
$\text{CCl}_4$	76.75	4.48
camfora	207.42	5.611



Esempio 2: La formula molecolare dell'eugenolo (essenza dei chiodi garofano) è  $C_{10}H_{12}O_2$  ( $M = 164.2 \text{ g/mol}$ ). Qual'è il punto di ebollizione di una soluzione contenente 0.144 g di questo composto sciolti in 10 g di benzene? (per il benzene  $K_{eb} = 2.53 \text{ }^\circ\text{C/m}$ ,  $T_{eb} = 80.1 \text{ }^\circ\text{C}$ )



Soluzione. È sufficiente moltiplicare la molalità del soluto per la costante ebullioscopica

$$m_{\text{eugenolo}} = \frac{n_{\text{eugenolo}}}{W_{\text{benzene}}} 10^3 = \frac{0.144}{10} 10^3 = 0.087 \text{ m}$$

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} m = 2.53 \cdot \frac{0.144}{10} 10^3 = 0.222 \text{ }^\circ\text{C}$$

Poiché il punto di ebollizione si innalza rispetto a quello del solvente puro, il punto di ebollizione della soluzione è:

$$80.1 + 0.222 = 80.322 \text{ }^\circ\text{C}$$

Un'altra conseguenza della presenza di un soluto in una soluzione è che il **punto di congelamento** della soluzione è **più basso** di quello del solvente puro. Per una soluzione ideale l'abbassamento del punto di congelamento (abbassamento crioscopico) è dato da:

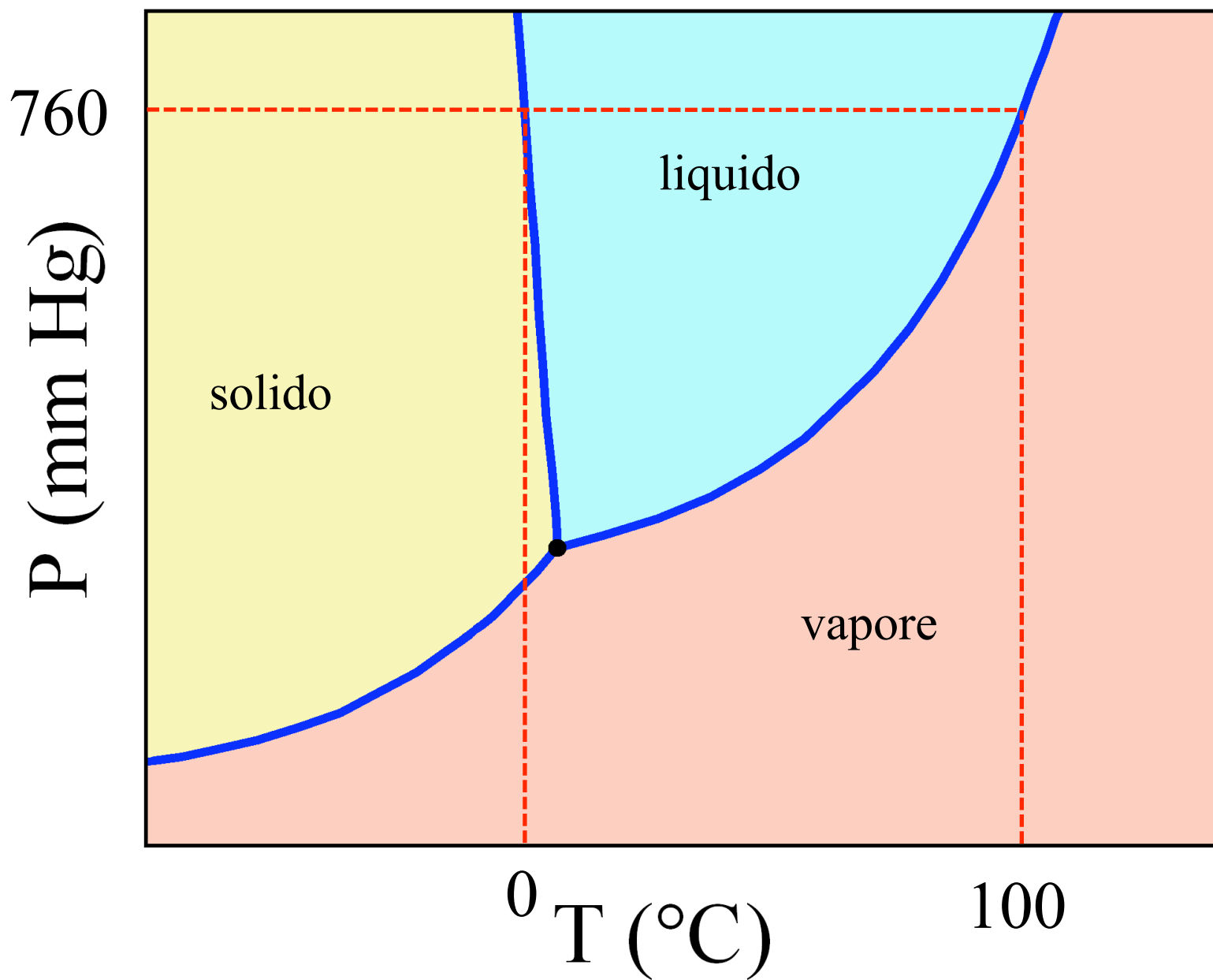
$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} m$$

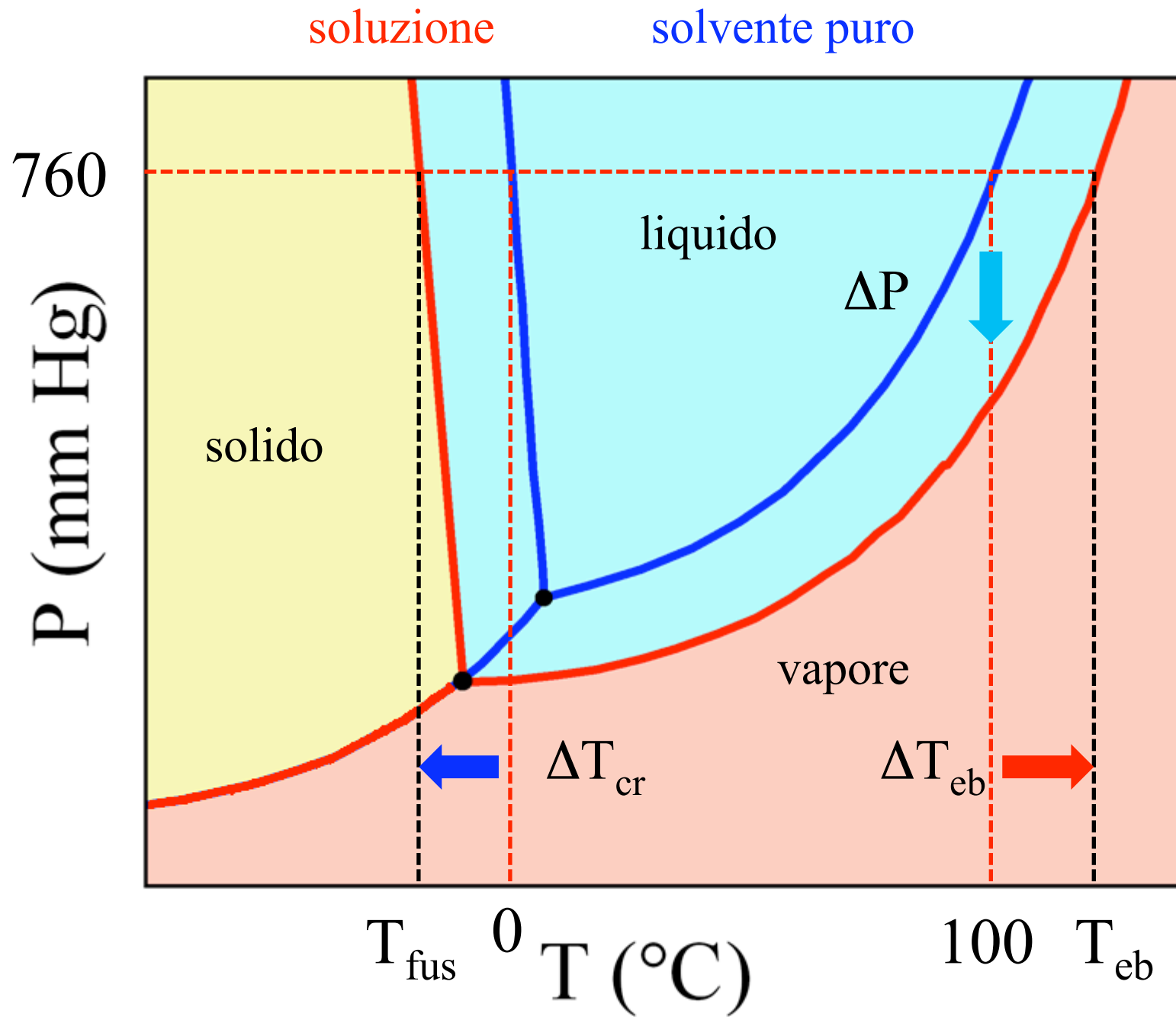
La costante di proporzionalità  $K_{\text{cr}}$  (detta **costante crioscopica**) dipende dalla natura del solvente ed ha **unità di °C / m** (°C kg/mol).

solvente	$T_{\text{fu}}$ (°C)	$K_{\text{cr}}$ (°C/m)
acqua	0.0	-1.853
acido acetico	16.66	-3.90
benzene	5.53	-5.12
naftalene	80.29	-6.94
cicloesano	6.54	-20.0
$\text{CCl}_4$	-22.95	-29.8
camfora	178.75	-37.7

# Diagramma di stato dell'acqua

solvente puro





Esempio 3: Quale massa in grammi di glicol etilenico (un liquido antigelo per radiatori,  $M = 62.07 \text{ g/mol}$ ) occorre aggiungere a  $5.50 \text{ kg}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  per abbassare il punto di congelamento da  $0.0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $-10.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ? ( $K_{\text{cr}} = -1.853 \text{ }^\circ\text{C/mol}$ )

Soluzione. È necessario calcolare la molalità della soluzione dall'espressione  $\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} m$  :

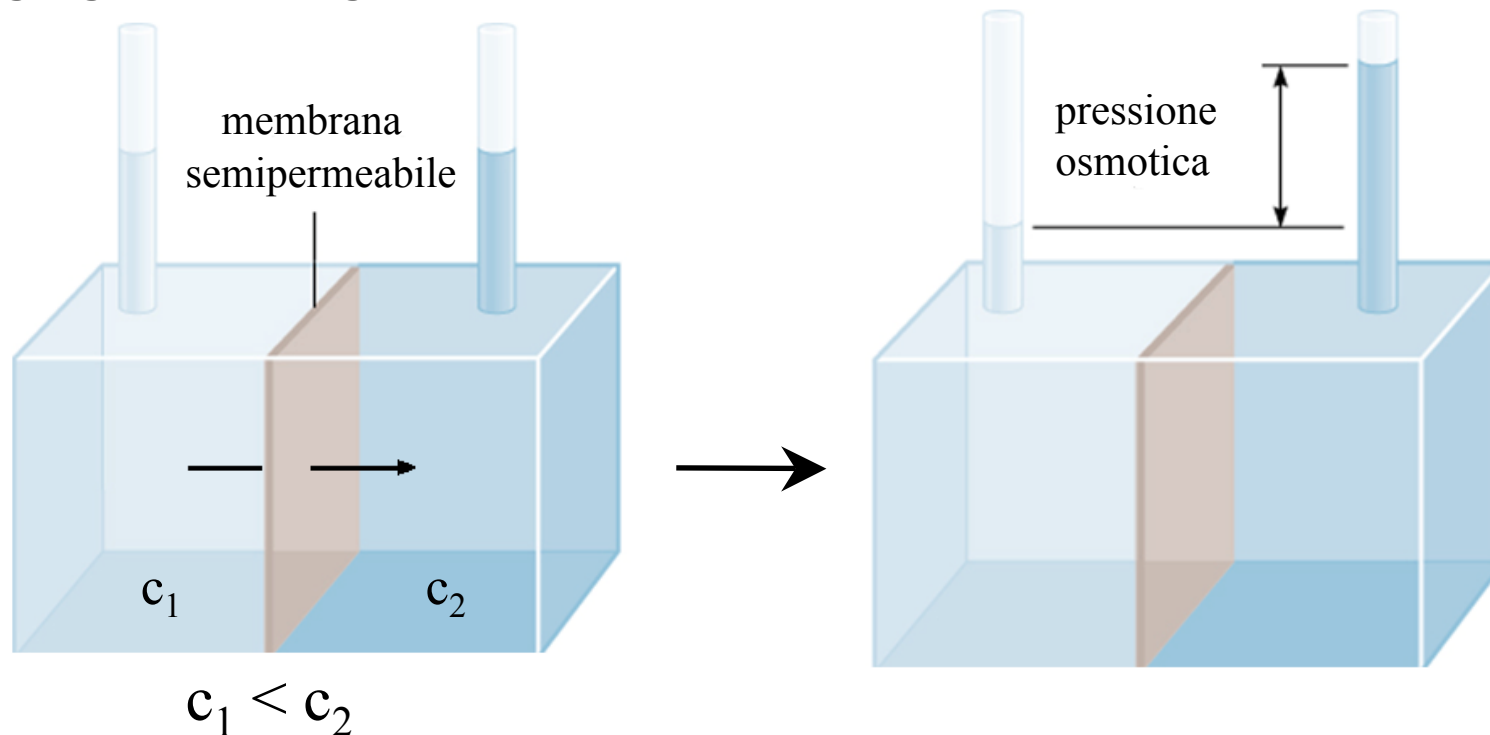
$$m_{\text{glicol}} = \frac{\Delta T_{\text{cr}}}{K_{\text{cr}}} = \frac{-10}{-1.853} = 5.40 \text{ m}$$

Poiché la quantità d'acqua richiesta è  $5.50 \text{ kg}$ , dalla definizione di molalità si ottiene quanto desiderato:

$$m_{\text{glicol}} = \frac{W_{\text{glicol}}}{M_{\text{glicol}} W_{\text{H}_2\text{O}}} 10^3$$
$$W_{\text{glicol}} = \frac{m_{\text{glicol}} M_{\text{glicol}} W_{\text{H}_2\text{O}}}{10^3} = \frac{5.40 \cdot 62.07 \cdot 5500}{10^3} = 1843.4 \text{ g}$$

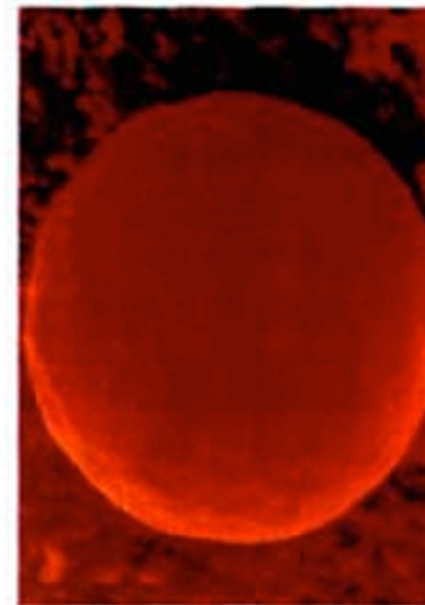
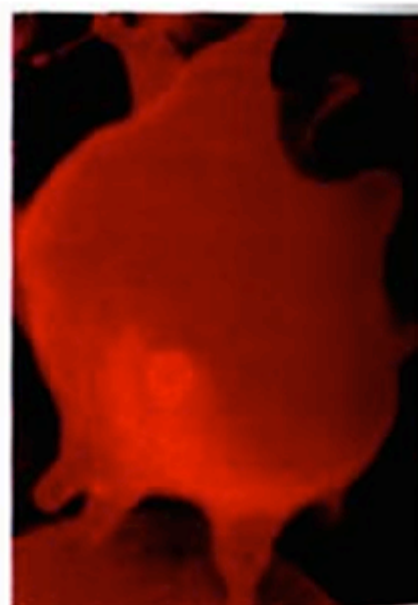
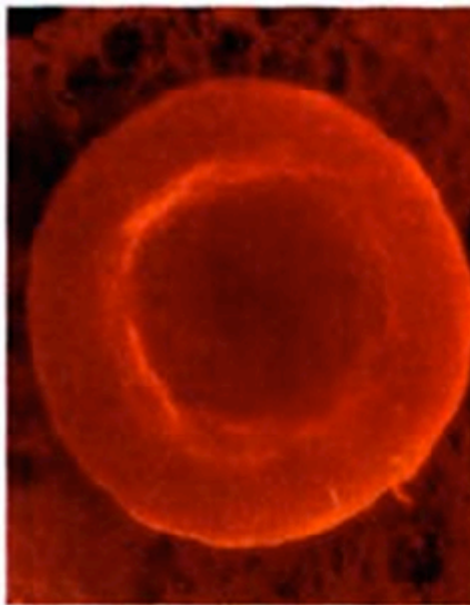
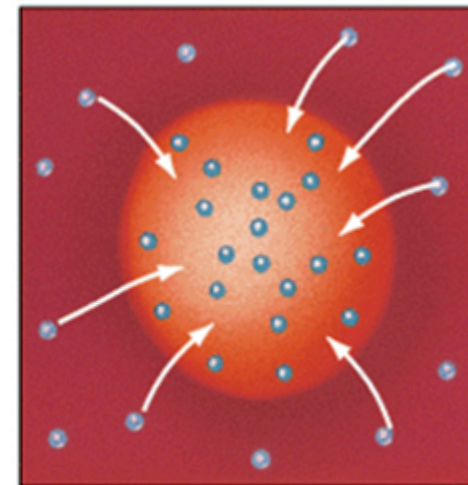
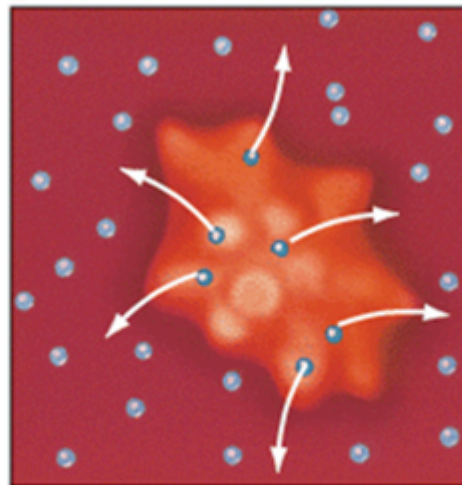
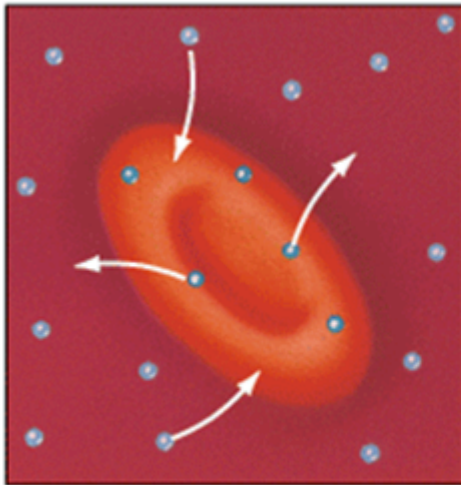
## L'osmosi e la pressione osmotica

Quando **due soluzioni** con lo **stesso solvente** ma a **concentrazioni diverse di soluto** sono separate da una **membrana semipermeabile**, le molecole di solvente si spostano dalla soluzione **meno concentrata** alla soluzione **più concentrata** in modo da uguagliare (o meglio, rendere vicine) le concentrazioni delle due soluzioni.



L'**osmosi** consiste nel flusso selettivo di molecole di solvente attraverso una membrana semipermeabile e la **pressione osmotica** è quella pressione esterna che deve essere applicata per impedire l'osmosi.

# L'osmosi e le emazie



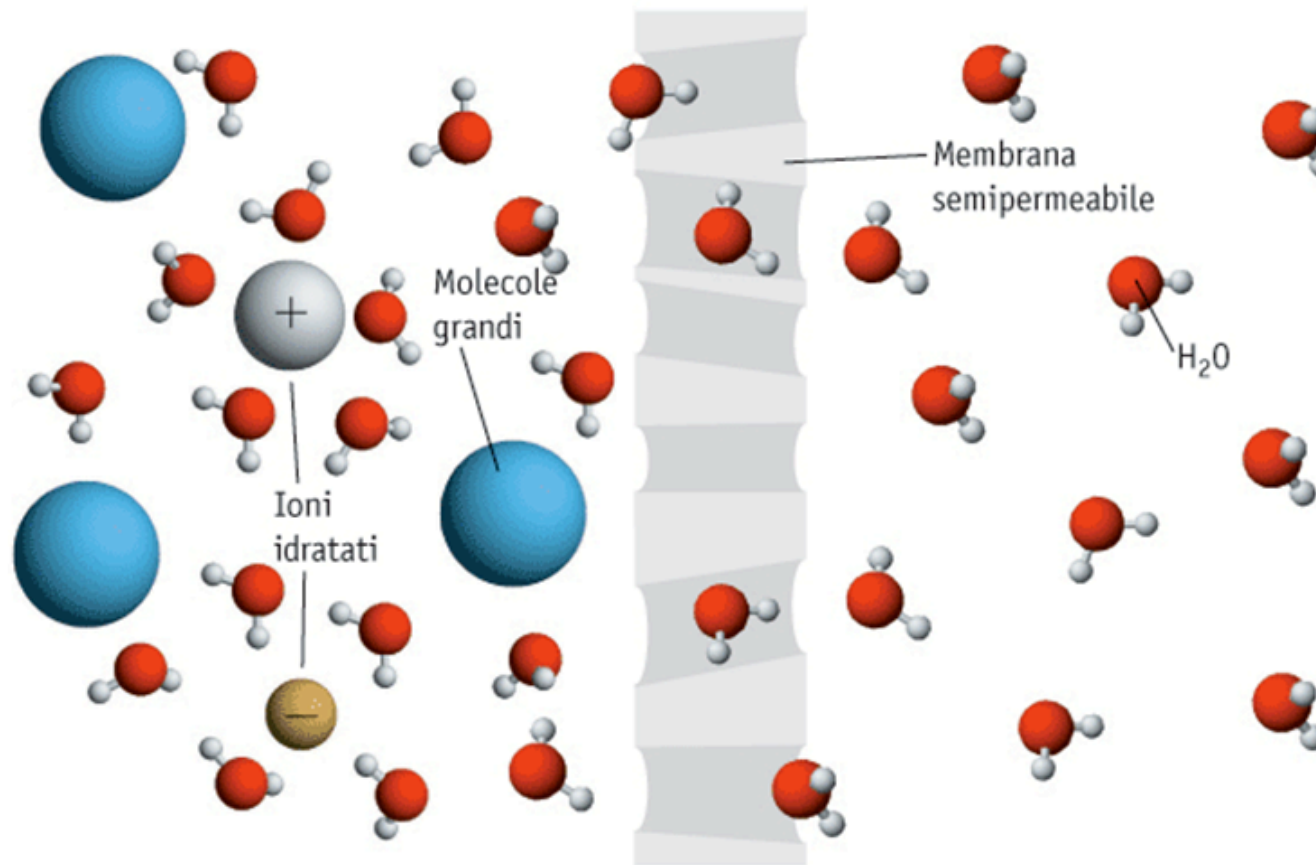
soluzione isotonica

soluzione ipertonica

soluzione ipotonica

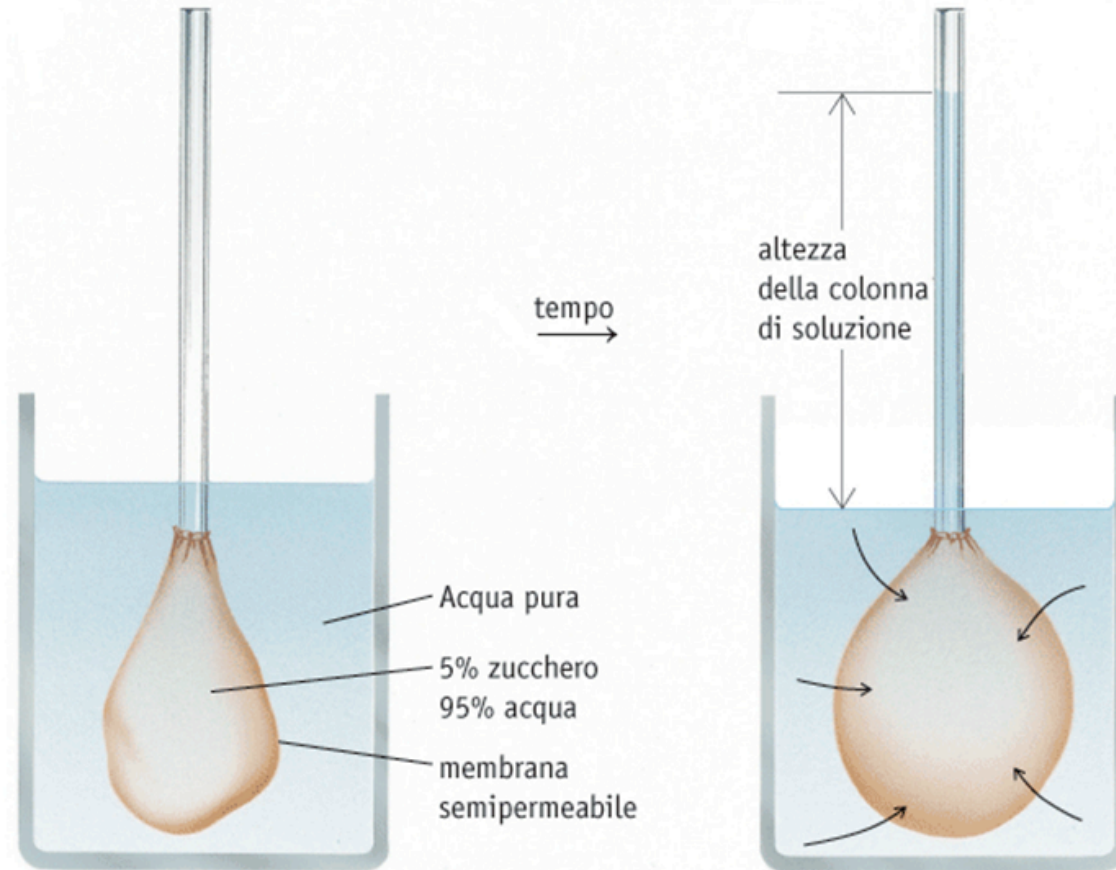
## Le membrane semipermeabili

Flusso osmotico attraverso una membrana che è selettivamente permeabile (semipermeabile) nei confronti dell' $H_2O$ . Le sostanze disciolte (ioni idratati, molecole di grandi dimensioni), non possono diffondere attraverso la membrana. La membrana agisce come un **setaccio molecolare**.





In questo sistema, il **numero di molecole di solvente** che nell'unità di tempo attraversano la membrana **verso la soluzione è superiore** al numero di molecole di solvente che la attraversano in senso opposto.



Nel primo caso le molecole che vengono a contatto con la membrana sono **tutte di solvente**, nel secondo caso invece si ha una certa percentuale di **particelle di soluto**, che non passano ma che esercitano comunque con i loro urti sulla membrana una pressione, appunto la pressione osmotica.

Il meccanismo con il quale si manifesta la pressione osmotica può essere interpretato considerando anzitutto che le **particelle di un soluto** tendono a **disperdersi uniformemente nel solvente**, così come quelle di un **gas** tendono a occupare tutto lo spazio a loro disposizione: **le particelle di soluto esercitano perciò una pressione analoga alla pressione gassosa.**

In base a misure condotte su soluzioni diluite, la **pressione osmotica  $p$**  e la concentrazione molare  **$c$**  sono legate dalla relazione:

$$\pi = cRT$$

dove:

$c$  = concentrazione del soluto in molarità (mol/L)

$R$  = costante universale dei gas (0.0821 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$T$  = temperatura assoluta in gradi Kelvin

Questa equazione è analoga all'**equazione di stato dei gas** ( $PV=nRT$ ) dove al posto della pressione  $P$  compare la pressione osmotica  $p$  e  $c = n / V$ .

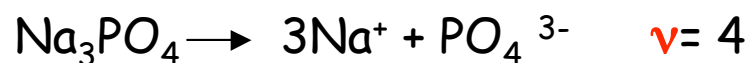
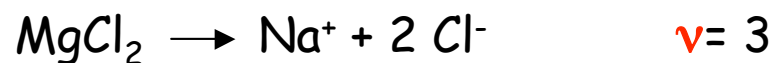
Le proprietà colligative delle soluzioni hanno in comune la caratteristica di dipendere dalla **concentrazione del soluto ma non dalla sua natura**. In altri termini, queste proprietà **sono indipendenti dal tipo di particelle** e sono determinate esclusivamente dal **numero di particelle** presenti in soluzione. Nel caso degli elettroliti è necessario tener conto della dissociazione.

proprietà  
colligative  
corrette per la  
dissociazione

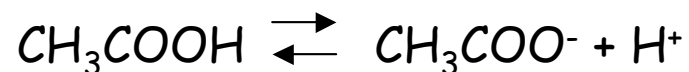
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta P_{\text{solvente}} = -i X_{\text{soluto}} P_{\text{solvente}}^{\circ} \\ \Delta T_{\text{eb}} = i K_{\text{eb}} m \\ \Delta T_{\text{cr}} = i K_{\text{cr}} m \\ \pi = i c R T \end{array} \right.$$

dove  $i = 1 + \alpha (v - 1)$  è il **coefficiente di van't Hoff** e  $\alpha$  è il **grado di dissociazione**.

$v$  = numero di particelle o ioni che si formano dopo la dissociazione



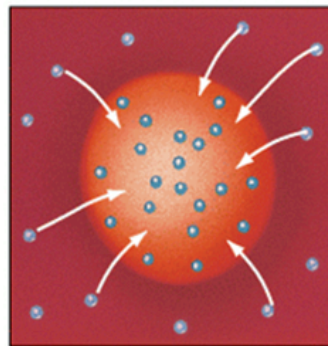
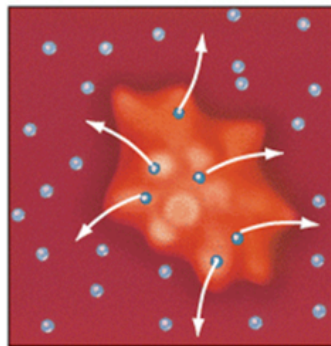
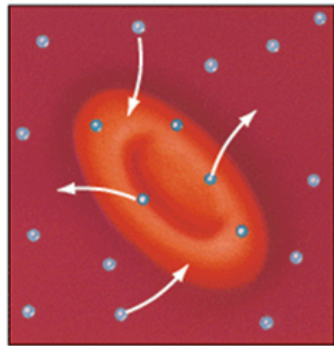
$\alpha$  = moli dissociate/moli totali



$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

## Il fenomeno dell'osmosi ha grande importanza pratica in medicina.

I pazienti che rischiano la disidratazione, spesso hanno bisogno di **assumere acqua** e sostanze nutritive per **via endovenosa**. Non è possibile trasfondere acqua pura. La soluzione da somministrare per endovena deve avere **la stessa concentrazione complessiva dei soluti nel sangue** del paziente ovvero deve essere **isotonica**.



a) soluzione isotonica

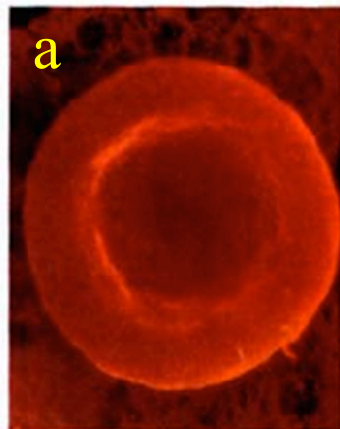
$$\pi_{\text{out}} = \pi_{\text{in}}$$

b) soluzione ipertonica

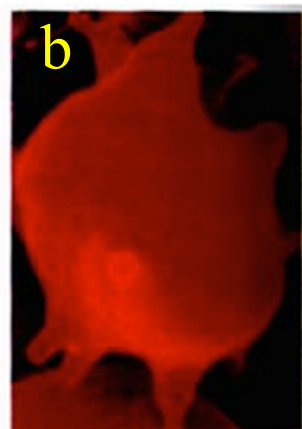
$$\pi_{\text{out}} > \pi_{\text{in}}$$

c) soluzione ipotonica

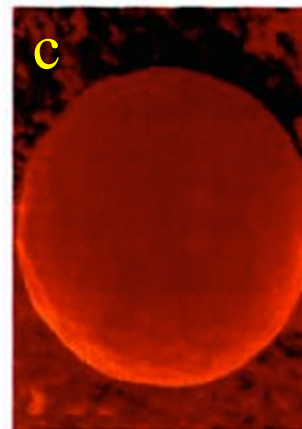
$$\pi_{\text{out}} < \pi_{\text{in}}$$



isotonica



ipertonica



ipotonica

soluzione isotonica  
0.9 % NaCl (p/v)  
= 0.154 M

Esempio 4: Una soluzione isotonica è costituita da 0.9% NaCl (p/v). Calcolare la pressione osmotica di questa soluzione a 37 °C. ( $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g/mol}$ )

Soluzione. È necessario calcolare la molarità della soluzione

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{w_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} V} = \frac{0.9}{58.44 \cdot 0.1} = 0.154 \text{ M}$$

Poiché il NaCl è un elettrolita forte, esso dissocia completamente ( $\alpha = 1$ ) generando 2 ioni,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  ( $v = 2$ ):

$$\begin{aligned} \pi &= i cRT = [1 + \alpha(v - 1)] \cdot cRT \\ &= [1 + 1(2 - 1)] \cdot 0.154 \cdot 0.0821 \cdot (273.15 + 37) = 7.84 \text{ atm} \end{aligned}$$

7.84 atm corrisponde ad una colonnina di Hg lunga ca. 6 m!

Esempio 5: Quanti grammi di carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $M = 106 \text{ g/mol}$ ) devono essere pesati per preparare 1 L di una soluzione isotonica con 0.1 M glucosio ( $M = 180 \text{ g/mol}$ )?

Soluzione. Il glucosio è un **non elettrolita**, mentre il  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  è un **sale** e quindi un **elettrolita forte** che per dissociazione completa ( $\alpha = 1$ ) produce 2 ioni  $\text{Na}^+$  e uno ione carbonato per mole ( $\nu = 3$ ). Il coefficiente di van't Hoff vale quindi:  $i = 1 + \alpha(\nu - 1) = 3$ .

La condizione da cercare è:  $\pi_{\text{glucosio}} = \pi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

$$\pi_{\text{glucosio}} = c_{\text{glucosio}} RT = 3 \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} RT = \pi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$
$$c_{\text{glucosio}} = 3 \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V} = 3 \cdot \frac{W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V}$$

da cui si ricava:

$$W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{glucosio}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V}{3} = \frac{0.1 \cdot 106 \cdot 1}{3} = 3.53 \text{ g}$$

Una soluzione 0.1 M di glucosio è isotonica con una soluzione 0.0333 M di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .