

-PROPRIETA' COLLIGATIVE-

Le proprietà colligative sono proprietà delle soluzioni e sono funzioni **del numero** e **non della natura** delle particelle di soluto che le compongono.

- ✓ Abbassamento della pressione di vapore
- ✓ Abbassamento della temperatura di congelamento
- ✓ Innalzamento della temperatura di ebollizione
- ✓ Insorgenza della pressione osmotica

-TENSIONE DI VAPORE-

Si definisce **tensione –pressione- di vapore** la pressione esercitata dal vapore in equilibrio con un liquido.

La tensione di vapore dipende solo dalla temperatura ed è caratteristica per ogni liquido

Quando ad un liquido aggiungiamo un soluto, la pressione subisce una variazione proporzionale alla quantità di soluto. A parità di concentrazione questa variazione è identica per tutti i soluti.

-LEGGE DI RAOULT-

La pressione di vapore di una soluzione ideale è pari alla somma delle pressioni di vapore di ogni componente moltiplicata per la rispettiva frazione molare

$$P = P_0 x_0 + P_1 x_1$$

soluzione solvente soluto

Nel caso di soluti non volatili (solidi)

$$P_1 = 0 \Rightarrow P = P_0 x_0$$

x è sempre < 1 , quindi la pressione di vapore di una soluzione con soluto non volatile è sempre minore di quella del solvente puro

$$x_0 = 1 - x_1 \Rightarrow \Delta P = P_0 - P_1 = P_0 - P_0 x_0 = P_0 (1 - x_0) = P_0 x_1$$

L'abbassamento della pressione di vapore del solvente (ΔP) di una soluzione è direttamente proporzionale alla frazione molare del soluto (x_1)

-ABBASSAMENTO DELLA TEMPERATURA DI CONGELAMENTO-

Quando un soluto è aggiunto ad un solvente, la soluzione così ottenuta congela ad una temperatura inferiore a quella del solvente puro

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

K_{cr} è la costante crioscopica caratteristica di ciascun solvente ed è indipendente dalla natura del soluto

Per definire la concentrazione della soluzione è preferita la molalità invece della molarità, perché così non c'è dipendenza dal volume, che a sua volta dipende dalla temperatura e quindi sarebbe un'altra incognita

-INNALZAMENTO DELLA TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE-

La presenza di un soluto in una soluzione innalza la temperatura di ebollizione della soluzione.

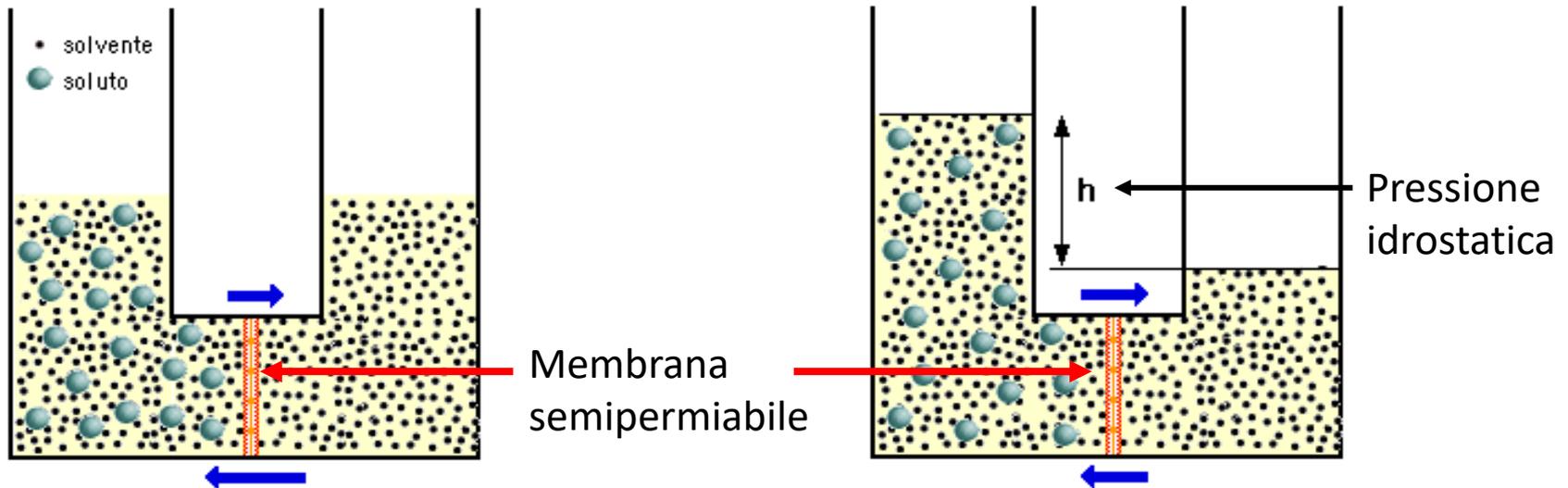
L'innalzamento ebullioscopico è la differenza fra la temperatura a cui inizia a bollire la soluzione e la temperatura di ebollizione del solvente puro

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

K_{eb} è caratteristica per ciascun solvente ed è uguale al numero di gradi di cui si è innalzato il punto di ebollizione del solvente per la presenza di una mole di soluto non volatile in 1000g di solvente ($K_{\text{eb}} = K \cdot \text{mol}^{-1}$)

-PRESSIONE OSMOTICA-

Osmosi: Trasferimento di solvente da una zona a bassa concentrazione di soluto ad una zona a più alta concentrazione attraverso una membrana semipermeabile



La **pressione osmotica** (π) è la pressione idrostatica necessaria per bilanciare la pressione di diffusione del solvente. E' direttamente proporzionale alla concentrazione del soluto

$$\pi V = nRT$$

Se la concentrazione della soluzione è espressa in molarità:

$$\text{moli/litro} = n/V$$



$$\pi = CRT$$

- CORREZIONE PER SOLUTI DISSOCIABILI (BINOMIO DI VAN'T HOFF) -

Per le proprietà colligative ci si riferisce al numero di particelle **effettivamente** presenti in soluzione.

Nel caso di un soluto dissociabile la concentrazione effettiva si otterrà moltiplicando la concentrazione per un fattore correttivo che dipende dal **grado di dissociazione (α)** e dal **numero di particelle** che si originano dalla dissociazione (ν)

$$1 + \alpha(\nu - 1) \Rightarrow C_{\text{eff}} = C[1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Casi limite:

✓ **Elettroliti forti** = dissociazione completa $\Rightarrow \alpha = 1$

✓ **Composti che non dissociano** $\Rightarrow \alpha = 0$ binomio = 1 $\Rightarrow C_{\text{eff}} = C$

ESERCIZIO 1

Calcolare la pressione osmotica di una soluzione 0.1 M di urea a 25° C.

$$\pi = CRT = 0.1 \cdot 0.082 \cdot 298 = 2.45 \text{ atm}$$

ESERCIZIO 2

Calcolare la pressione osmotica di una soluzione 0.5 M di cloruro di magnesio (MgCl_2) a 25°C .



$$\alpha=? \quad v=?$$

$$\alpha=1 \quad v=3$$

Binomio di Van't Hoff

$$C_{\text{eff}} = C[1 + \alpha(v-1)] = 0.5[1 + 1(3-1)] = 1.5 \text{ M}$$

$$\pi = C_{\text{eff}} \cdot RT = 1.5 \cdot 0.082 \cdot 298 = 36.7 \text{ atm}$$

ESERCIZIO 3

Calcolare la pressione osmotica a 298K di una soluzione contenente 1.5g di BaCl_2 in 400mL di H_2O .

$$PM_{\text{BaCl}_2} = 208$$

$$M = n/V = g/PM \cdot 1/V = 1.5 \cdot 1000 / 208 \cdot 400 = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{M}$$



$$\pi = C[1 + \alpha(\nu - 1)] \cdot RT = 1.8 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 0.082 \cdot 298 = 1.32 \text{atm}$$

ESERCIZIO 4

La pressione osmotica di una soluzione di CaCl_2 è 5atm a 32°C .
Determinare la molarità della soluzione.

$$\pi = CRT \Rightarrow C = \pi / RT$$

$$C = \frac{5}{0.082 \cdot 305} = 0.2\text{M}$$



$$C_{\text{eff}} = C_{\text{CaCl}_2} [1 + a(n - 1)] \quad \text{Concentrazione effettiva}$$

$$0.2 = C_{\text{CaCl}_2} [1 + 1(3 - 1)]$$

$$C_{\text{CaCl}_2} = \frac{0.2}{3} = 0.066\text{M}$$

ESERCIZIO 5

La pressione osmotica del sangue è pari a 7.65 atm a 37° C. Calcolare quanta glicerina C₃H₈O₃ si deve sciogliere in 0.5 l di H₂O per avere una soluzione isotonica con il sangue.

$$T=37^{\circ} \text{ C pari a } 310 \text{ K}$$

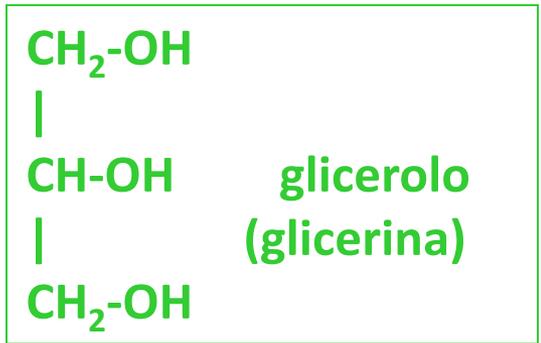
si assume che il volume vari poco dopo l'aggiunta di glicerina

$$\pi=CRT \quad C = \frac{p}{RT} = \frac{7.65}{0.082 \cdot 310} = 0.3M$$

Concentrazione di glicerina necessaria

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = CV = 0.3 \cdot 0.5 = 0.15$$

$$g = n \cdot PM = 0.15 \cdot 92 = 13.8g$$



ESERCIZIO 6

Calcolare la pressione osmotica di una soluzione acquosa 0.5M di solfato di sodio (PM=142) alla temperatura di 25° C.



$$\alpha=1 \quad v=3$$

$$C_{\text{eff}}=C[1+\alpha(v-1)]=0.5 \cdot 3=1.5\text{M}$$

$$\pi=1.5 \cdot 0.082 \cdot 298=36.7\text{atm}$$

ESERCIZIO 7

Calcolare la pressione osmotica a 27°C di una soluzione acquosa che contiene Na_2SO_4 0.5M e glicerina 1.5M.



CH₂-OH non dissocia in
| soluzione acquosa
CH-OH $\alpha=0$
|
CH₂-OH

$$C_{\text{effNa}_2\text{SO}_4} = C[1 + \alpha(v-1)] = 0.5 \cdot 3 = 1.5\text{M}$$

$$C_{\text{effglicerolo}} = 1.5\text{M}$$

$$C_{\text{totale}} = 1.5 + 1.5 = 3\text{M}$$

$$\pi = CRT = 3 \cdot 0.082 \cdot 300 = 73.8\text{atm}$$

ESERCIZIO 8

Una soluzione acquosa 0.001M di un acido debole monoprotico presenta una pressione osmotica pari a 0.027atm a 25° C. Calcolare il grado di dissociazione α dell'acido.



$$\pi = C[1 + \alpha(v-1)]RT$$

$$0.027 = 0.001 \cdot [1 + \alpha(2-1)] \cdot 0.082 \cdot 298$$

$$0.027 = 0.0244 + 0.0244\alpha$$

$$0.027 - 0.0244 = 0.0244\alpha$$

$$2.6 \cdot 10^{-3} = 0.0244\alpha$$

$$\alpha = 2.6 \cdot 10^{-3} / 0.0244 = \mathbf{0.106}$$

ESERCIZIO 9

La pressione osmotica del sangue è pari a 7.65atm a 37° C. Calcolare la concentrazione molare della soluzione di cloruro di sodio che risulta isotonica col sangue e può essere utilizzata per infusioni endovenose.

$$\pi_1 = C_1 RT \quad \pi_1 = C_2 RT \quad C_1 = \text{sangue}, C_2 = \text{sale}$$

$$C_1 = \pi_1 / RT = 7.65 / (0,0821 \times 310) = 0.300 \text{M}$$



$$2C_2 = \pi_1 / RT = C_1 \Rightarrow C_2 = C_1 / 2 = 0.300 / 2 = 0.150 \text{M}$$

ESERCIZIO 10

Una soluzione acquosa 0.02M di un elettrolita presenta la pressione osmotica di 0.54 atm a 25° C. Determinare il valore del binomio di van't Hoff del soluto.

$$\pi = C [1 + \alpha(v-1)] RT$$

$$[1 + \alpha(v-1)] = \pi / CRT = \frac{0.54}{0.02 \cdot 0.082 \cdot 298} = \frac{0.54}{0.4896} = 1.10$$

ESERCIZIO 11

Una soluzione preparata sciogliendo 1,7 g di un non elettrolita A non volatile in 50 g di acqua, presenta una tensione di vapore a 298 K pari a 23,6 mmHg. La tensione dell'acqua pura alla stessa temperatura è 23,76 mmHg. Calcolare la frazione molare e il suo peso molecolare.

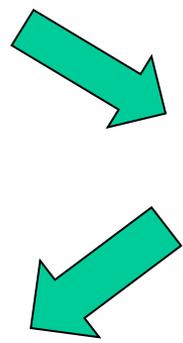
Alla slide 3 abbiamo visto che:

$x_0 = 1 - x_1 \Rightarrow \Delta P = P_0 - P_1 = P_0 - P_0 x_0 = P_0(1 - x_0) = P_0 x_1$ dove 0 è il solvente e 1 è il soluto

$$\Delta P = 23,76 - 23,6 = 0,16$$

$$n_{H_2O} = 50/18 = 2,77$$

$$X_A = \Delta P / p_{H_2O}^0 = 0.16 / 23,76 = 0,0067$$

$$X_A = n_A / (n_A + n_{H_2O})$$


$$(n_A + n_{H_2O}) X_A = n_A$$
$$n_A X_A + X_A n_{H_2O} = n_A$$
$$X_A n_{H_2O} = n_A - n_A X_A$$

$$n_A (1 - 0,0067) = 0,0186$$

$$n_A = 0,0186 / (1 - 0,0067) = 0,0187$$

$$PM_A = 1,7 / 0,0187 = 90,9$$

ESERCIZIO 12

In una soluzione ci sono 10 g di zucchero e 100 g di acqua a 100° C.
Calcola la tensione di vapore della soluzione.

$$PM_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342,3 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 10 / 342,3 = 0,03 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = 100/18 = 5,55 \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}} = 0,03 + 5,55 = 5,58 \text{ mol}$$

$$X_{H_2O} = n_{H_2O} / n_{C_{12}H_{22}O_{11}} + n_{H_2O} = 5,55/5,58 = 0,9946$$

Sapendo che per H₂O a 100° C la p = 1 atm la tensione di vapore di H₂O è 1 atm

Lo zucchero è un solido, dunque

$$P = P^0_{H_2O} X_{H_2O} = 0,994 \times 760 = 756 \text{ mmHg}$$

ESERCIZIO 13

Vengono sciolti 3,55g di un composto incognito non volatile ed indissociato in 244 ml di cicloesano C₆H₁₂ (d=0,779 g/ml; k_e =2,8 kg[°] C/mol). Sapendo che il cicloesano puro bolle a 81° C mentre questa soluzione bolle a 81,3° C calcola la massa molecolare del composto incognito.

$$\Delta T_e = 81,3 - 81 = 0,3^\circ \text{ C}$$

$$m = \Delta T_e / k_e = 0,3 / 2,8 = 0,107 \text{ mol/Kg}$$

$$m = \Delta T_e / k_e = 0,3 / 2,8 = 0,107 \text{ mol/Kg}$$

La massa del solvente si ricava dalla densità:

$$0,779 \times 244 = 190 \text{ g}$$

Dalla molalità sappiamo che $m = n / \text{kg solvente}$

$$n = 0,107 \times 0,19 = 0,0203 \text{ mol}$$

$$n = \text{massa soluto} / \text{PM}$$

$$\text{PM} = 3,55 / 0,0203 = 174,8$$

ESERCIZIO 14

Una soluzione acquosa 0,14 m congela a $-0,52^{\circ}\text{C}$, stabilire se il soluto è un elettrolita. (k_c acqua = $1,86\text{ Kg}^{\circ}\text{C/mol}$)

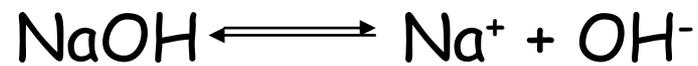
$$\Delta T_c = k_c \cdot m \cdot i$$

$$i = 0,52 / (1,86 \cdot 0,14) = 2$$

Il soluto è un elettrolita

ESERCIZIO 15

Determinare la temperatura di congelamento di una soluzione acquosa contenente 4,5 g di NaOH in 200,5 ml di acqua con densità $d = 0,996$ g/ml ricordando che NaOH si dissocia totalmente in acqua. ($k_{c_{H_2O}} = 1,86$ Kg $^{\circ}$ C/mol)



$$\Delta T_c = k_c \cdot m \cdot i$$

$$i = 1 + \alpha (v-1) = 1 + (2-1) = 2$$

$$n_{\text{NaOH}} = 4,5/40 = 0,113 \text{ mol}$$

$$\text{massa}_{\text{soluzione}} = 0,996 \times 200 = 199,2 \text{ g di soluzione}$$

$$\text{g solvente} = 199,2 - 4,5 \text{ g} = 194,7 \text{ g}$$

$$m = 0,113 \text{ mol} / 0,1947 \text{ Kg} = 0,58 \text{ m}$$

$$\Delta T_c = k_c \cdot m \cdot i = 1,86 \cdot 0,58 \cdot 2 = 2,16 \text{ }^{\circ} \text{ C}$$

La temperatura di congelamento della soluzione sarà $-2,16 \text{ }^{\circ} \text{ C}$

ESERCIZIO 16

L'ossigeno molecolare alla temperatura di 1000°C , dissocia per il 5% in ossigeno atomico. Quale sarà la pressione (in atm) esercitata da 0,32 grammi di ossigeno molecolare posto a 1000°C in un recipiente del volume di 1L?



$$P = C_{\text{eff}}RT$$

$$i = 1 + \alpha (v-1) = 1 + 0,05(2-1) = 1,05$$

$$T = 1000^{\circ}\text{C} + 273 = 1273$$

$$C_{\text{eff}} = 1,05 \times 0,32/32 = 0,0105 \text{ M}$$

$$P = C_{\text{eff}}RT = 0,0105 \times 1273 \times 0,0821 = 1,1 \text{ atm}$$