

Le proprietà colligative delle soluzioni



Il glucosio ed il glicerolo disciolti nel sangue del ranocchio impediscono il congelamento.

Le proprietà colligative

Le **proprietà colligative** 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: $p = 4.9 \text{ atm}$

soluzione 0.1 M HCl: $p = 4.9 \text{ atm}$

soluzione 0.067 M Na_2SO_4 : $p = 4.9 \text{ atm}$

Altre 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: $\text{pH} = 13$

soluzione 0.1 M HCl: $\text{pH} = 1$

soluzione 0.1 M NaCl: $\text{pH} = 7$

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

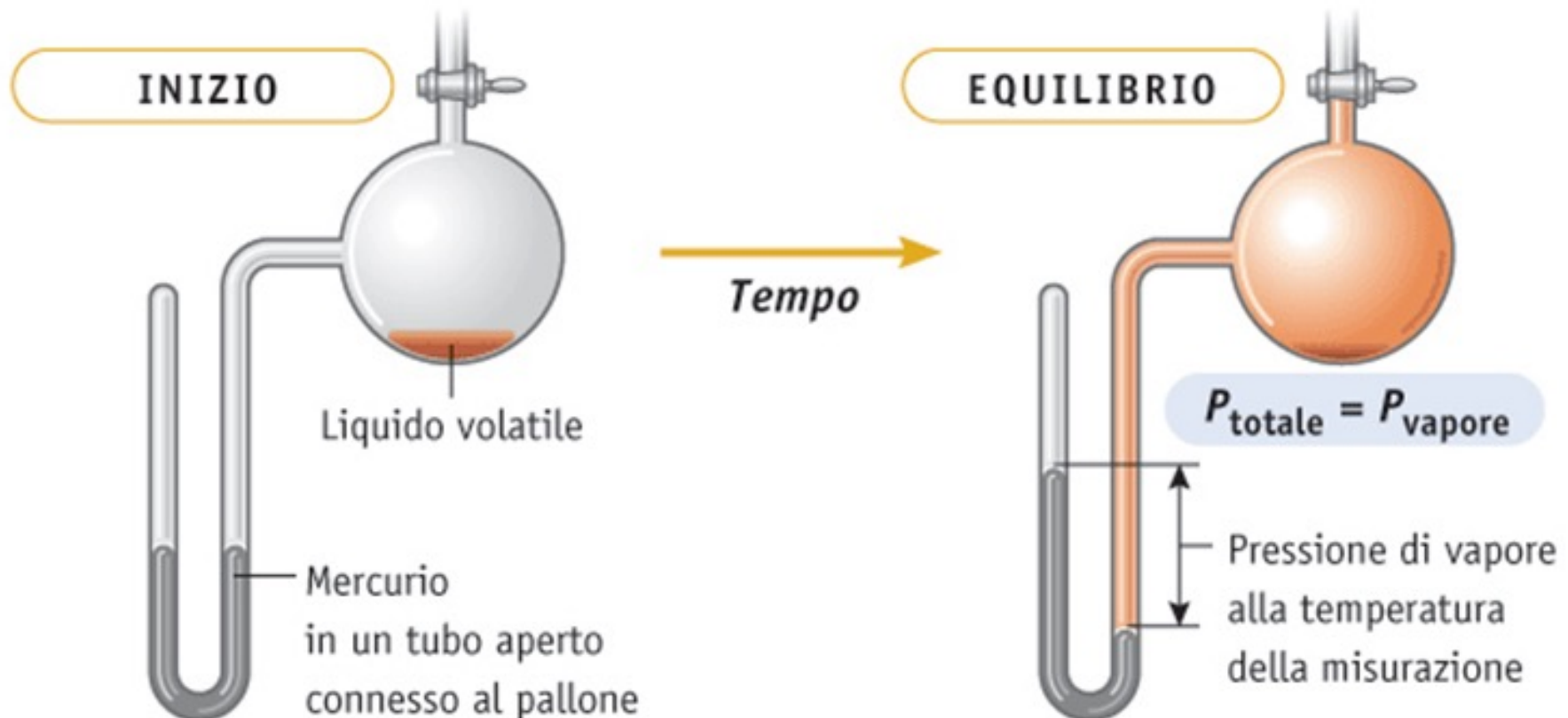
proprietà colligative

- 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 ($p = i cRT$)

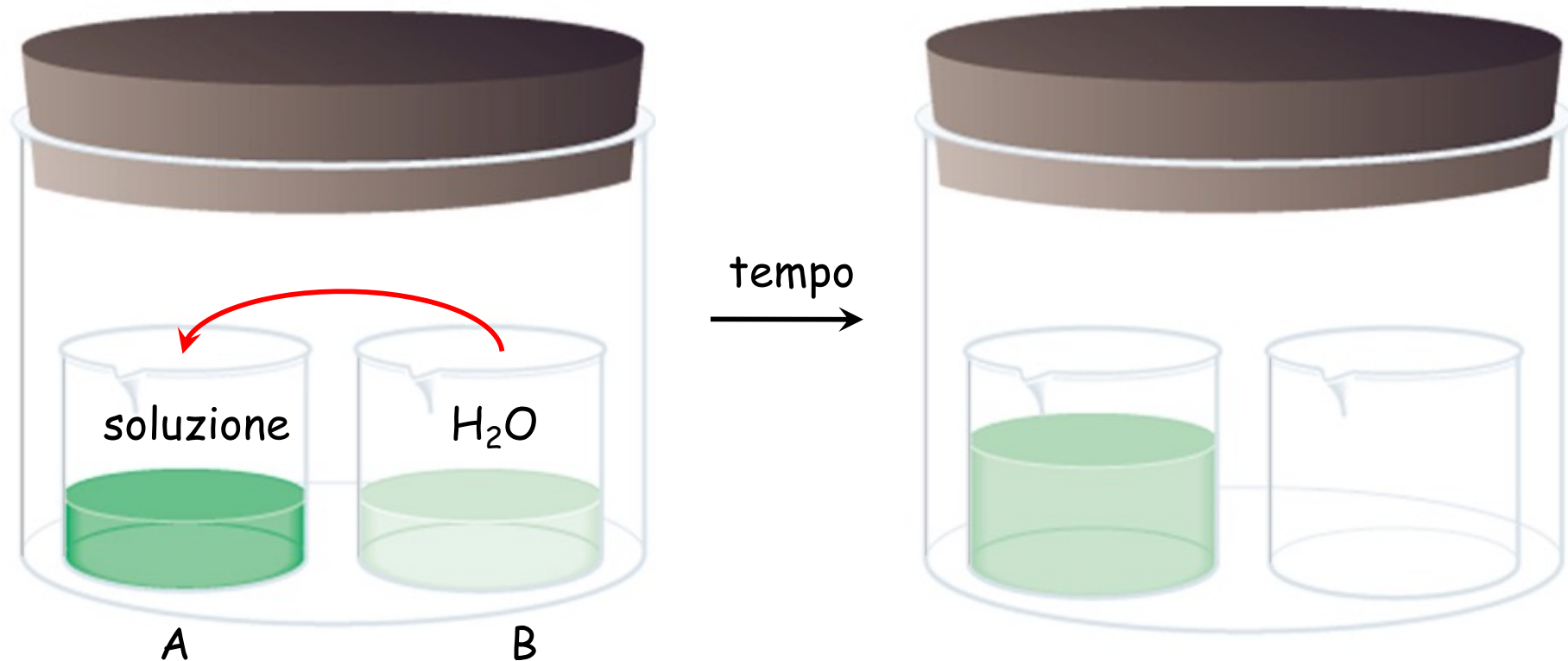


La tensione di vapore

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**.

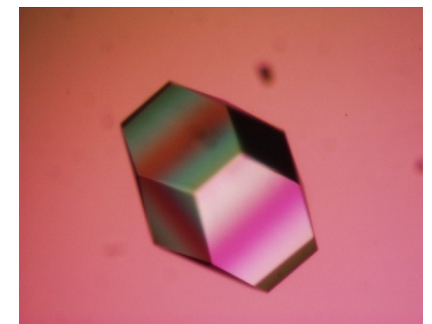


Un esperimento semplice: la diffusione di vapore



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

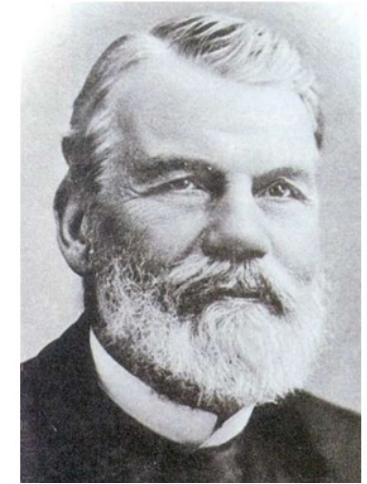
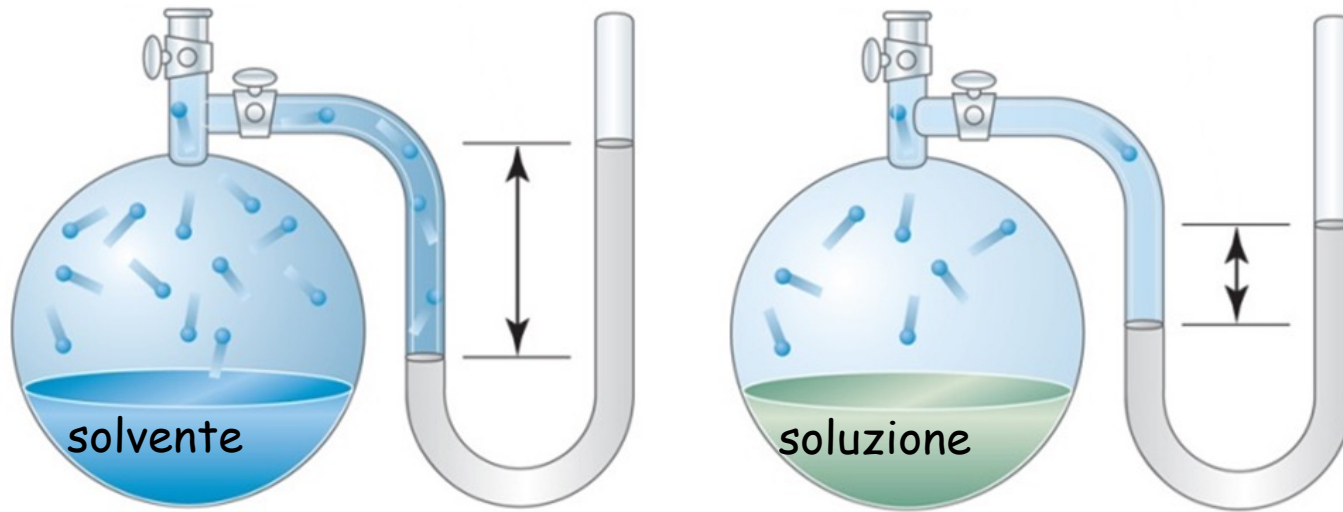
La **diffusione di vapore** è utilizzata nella preparazione di cristalli proteici (immagine: un cristallo di lisozima)



Legge di Raoult

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

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



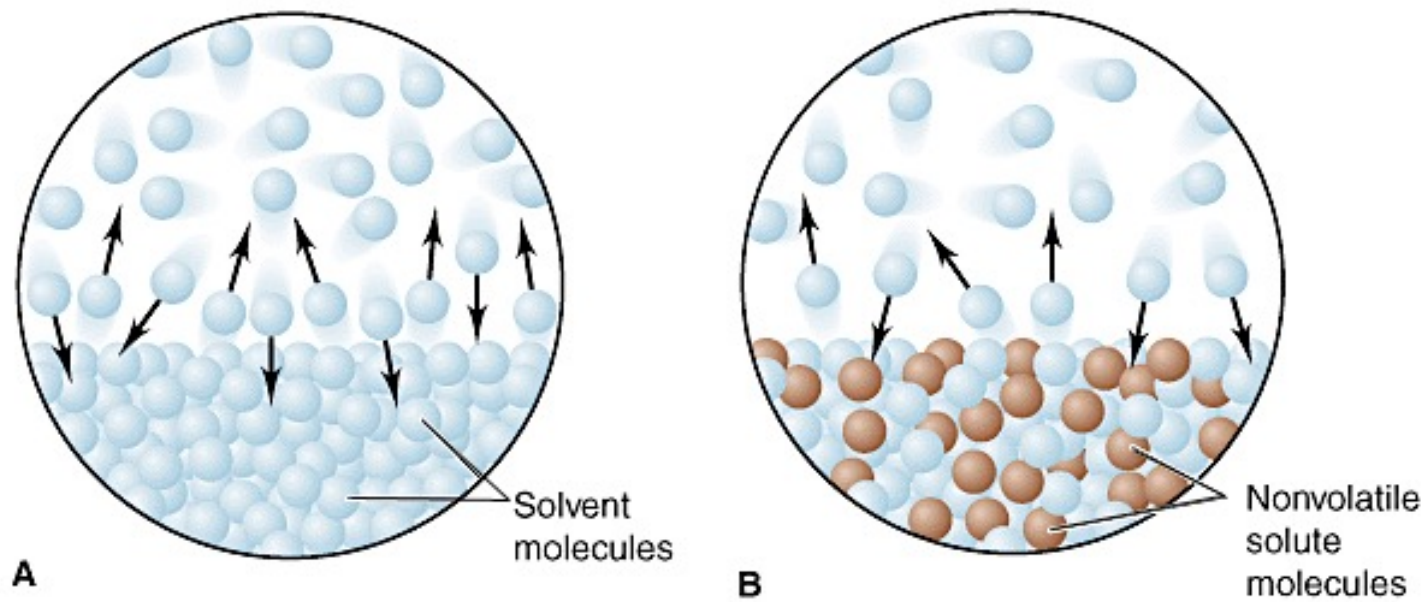
François-Marie Raoult
(1830-1901)

La legge di Raoult stabilisce che:

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

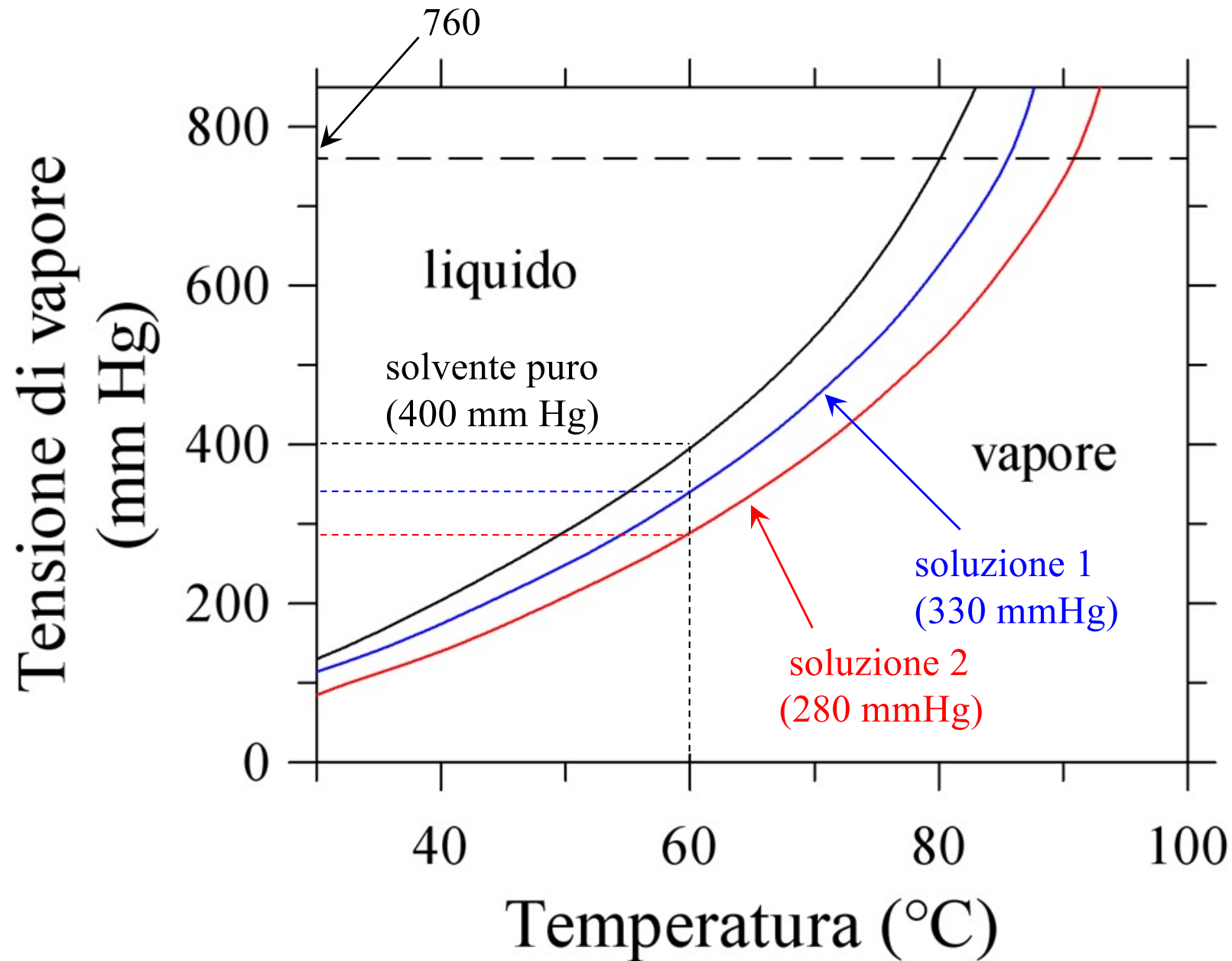
dove $X_{\text{solvente}} = \frac{n_{\text{solvente}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}}$

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



Il soluto non volatile interagisce con il solvente. All'interfaccia con la fase gassosa evaporano meno molecole.

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:

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

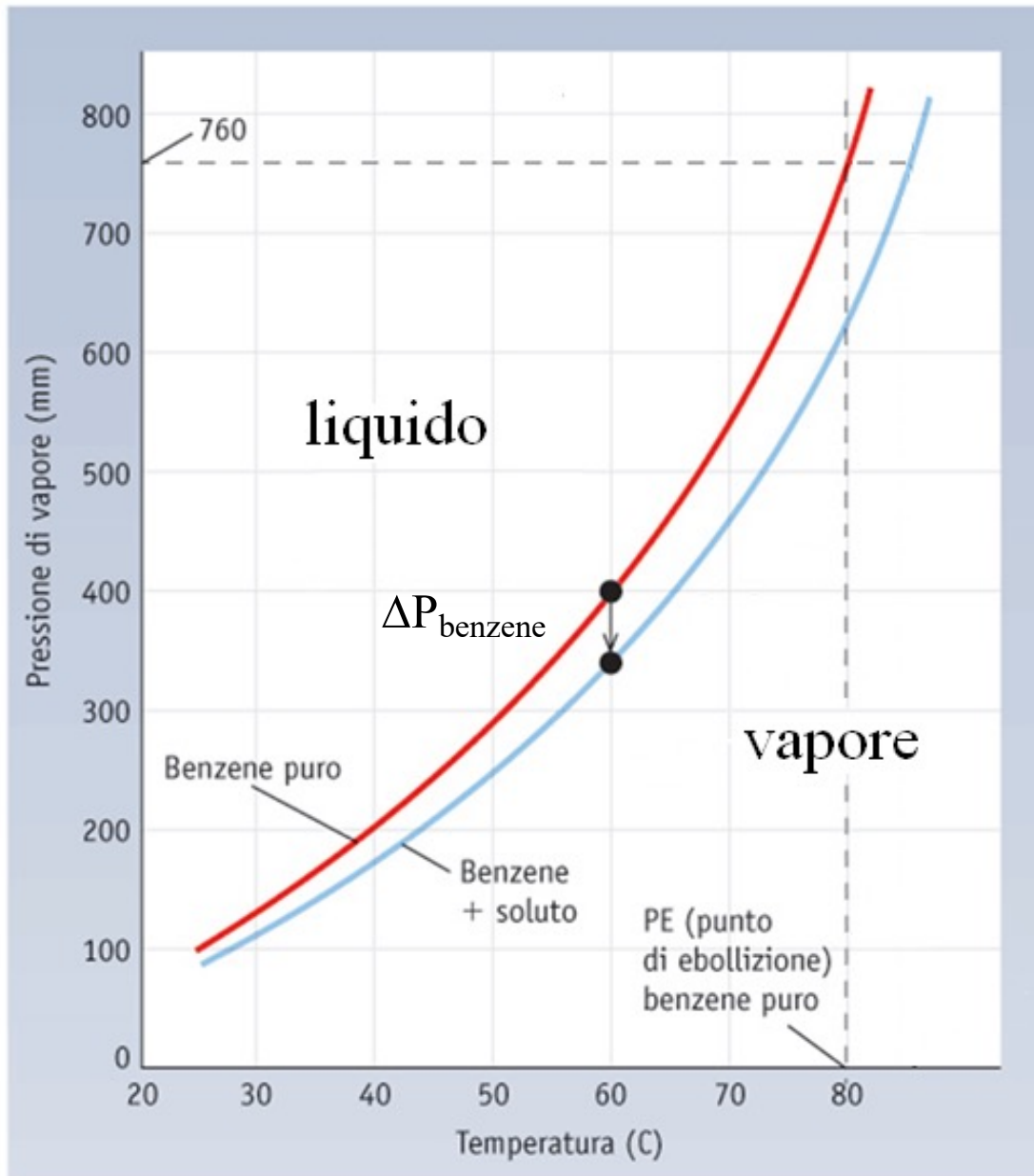
$$\Delta P_{\text{solvente}} = -x_{\text{soluto}} P^{\circ}_{\text{solvente}}$$

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° C : $P^\circ_{\text{benzene}} = 400 \text{ mm Hg}$.

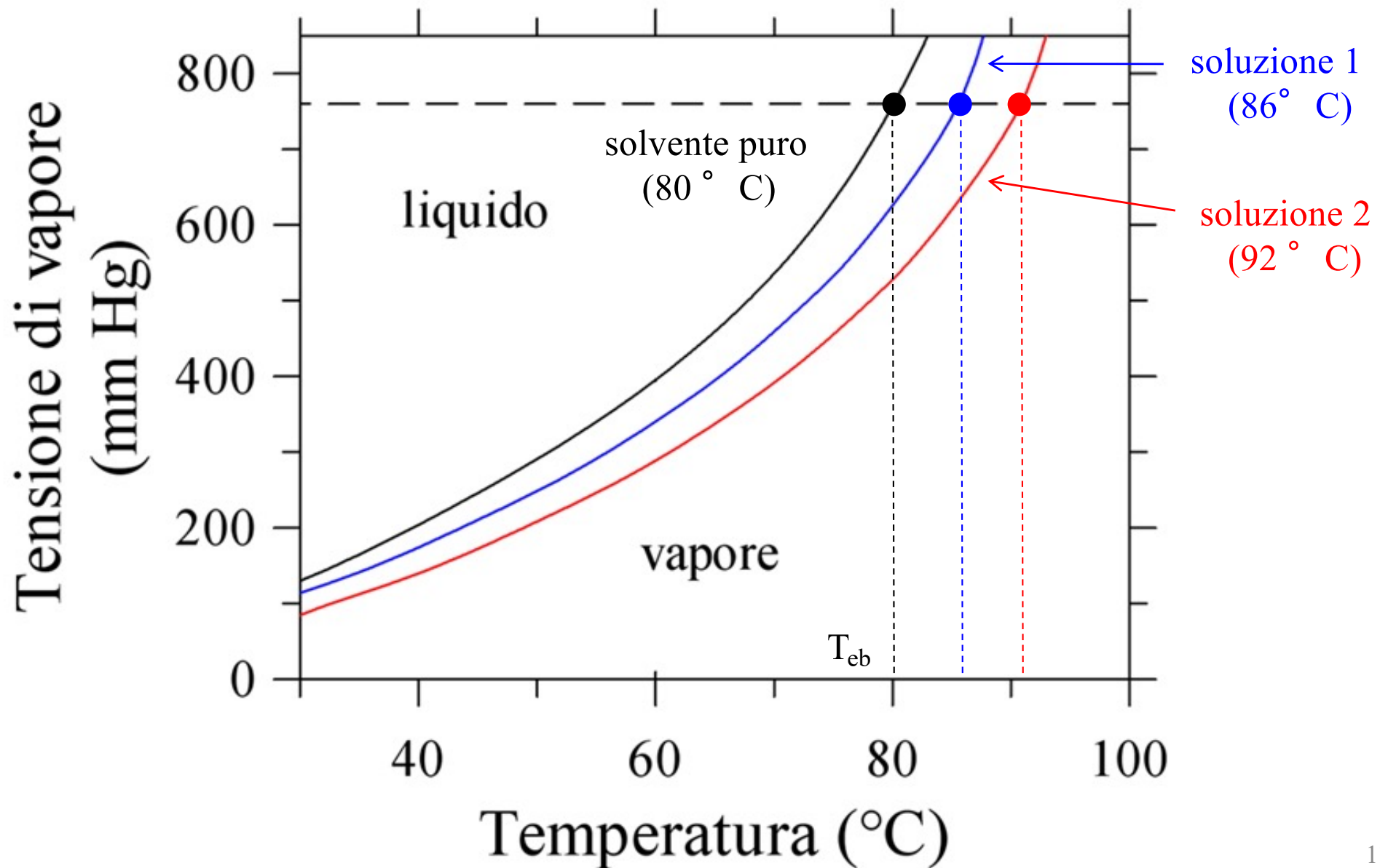
Nella soluzione la frazione molare del soluto vale:

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

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

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

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 ΔT_{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 $^{\circ} C / m$ ($^{\circ} C$ kg/mol).

solvente	T_{eb} ($^{\circ} C$)	K_{eb} ($^{\circ} C/m$)
H ₂ O	100	0.515
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	34.55	1.824
CS ₂	46.23	2.35
C ₆ H ₆	80.10	2.53
CCl ₄	76.75	4.48
camfora	207.42	5.611

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:

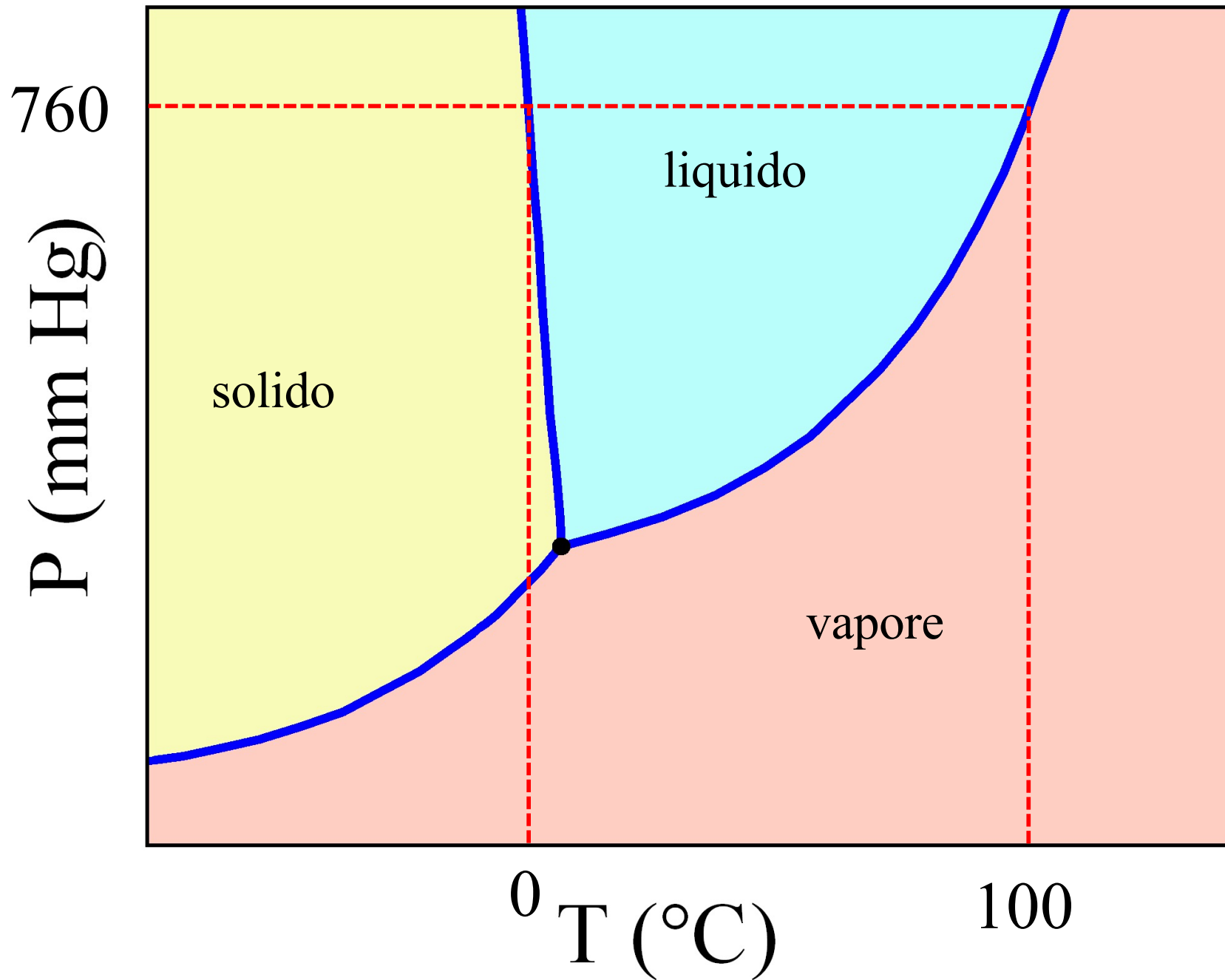
$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} m$$

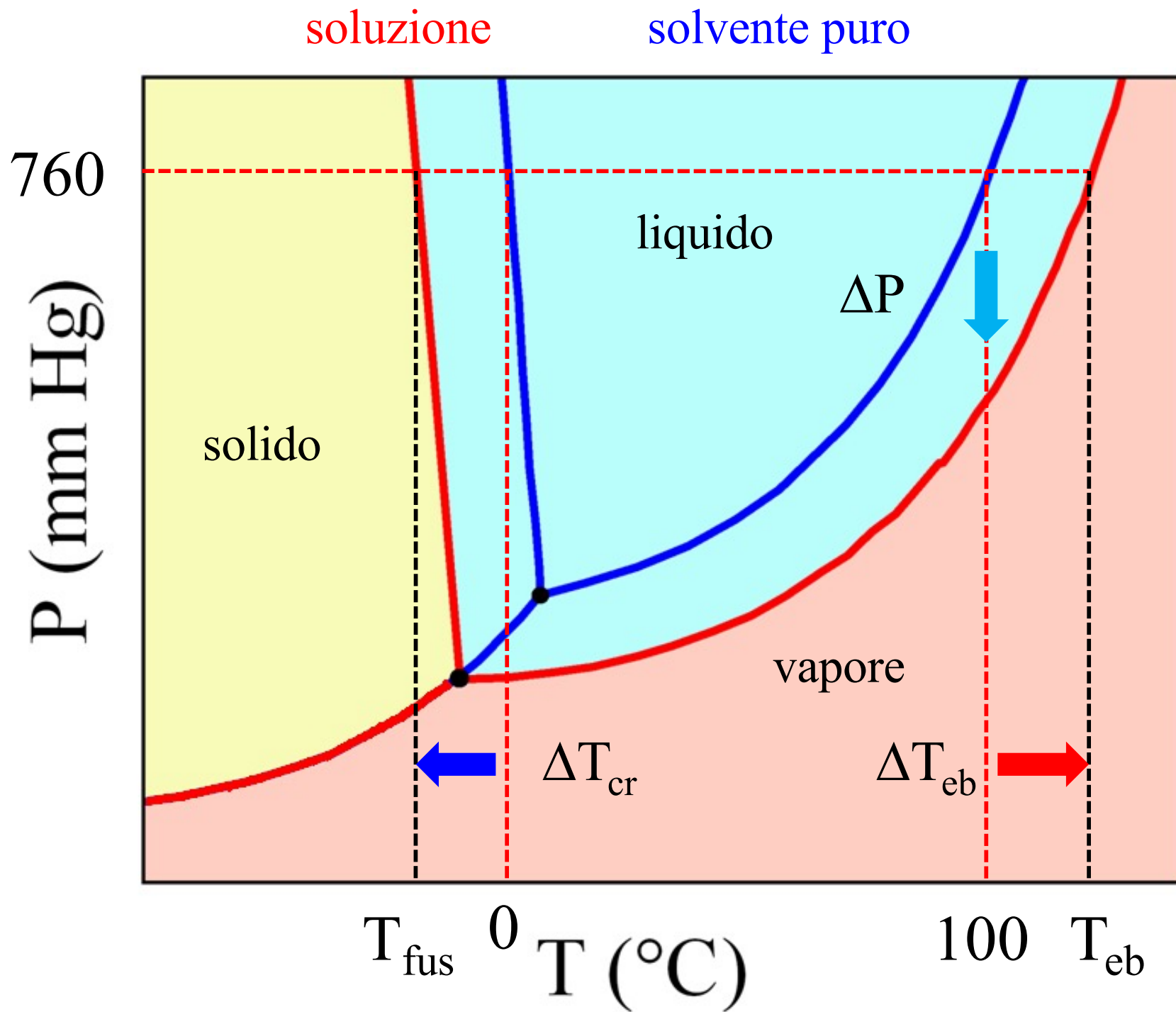
La costante di proporzionalità K_{cr} (detta **costante crioscopica**) dipende dalla natura del solvente ed ha **unità di $^{\circ}\text{C} / m$** ($^{\circ}\text{C} \text{ kg/mol}$).

solvente	T_{fu} ($^{\circ}\text{C}$)	K_{cr} ($^{\circ}\text{C}/m$)
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
CCl_4	-22.95	-29.8
camfora	178.75	-37.7

Diagramma di stato dell'acqua

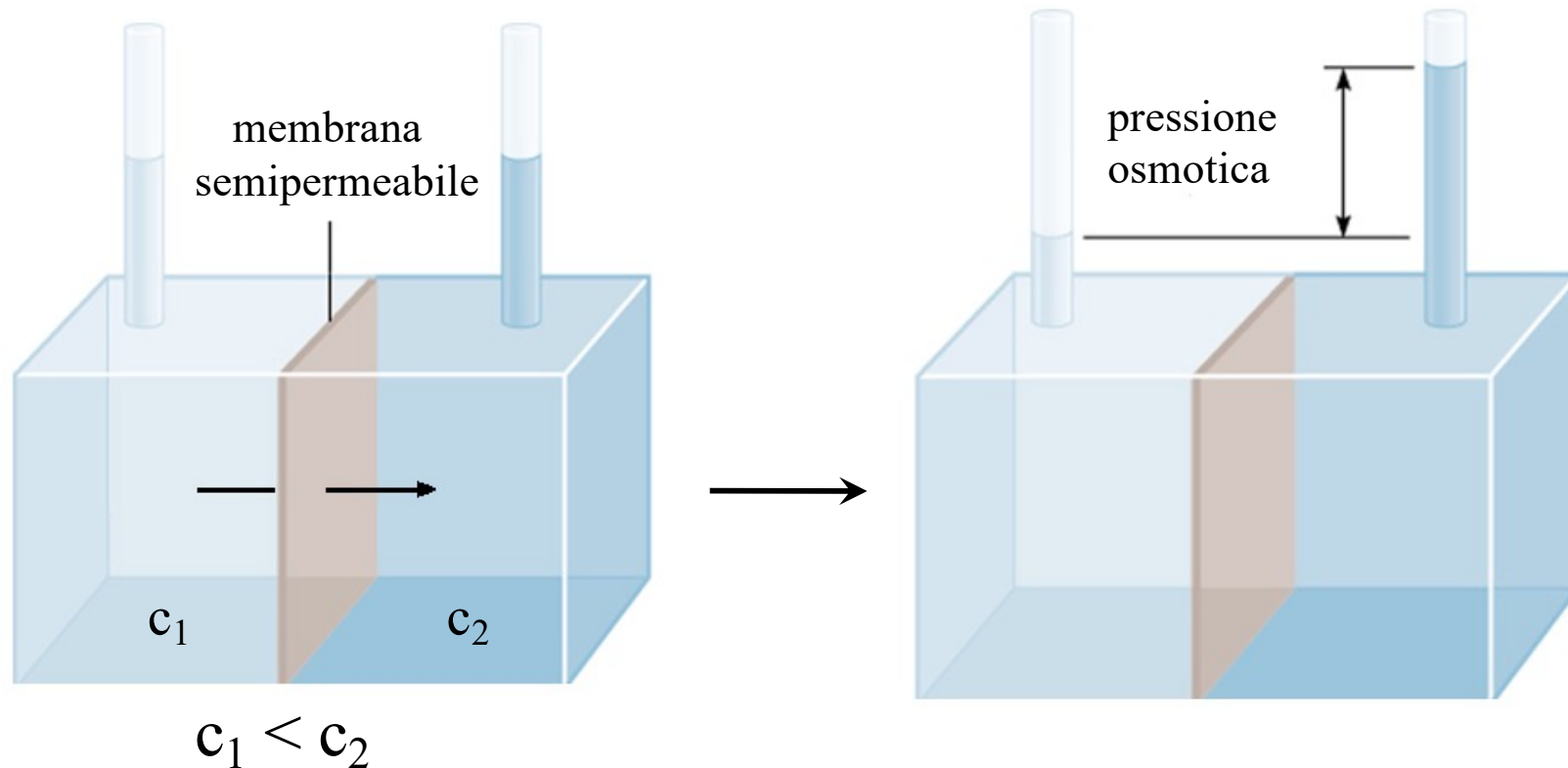
solvente puro





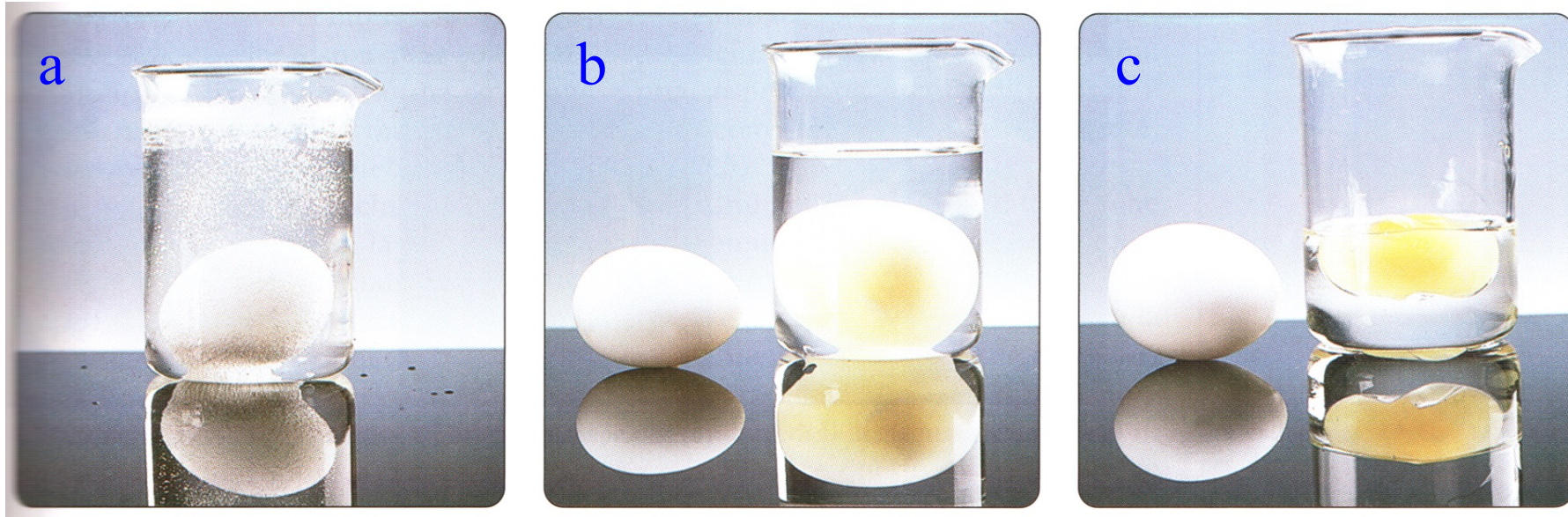
L' osmosi e la pressione osmotica

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.

Un esperimento semplice per osservare l' osmosi



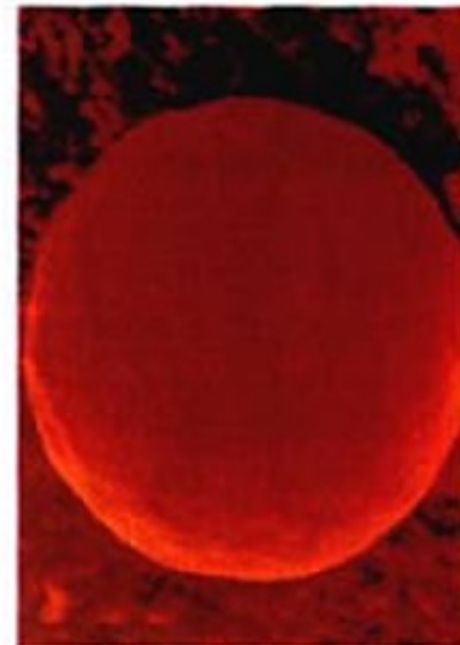
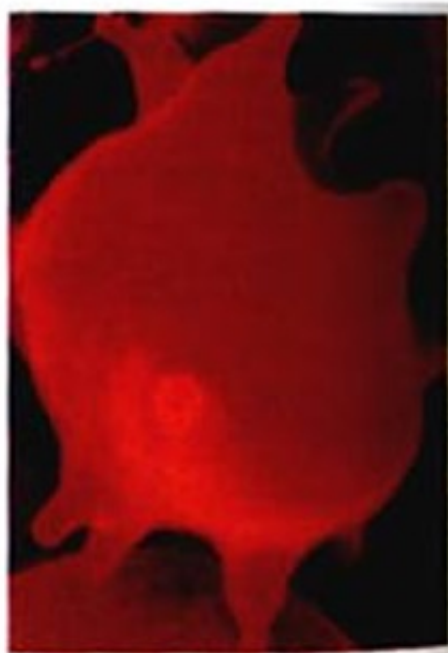
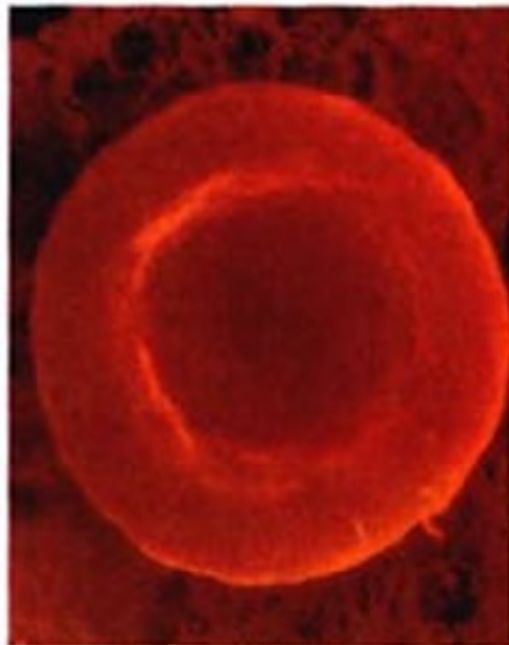
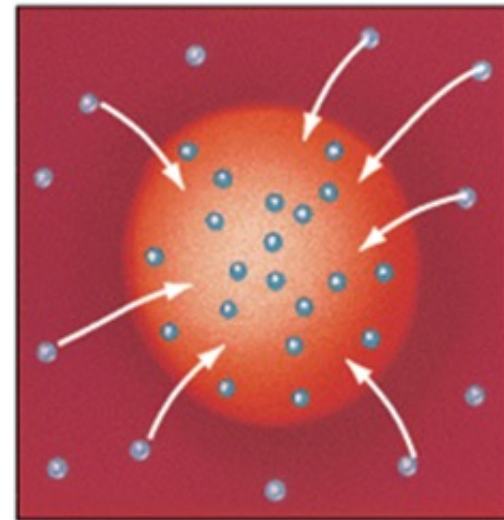
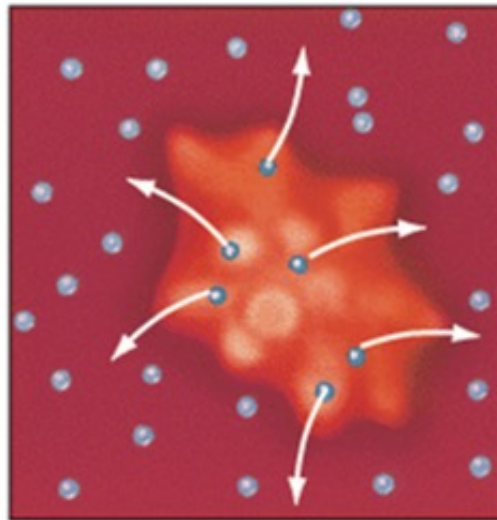
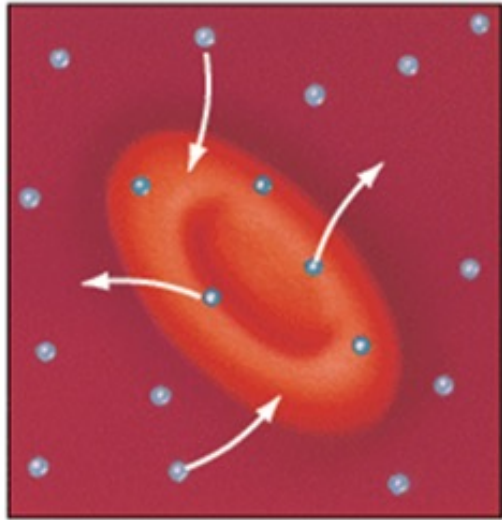
a) Un uovo fresco è posto in acido acetico diluito (aceto di vino). L' acido reagisce con il CaCO_3 del guscio, ma lascia la membrana dell' uovo intatta



b) Se l' uovo, rimosso il guscio, è posto in acqua pura si gonfia (**mezzo ipotonico**)

c) Se l' uovo, rimosso il guscio, è posto in una soluzione concentrata di zucchero raggrinzisce poiché perde acqua (**mezzo ipertonico**)

L' osmosi e le emazie

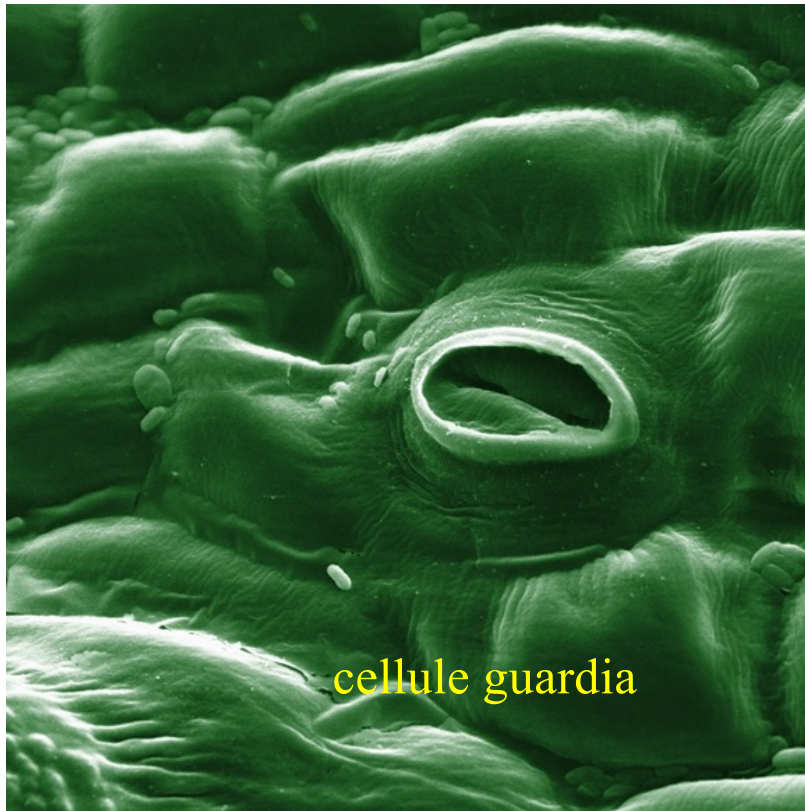


soluzione isotonica

soluzione ipertonica

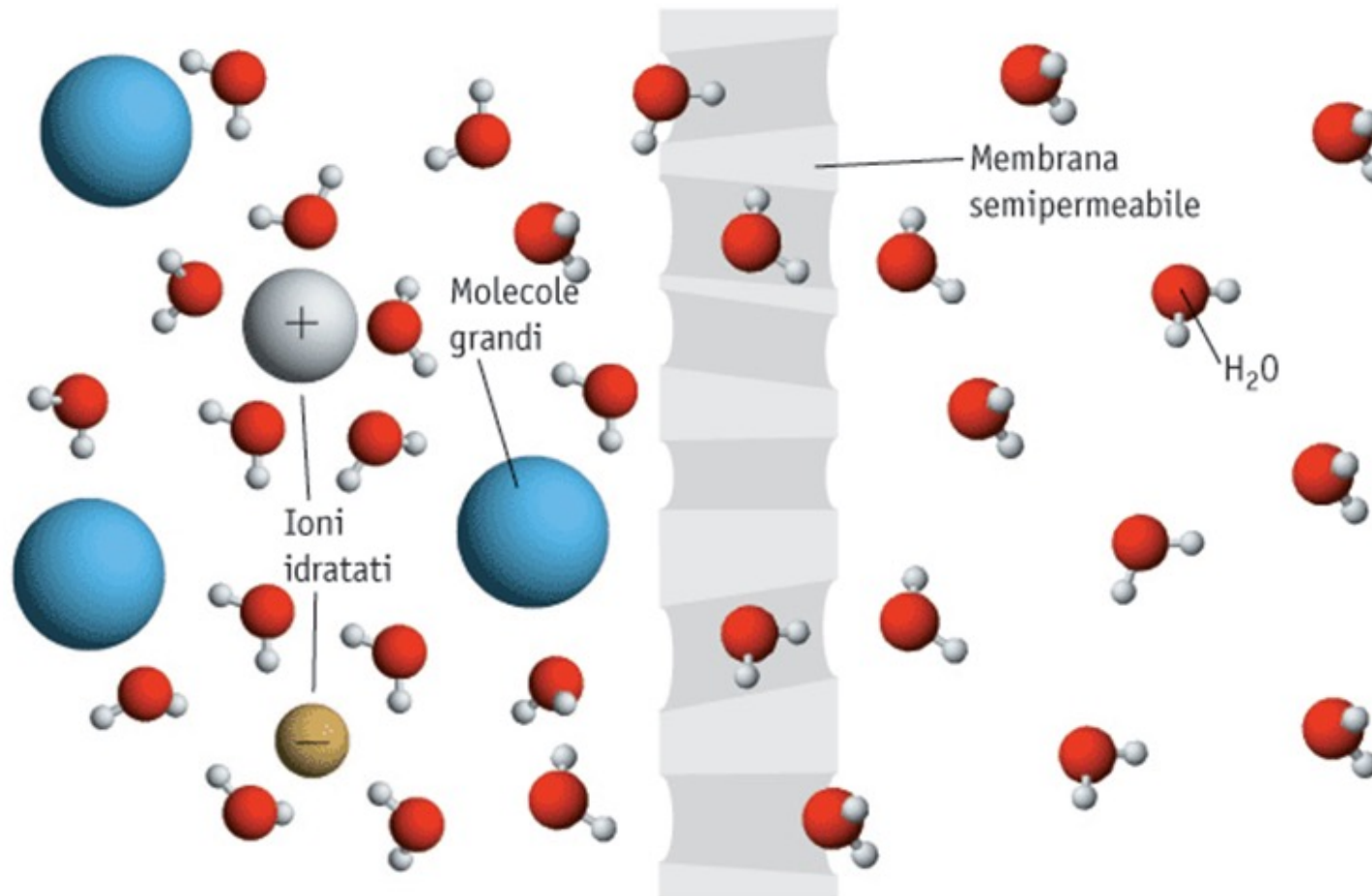
soluzione ipotonica

L'apertura/chiusura degli stomi nelle piante è determinato da variazioni di pressione osmotica

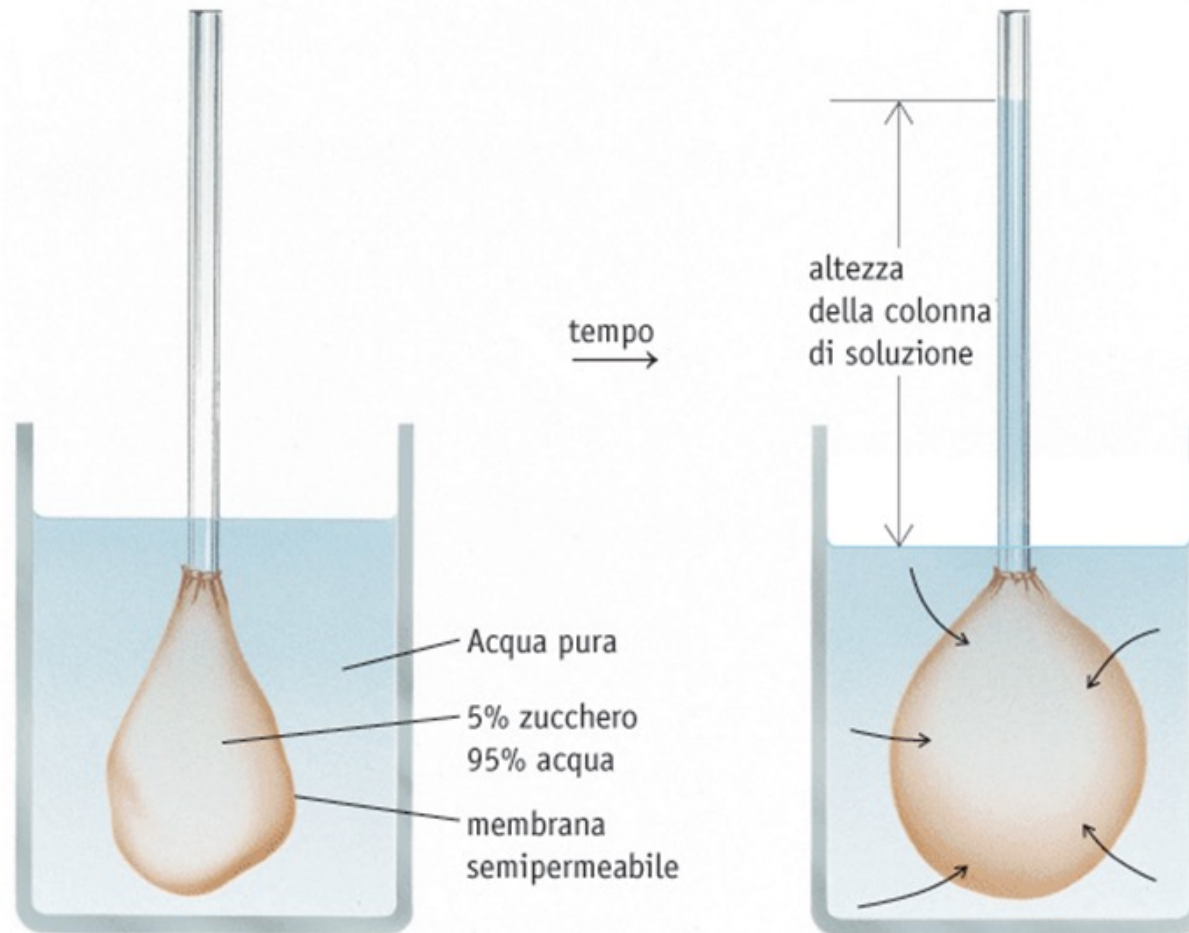


Le membrane semipermeabili

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 π** 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⁻¹ K⁻¹)

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 $c = n / V$.

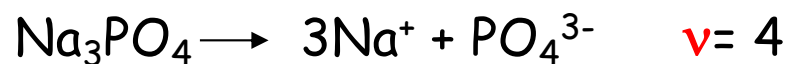
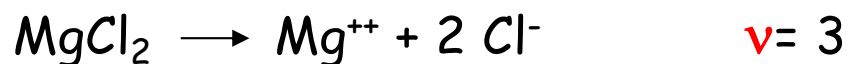
Le proprietà colligative delle soluzioni hanno in comune la caratteristica di dipendere dalla **concentrazione del soluto ma non dalla sua natura**. In altri termini, queste proprietà **sono indipendenti dal tipo di particelle** e sono determinate esclusivamente dal **numero di particelle** presenti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

proprietà
colligative
corrette per la
dissociazione

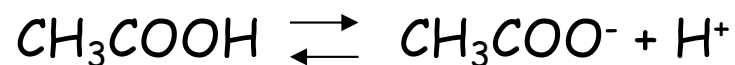
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta P_{\text{solvente}} = -i X_{\text{soluto}} P_{\text{solvente}}^{\circ} \\ \Delta T_{\text{eb}} = i K_{\text{eb}} m \\ \Delta T_{\text{cr}} = i K_{\text{cr}} m \\ \pi = i c R T \end{array} \right.$$

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

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



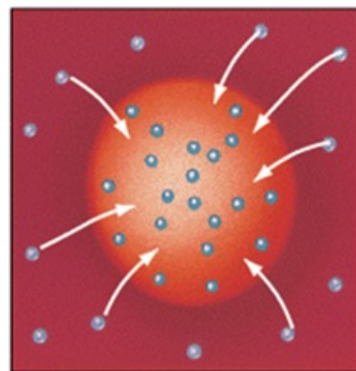
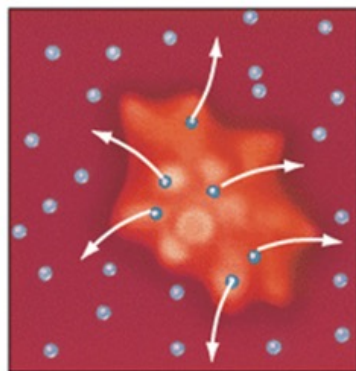
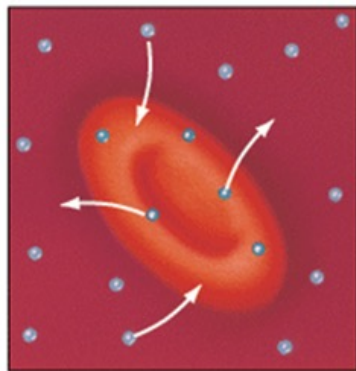
α = moli dissociate/moli totali



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

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

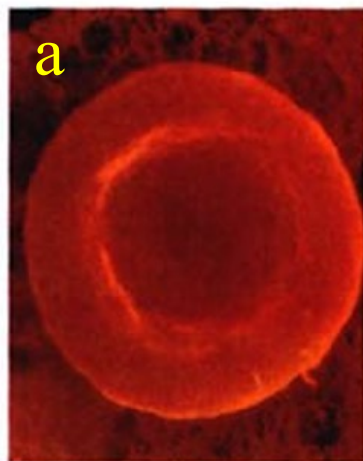
$$\pi_{\text{out}} = \pi_{\text{in}}$$

b) soluzione ipertonica

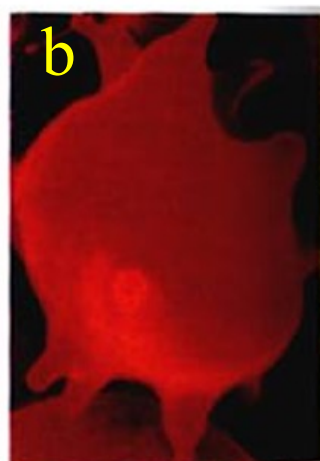
$$\pi_{\text{out}} > \pi_{\text{in}}$$

c) soluzione ipotonica

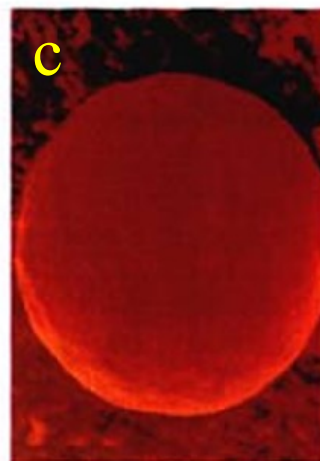
$$\pi_{\text{out}} < \pi_{\text{in}}$$



isotonica



ipertonica



ipotonica

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

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:

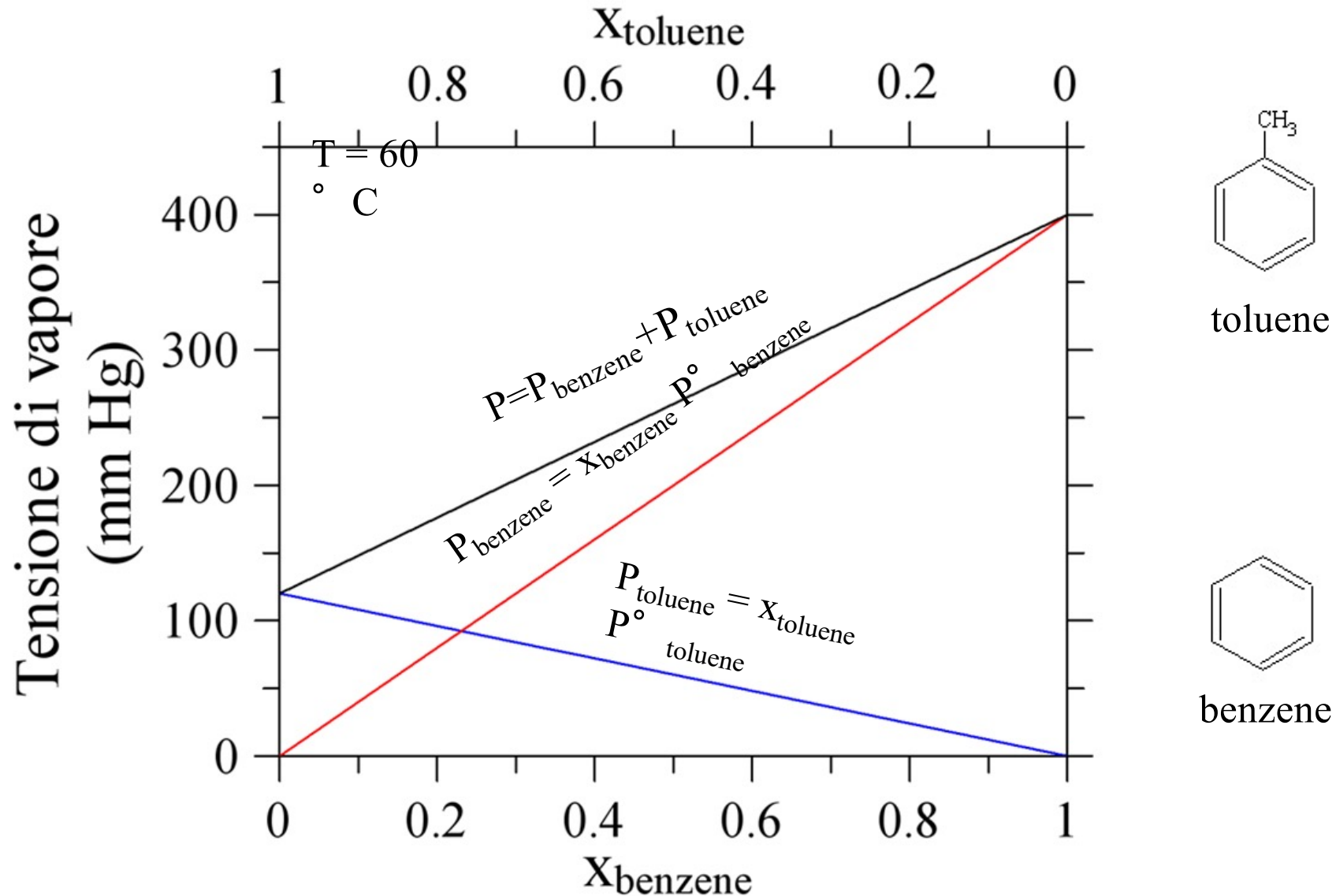
$$P = \sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n x_i P_i^0$$

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

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

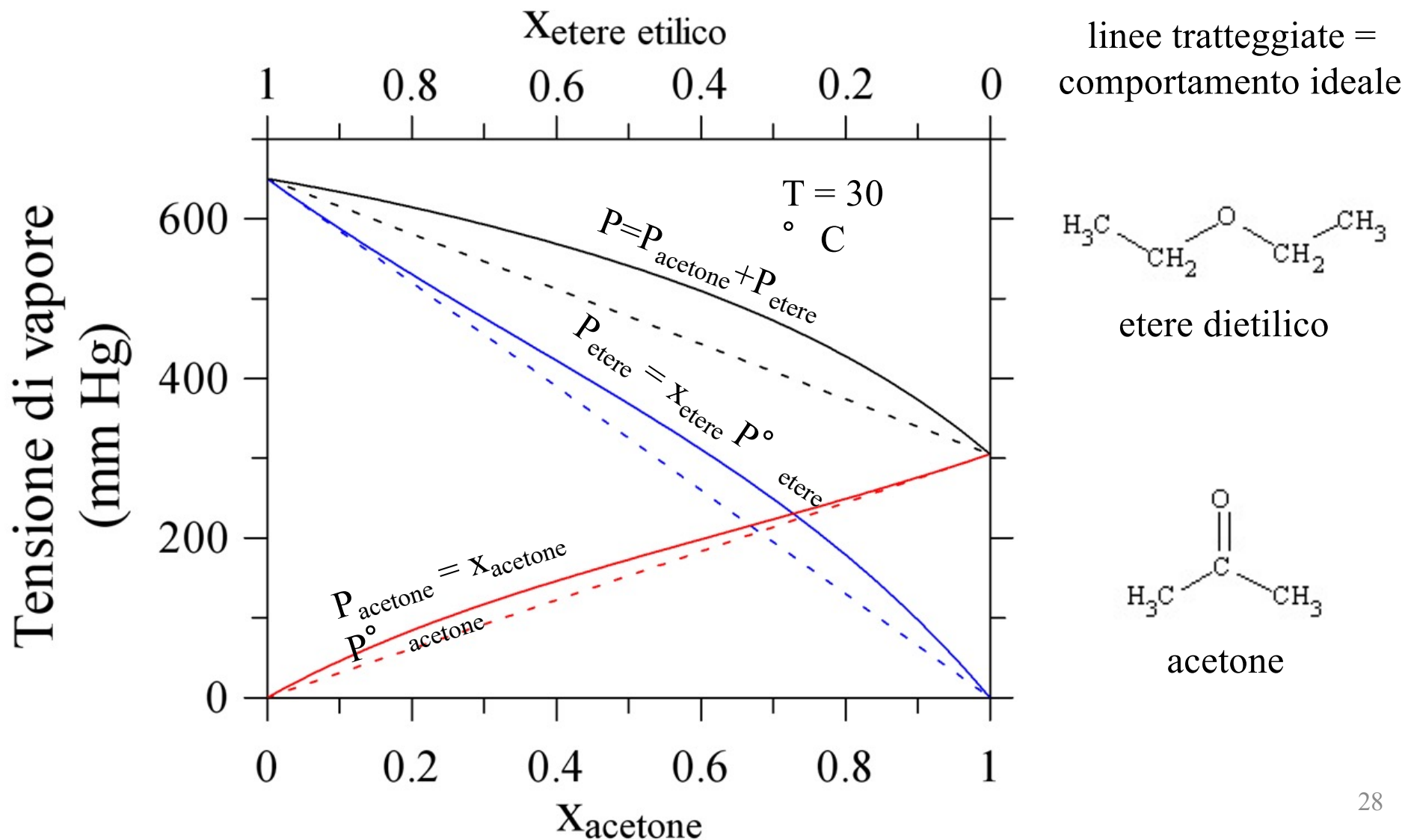
SOLUZIONI REALI

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**, e nella formazione della miscela non si osservano effetti termici.



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).



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 (CHCl_3) e acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

