

# Proprietà colligative

Nel caso in una soluzione con **solvente liquido** sia presente un **soluto non volatile**, solido o liquido, esistono alcune proprietà fisiche della soluzione che dipendono dal **numero di particelle di soluto** e dalla **natura del solvente**, ma **NON** dipendono dalla **natura del soluto**. Queste sono le proprietà colligative.

Tra le proprietà colligative:

- Abbassamento della pressione di vapore
- Innalzamento ebullioscopico (= del punto di ebollizione)
- Abbassamento crioscopico (= del punto di congelamento)
- Pressione osmotica

Le proprietà colligative si applicano a soluzioni diluite, che hanno un comportamento che approssima una soluzione ideale.

# Abbassamento della tensione di vapore

In base alla **legge di Raoult**, la tensione di vapore del solvente sulla soluzione

$$P_{solvente} \text{ è: } P_{solvente} = \chi_{solvente} \cdot P_{solvente}^0$$

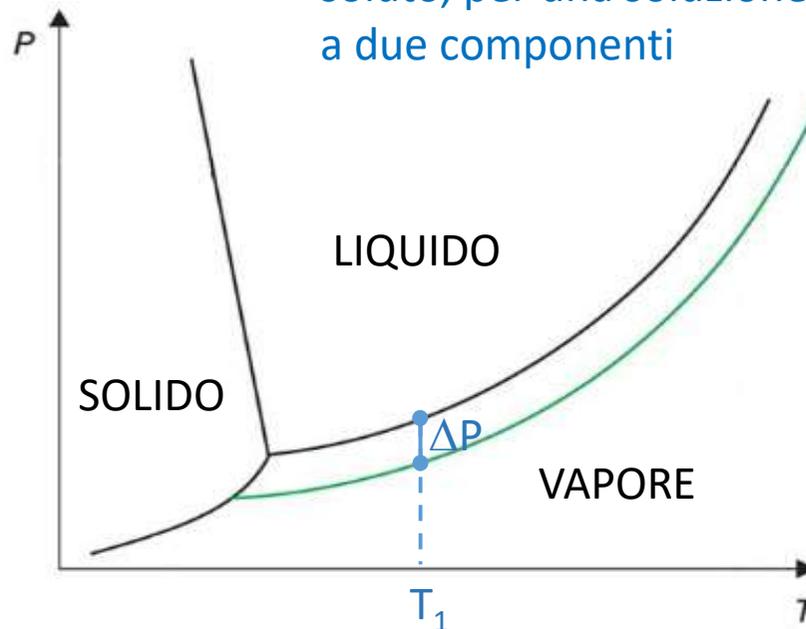
( $\chi_{solvente}$  è la frazione molare del solvente nella soluzione;  $P_{solvente}^0$  è la tensione di vapore del solvente come liquido puro. La tensione di vapore di un soluto non volatile è prossima a zero.)

Poichè la frazione molare è sempre un numero minore di 1, la tensione di vapore della soluzione si abbassa rispetto alla tensione di vapore del solvente puro:

$$\Delta P = P_{solvente}^0 - P_{solvente} = P_{solvente}^0 (1 - \chi_{solvente}) \rightarrow \text{Frazione molare del soluto, per una soluzione a due componenti}$$
$$\Rightarrow \Delta P = P_{solvente}^0 \cdot \chi_{soluto}$$

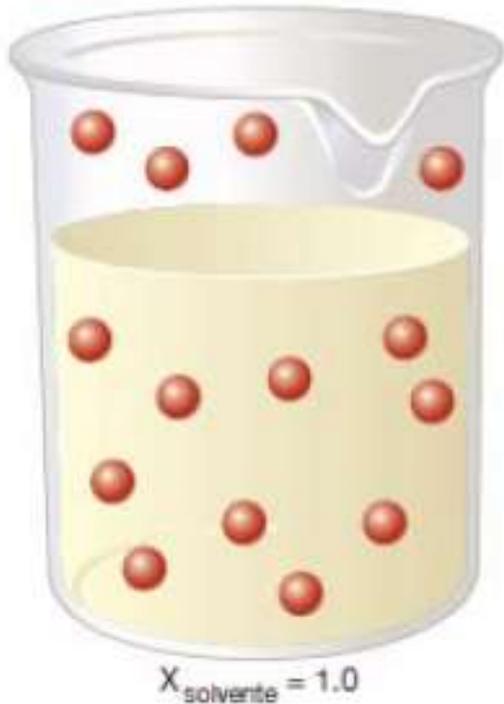
**L'abbassamento della tensione di vapore dipende dalla natura del solvente ( $P_{solvente}^0$ ) e dalla concentrazione del soluto ( $\chi_{soluto}$ ).**

Nel diagramma di stato, la presenza di un soluto induce l'abbassamento della curva della tensione di vapore (**curva verde**) rispetto a quella del liquido puro (curva nera).



# Abbassamento della tensione di vapore

● Molecole di solvente  
● Molecole di soluto



Legge di Raoult:  $P_{\text{solvente}} = \chi_{\text{solvente}} \cdot P_{\text{solvente}}^0$

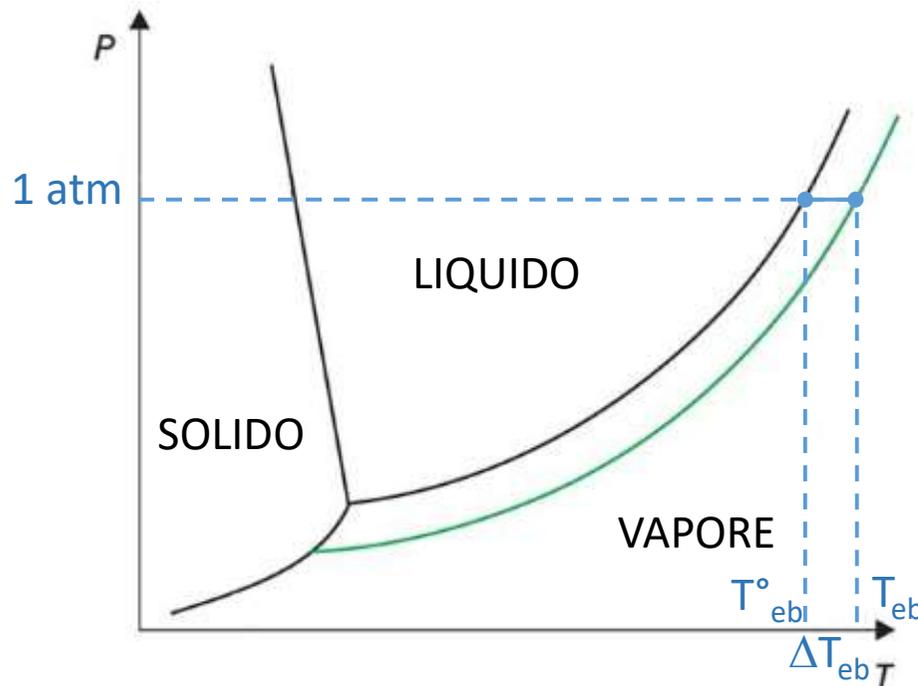
$$\Delta P = P_{\text{solvente}}^0 \cdot \chi_{\text{soluto}}$$

# Innalzamento ebullioscopico

L'ebollizione della soluzione alla temperatura alla quale la pressione di vapore del liquido è pari alla pressione esterna sul liquido.

Nel caso in cui nel solvente sia presente un soluto, la pressione di vapore è più bassa e raggiunge il valore della pressione esterna ad una temperatura maggiore (**innalzamento del punto di ebollizione o innalzamento ebullioscopico**).

La variazione di temperatura dipende dalla **costante ebullioscopica**,  $K_{eb}$ , tipica del solvente ed espressa in  $^{\circ}\text{C kg/mol}$ , e dalla **concentrazione molale** del soluto:



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

Nel diagramma di stato, questa proprietà colligativa può essere osservata considerando la temperatura di ebollizione del solvente puro (curva nera) e quella della soluzione (curva verde) ad una specifica pressione.

La temperatura di ebollizione della soluzione è:  $T_{eb} = T_{eb}^{\circ} + \Delta T_{eb}$

# Abbassamento crioscopico

La presenza di un soluto non volatile provoca anche una variazione nella curva di fusione della soluzione, rispetto a quella del solvente puro: la temperatura di congelamento si abbassa (abbassamento crioscopico).

Anche in questo caso, l'abbassamento del punto di congelamento dipende solo dalla natura del solvente e dalla **molalità del soluto**:

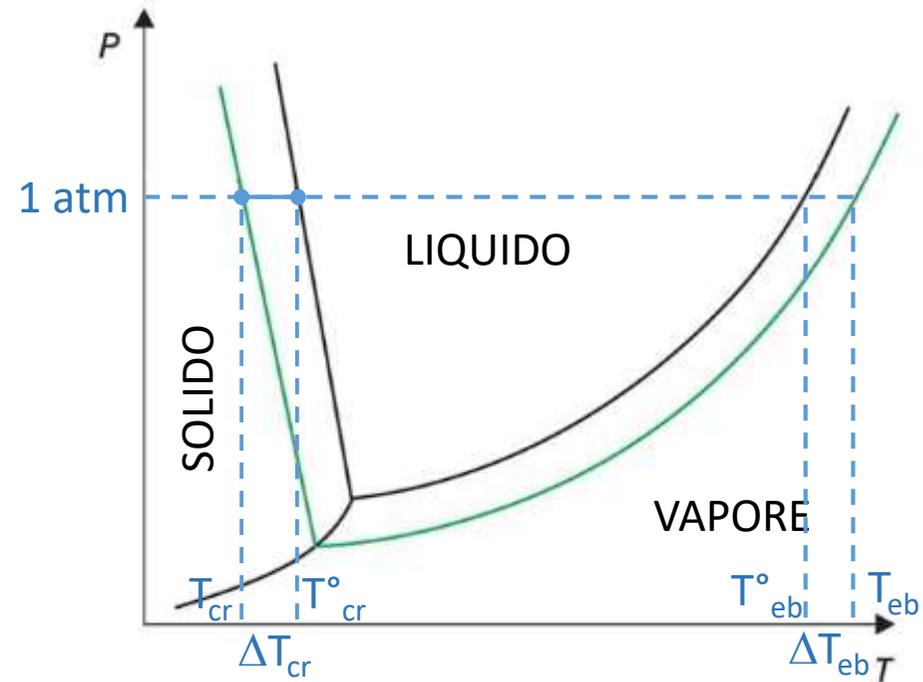
$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m_{soluto}$$

dove  $K_{cr}$  è la costante crioscopica, dipende solo dalla natura del solvente ed è espressa in °C kg/mol.

La temperatura di congelamento della

soluzione è:  $T_{cr} = T_{cr}^0 - \Delta T_{cr}$

*Esempio: uso dell'antigelo.*



SOLVENTE	$K_{cr}$ (°C kg/mol)	$K_{eb}$ (°C kg/mol)
Acqua	1.86	0.52
	( $T_{cr}^0 = 0^\circ\text{C}$ )	( $T_{eb}^0 = 100^\circ\text{C}$ )
Benzene	5.12	2.53
	( $T_{cr}^0 = 5.5^\circ\text{C}$ )	( $T_{eb}^0 = 80.1^\circ\text{C}$ )
CCl <sub>4</sub>	29.8	5.02
	( $T_{cr}^0 = -22.3^\circ\text{C}$ )	( $T_{eb}^0 = 76.8^\circ\text{C}$ )

## Abbassamento crioscopico



La rana sylvatica sopravvive a inverni molto rigidi, congelando parzialmente.

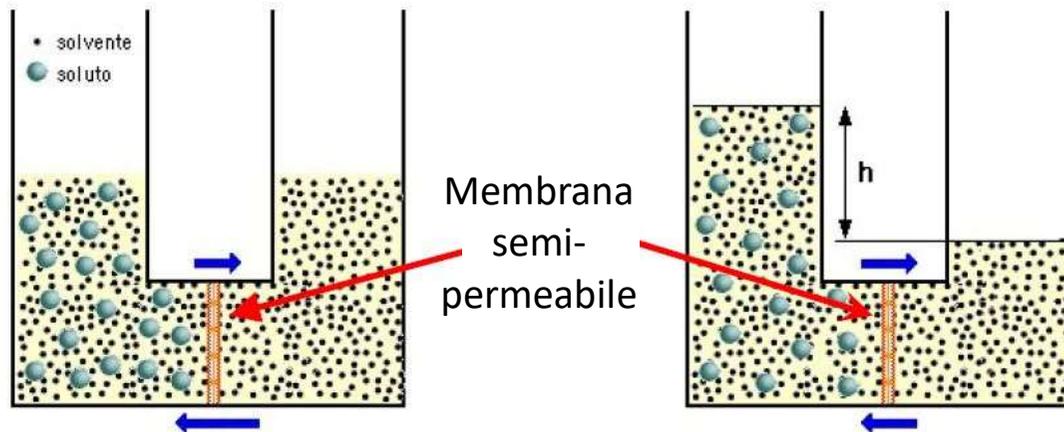
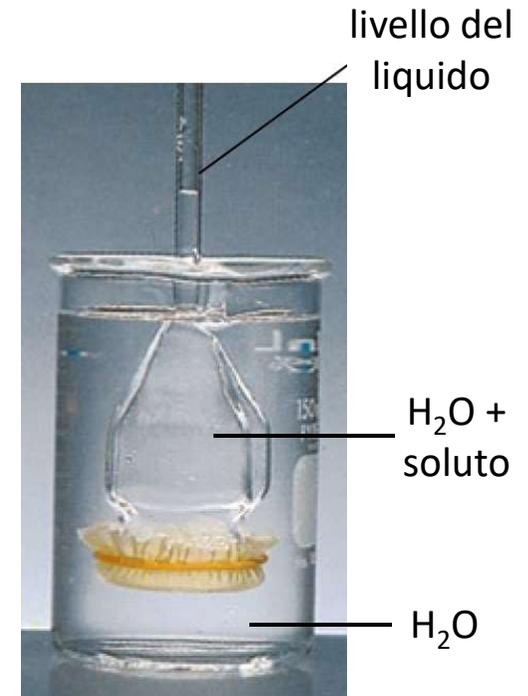
Quando va in letargo l'organismo della rana produce molto glucosio che va a riempire le sue cellule: l'alta concentrazione di glucosio abbassa il punto di congelamento, agendo in pratica da "antigelo" e impedendo il congelamento dell'acqua cellulare.

# Pressione osmotica

Il fenomeno dell'osmosi avviene quando due soluzioni sono poste a contatto attraverso una **membrana semi-permeabile**. A livello molecolare, la membrana semi-permeabile è fatta in modo tale da permettere il passaggio delle molecole di solvente in entrambi i sensi, ma non delle molecole di soluto.

**L'osmosi è il passaggio spontaneo del solvente da una soluzione più diluita a una più concentrata, quando queste sono separate da una membrana semi-permeabile.**

A causa di questo passaggio spontaneo, la soluzione più concentrata tende ad aumentare di volume, fino a che la pressione della colonna di acqua non bilancia la pressione delle molecole di solvente sulla membrana semipermeabile.



Il fenomeno dell'osmosi si osserva in tutti i sistemi biologici: le membrane biologiche sono esempi di membrane semi-permeabili.

La **pressione osmotica**,  $\pi$ , è la pressione che deve essere applicata ad una soluzione separata dal proprio solvente da una membrana semipermeabile per evitare il passaggio di solvente. La pressione osmotica è pari a:

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

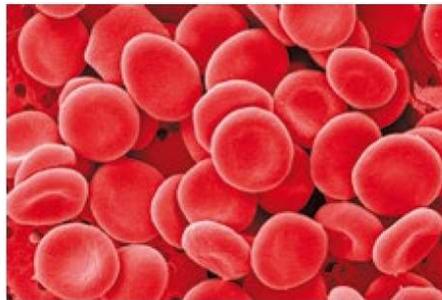
dove  $M$  ( $mol/L$ ) è la molarità del soluto,  $R$  ( $atm \cdot L / K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura espressa in  $K$ . L'unità di misura della pressione osmotica è un'unità di pressione (generalmente  $atm$ ).

Due soluzioni a differente concentrazione molare (diverso numero di particelle disciolte) sono definite:

- **ipotonica**, la soluzione con minore pressione osmotica,
- **ipertonica**, la soluzione con maggiore pressione osmotica,

Due soluzioni sono **isotoniche** quando hanno pari pressione osmotica.

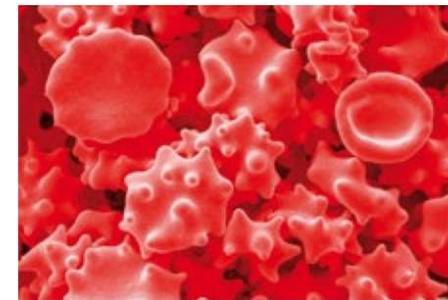
Globuli  
rossi



Soluzione esterna  
isotonica



Soluzione esterna  
ipotonica



Soluzione esterna  
ipertonica

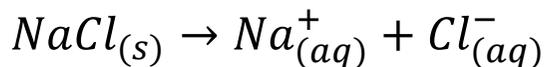
# Proprietà colligative delle soluzioni di elettroliti

Per le proprietà colligative, il fattore determinante non è la concentrazione della specie, quanto il numero di particelle che si trovano libere nella soluzione.

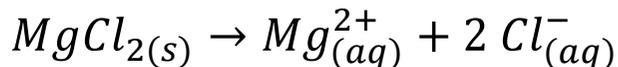
Per i non elettroliti, il numero di particelle coincide con il numero di molecole disciolte. Per gli elettroliti, è necessario considerare oltre alla dissoluzione anche la dissociazione negli ioni che li costituiscono.

Nelle equazioni delle proprietà colligative, è necessario considerare anche il **coefficiente di van't Hoff**,  $i$ , un coefficiente moltiplicativo che corrisponde al numero di particelle che si formano in acqua per ciascuna unità formula di soluto.

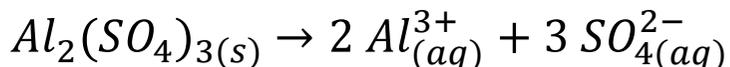
*Esempi per gli elettroliti forti:*



$i = 2$  (per ogni mole di NaCl, in soluzione si trovano 2 moli di ioni)



$i = 3$



$i = 5$

✓ **Innalzamento  
ebullioscopico**

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

✓ **Abbassamento  
crioscopico**

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

✓ **Pressione osmotica**

$$\pi = M \cdot R \cdot T \cdot i$$

*Esempio: Determinare la concentrazione di una soluzione di  $MgCl_2$ , che sia isotonica con una soluzione 0.0130 M di zucchero.*

$$\pi_1 = i \cdot M_1 \cdot RT \quad \pi_2 = i \cdot M_2 \cdot RT \quad \pi_1 = \pi_2$$



$$2) M_2 = 0.0130 \text{ mol/L} \quad i = 1$$

$$i \cdot M_1 \cdot RT = i \cdot M_2 \cdot RT \quad 3 \cdot M_1 \cdot RT = i \cdot M_2 \cdot RT$$

$$M_1 = \frac{M_2}{3} = \frac{0.0130 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{3} = 4.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

*Esempio: 1.425 g di acido acetico ( $CH_3COOH$ ) sono sciolti in 100 g di benzene. La  $\Delta T_{cr}$  della soluzione è 0.605 K. Calcolare la costante crioscopica del benzene. (Si consideri l'acido indissociato.)*

$$\Delta T_{cr} = 0.605 \text{ K} \quad \Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i \quad i = 1$$

$$m = \frac{n_{CH_3COOH}}{m_{benzene}(kg)} \quad MM_{CH_3COOH} = 60.06 \frac{g}{mol}$$

$$n_{CH_3COOH} = \frac{m}{MM} = \frac{1.425 \text{ g}}{60.06 \text{ g/mol}} = 0.0237 \text{ mol} \quad m = \frac{0.0237 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 0.237 \text{ mol/kg}$$

$$K_{cr} = \frac{\Delta T_{cr}}{m} = \frac{0.605 \text{ K}}{0.237 \text{ mol/kg}} = 2.55 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

*Esempio: Qual è il valore della costante ebullioscopica del benzene se una soluzione di 0.200 mol di un soluto non volatile in 125 g di benzene produce una soluzione che ha un punto di ebollizione di 84.2°C? Il punto di ebollizione del benzene puro è di 80.10 °C.*

$$n_{\text{soluto}} = 0.200 \text{ mol} \quad m_{\text{benzene}} = 125 \text{ g} \quad i = 1$$
$$T_{\text{eb}} = 84.2^\circ\text{C} \quad T_{\text{eb}}^0 = 80.10^\circ\text{C} \quad \Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0 = 4.1^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m \cdot i \quad m = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente}}(\text{kg})} = \frac{0.200 \text{ mol}}{0.125 \text{ kg}} = 1.60 \text{ mol/kg}$$

$$K_{\text{eb}} = \frac{\Delta T_{\text{eb}}}{m \cdot i} = \frac{4.1^\circ\text{C}}{1.60 \text{ mol/kg}} = 2.56^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$$

*Esempio: Stimare la pressione osmotica del sangue umano a 37°C. Assumere che il sangue sia isotonico con una soluzione 0.154 M di NaCl.*



$$\pi = M \cdot RT \cdot i \quad T = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K} \quad M = 0.154 \text{ mol/L}$$

$$\pi = 0.154 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 310 \text{ K} \cdot 2 = 7.84 \text{ atm}$$

*Esempio: L'insulina è un ormone che regola i livelli di glucosio nel sangue. Calcolare la massa molare dell'insulina da questi dati: 100 mg di insulina sciolti in 0.100 dm<sup>3</sup> di soluzione acquosa determinano una pressione osmotica di 444 Pa a 37°C.*

$$\pi = MRT \cdot i \quad i = 1 \quad T = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$$

$$\pi = 444 \text{ Pa} = \frac{444}{1.013 \cdot 10^5} \text{ atm} = 4.38 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \quad M = \frac{\pi}{RT \cdot i} = 1.72 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$n = M \cdot V = 1.72 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.100 \text{ L} = 1.72 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$MM = \frac{m}{n} = \frac{0.100 \text{ g}}{1.72 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} = 5.81 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$$

*Esempio: La tensione di vapore dell'acqua a 26°C è 25.10 torr. Calcolare di quanto si abbassa la tensione di vapore di una soluzione preparata solubilizzando 3.423 g di glucosio (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) in 60.00 g di acqua pura a 26°C.*

$$m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 3.423 \text{ g} \quad MM_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180.18 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{m}{MM} = 0.01900 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 60.00 \text{ g} \quad MM_{\text{H}_2\text{O}} = 18.02 \text{ g/mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.330 \text{ mol}$$

$$\chi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.01900 \text{ mol}}{(0.01900 + 3.330) \text{ mol}} = 5.673 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta P = \chi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 5.673 \cdot 10^{-3} \cdot 25.10 \text{ torr} = 0.1424 \text{ torr}$$

*Esempio: Calcolare la tensione di vapore a 60°C di una soluzione di saccarosio ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) ottenuta sciogliendo 10.0 g dello zucchero in 225 g di acqua. La tensione di vapore dell'acqua pura a questa temperatura è pari a 149.4 mmHg.*

$$\Delta P = \chi_{\text{soluto}} \cdot P_{\text{solvente}}^{\circ} \qquad \chi_{\text{soluto}} = \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{12}}}{n_{C_{12}H_{22}O_{12}} + n_{H_2O}}$$

$$MM_{C_{12}H_{22}O_{12}} = 342.34 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{12}} = \frac{m}{MM} = \frac{10.0 \text{ g}}{342.34 \text{ g/mol}} = 2.92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$MM_{H_2O} = 18.02 \text{ g/mol} \qquad n_{H_2O} = \frac{m}{MM} = \frac{225 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 12.5 \text{ mol}$$

$$\chi_{C_{12}H_{22}O_{12}} = \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{12}}}{n_{C_{12}H_{22}O_{12}} + n_{H_2O}} = \frac{2.92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{(2.92 \cdot 10^{-2} + 12.5) \text{ mol}} = 2.33 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta P = \chi_{C_{12}H_{22}O_{12}} \cdot P_{H_2O}^{\circ} = 2.33 \cdot 10^{-3} \cdot 149.4 \text{ mmHg} = 0.348 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{soluzione}} = P_{H_2O}^{\circ} - \Delta P = (149.4 - 0.348) \text{ mmHg} = 149.1 \text{ mmHg}$$

*Esempio: Un composto organico chiamato aluminon è usato come reagente per il riconoscimento degli ioni di alluminio in una soluzione acquosa. Una soluzione contenente 2.50 g di aluminon in 50.0 g di acqua congela a  $-0.197^{\circ}\text{C}$ . Qual è la massa molare dell'aluminon? La costante crioscopica dell'acqua è pari a  $1.86\text{ K kg/mol}$ .*

$$i = 1 \qquad m_{\text{aluminon}} = 2.50\text{ g} \qquad m_{\text{H}_2\text{O}} = 50.0\text{ g}$$

$$T_{cr} = -0.197^{\circ}\text{C} \qquad T_{cr}^{\circ} = 0^{\circ}\text{C} \qquad \Delta T_{cr} = T_{cr}^{\circ} - T_{cr} = 0.197^{\circ}\text{C} = 0.197\text{ K}$$

$$K_{cr} = 1.86\text{ K kg/mol} \qquad \Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i$$

$$m = \frac{\Delta T_{cr}}{K_{cr} \cdot i} = \frac{0.197\text{ K}}{1.86\text{ K kg/mol} \cdot 1} = 0.106 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$m = \frac{n_{\text{aluminon}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{kg})}$$

$$n_{\text{aluminon}} = m \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{kg}) = 0.106 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 0.0500\text{ kg} = 5.30 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

$$MM_{\text{aluminon}} = \frac{m}{n} = \frac{2.50\text{ g}}{5.30 \cdot 10^{-3}\text{ mol}} = 472\text{ g/mol}$$

Esempio: Una sostanza organica ha la seguente composizione: %C = 19.99%, %H = 6.72%, %N = 46.65%, %O = 26.64%. Una soluzione preparata solubilizzando 5.406 g di tale composto in 200.00 g di acqua congela alla temperatura di  $-0.84^{\circ}\text{C}$ . Determinare la formula molecolare della sostanza organica. ( $K_{cr} = 1.86^{\circ}\text{C kg/mol}$ )

### FORMULA MINIMA:

Per 100 g di sostanza:

$$\begin{aligned}
 m_C = 19.99 \text{ g} &\rightarrow n_C = \frac{m_C}{MM_C} = 1.664 \text{ mol} && /1.664 \text{ mol} \rightarrow 1 \\
 m_H = 6.72 \text{ g} &\rightarrow n_H = \frac{m_H}{MM_H} = 6.653 \text{ mol} && /1.664 \text{ mol} \rightarrow 4 \\
 m_N = 46.65 \text{ g} &\rightarrow n_N = \frac{m_N}{MM_N} = 3.330 \text{ mol} && /1.664 \text{ mol} \rightarrow 2 \\
 m_O = 26.64 \text{ g} &\rightarrow n_O = \frac{m_O}{MM_O} = 1.665 \text{ mol} && /1.664 \text{ mol} \rightarrow 1
 \end{aligned}$$

**$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$**

### FORMULA MOLECOLARE:

$$m_{\text{soluto}} = 5.406 \text{ g} \qquad m_{\text{H}_2\text{O}} = 200.00 \text{ g} = 0.20000 \text{ kg} \qquad T_{cr} = -0.84^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_{cr} = T_{cr}^0 - T_{cr} = 0^{\circ}\text{C} - (-0.84^{\circ}\text{C}) = 0.84^{\circ}\text{C} \qquad \Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i$$

$$m = \frac{\Delta T_{cr}}{K_{cr} \cdot i} = \frac{0.84^{\circ}\text{C}}{1.86^{\circ}\text{C kg/mol}} = 0.45 \text{ kg/mol} \qquad n_{\text{soluto}} = m \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.090 \text{ mol}$$

$$MM = \frac{m_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}}} = 60 \text{ g/mol} \qquad \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$$