

**proprietà colligative (seconda parte)**  
**Capitolo 7. (7.7) e (8.6)**

- Proprietà delle soluzioni
- Abbassamento della pressione di vapore
- Innalzamento della temperatura di ebollizione
- Abbassamento della temperatura di solidificazione
- Osmosi
- Pressione osmotica
- Calcolo della pressione osmotica

1

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le soluzioni**

**soluzione: solvente + soluti**

sistema formato da una o più componenti che presentano le stesse proprietà intensive in ogni parte.

**soluzione satura:** contiene la massima quantità possibile di soluto.

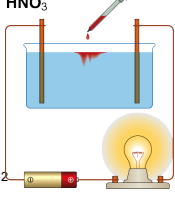
**Solubilità:** quantità massima di soluto che può sciogliersi in una data quantità di solvente a una certa temperatura.

**non-elettroliti** in non si dissociano in ioni.

**Elettroliti** si dissociano in ioni. Conducono l'elettricità

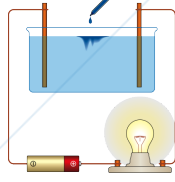
**Elettroliti forte. 100% dissociato**

Acido nitrico  
 $\text{HNO}_3$



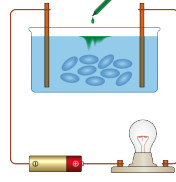
**Elettrolita debole**

Acido acetico  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$



**NON Elettroliti**

Glucosio  
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le soluzioni**

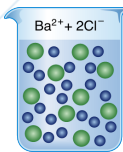
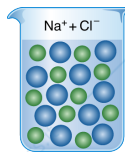
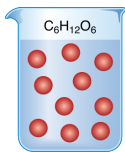
**Il grado di dissociazione**

$i = \text{numero delle molecole dissociate} / \text{numero delle molecole iniziali}$ .

elettroliti forti  $i = 1$ . non elettroliti  $i = 0$ . elettroliti deboli  $0 < i < 1$ .

**proprietà colligative.** dipendono dalla concentrazione del soluto e non dalla natura del soluto

Con la concentrazione del soluto si intende il numero di particelle effettivamente presenti in soluzione.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Le proprietà colligative

- abbassamento della tensione di vapore**  $\Delta P / P^* = x_B$
- innalzamento punto ebollizione**  $\Delta T = T - T^* = K_{eb} m_B$
- abbassamento punto congelamento**  $\Delta T = T^* - T = K_{crio} m_B$
- osmosi**  $\pi = RTc$

---

---

---

---

---

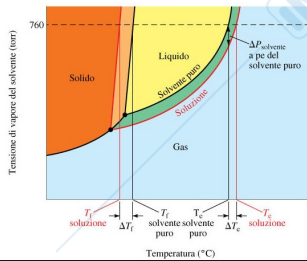
---

---

---

### Le proprietà colligative

- abbassamento della tensione di vapore**  $\Delta P / P^* = x_B$
- innalzamento punto ebollizione**  $\Delta T = T - T^* = K_{eb} m_B$
- abbassamento punto congelamento**  $\Delta T = T^* - T = K_{crio} m_B$




---

---

---

---

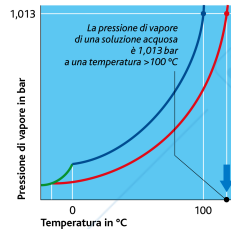
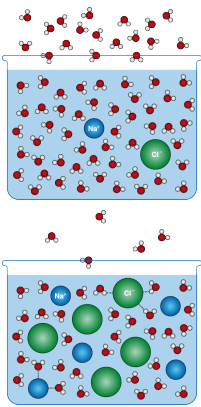
---

---

---

---

### abbassamento della tensione di vapore



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

$$\Delta P / P^* = x_B$$

---

---

---

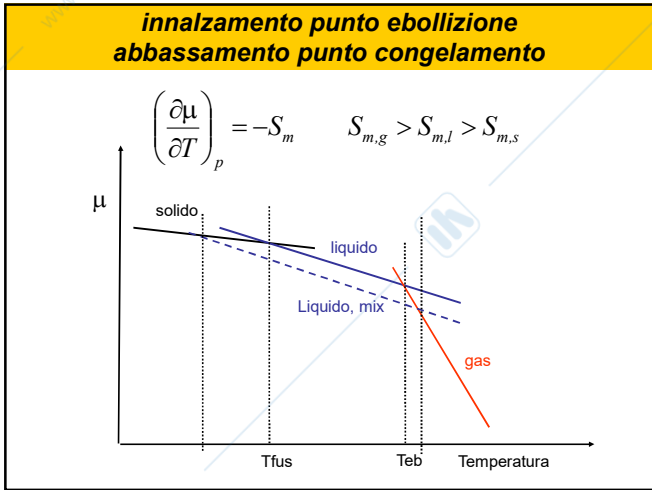
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

**Le proprietà colligative: innalzamento punto ebollizione**

Soluzioni a uguale concentrazione determinano lo stesso abbassamento ebullioscopico  $\Delta t_{eb}$ .

$$\Delta T = m_B \cdot K_{eb}$$

dove  $K_{eb}$  è una costante di ogni solvente detta costante ebullioscopica molare.

Solvente	Punto di ebollizione del solvente puro (°C)	$K_{eb}$ (°C/m)
Acqua	100	0,512
Acido acetico	118,2	3,07
Benzene	80,1	2,53
Canfora	207,4	5,61

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le proprietà colligative: innalzamento punto ebollizione**

Soluzione diluita: [solvente  $A_{mix}$ ,  $x_A$ ] + [soluto non volatile B,  $x_B$ ]

all'equilibrio:  $\Delta \mu = 0$

$$\mu_{A(g)}^* = \mu_{A(l,mix)}$$

$$\mu_{A(g)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$$

$T - T^* = x_B K'_{eb}$

SOLVENTE

---

---

---

---

---

---

---

---

**Per il solvente all'equilibrio:**  $\mu_{A(g)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$

1) si arrangia l'equazione:  $\frac{\mu_{A(g)}^* - \mu_{A(l)}^*}{RT} = \ln x_A$

2) si deriva rispetto a T:  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_{A(g)}^* - \mu_{A(l)}^*}{RT} \right)_P = \frac{d}{dT} (\ln x_A)$

3) Eq. di Gibbs-Helmholtz:  $-\frac{H_{m,A(g)}^* - H_{m,A(l)}^*}{RT^2} = \frac{-\Delta H_{m,A(vap)}^*}{RT^2} = \frac{d}{dT} (\ln x_A)$

4) si integra:  $-\int_{T^*}^T \frac{\Delta H_{m,A(vap)}^*}{RT^2} dT = \int_1^{x_A} d(\ln x_A)$

5) integrale:  $\Delta H_{m,A(vap)}^* \left[ \frac{1}{RT} \right]_{T^*}^T = \ln x_A - \ln 1$

6) approssimazioni: per  $x_B \rightarrow 0$   $T^* \cong T$   
 $\ln(1 - x_B) \cong -x_B$   
 $\frac{\Delta H_{m,A(vap)}^*}{R} \left( \frac{T^* - T}{T^{*2}} \right) = -x_B$   
 $T - T^* = x_B T^{*2} \frac{R}{\Delta H_{m,A(vap)}^*}$

**$T - T^* = x_B K'_{eb}$**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le proprietà colligative: abbassamento punto congelamento**

Soluzioni a uguale concentrazione determinano lo stesso abbassamento crioscopico  $\Delta t_{cr}$

$\Delta T = m_B \cdot K_{crio}$

dove  $K_{crio}$  è una costante di ogni solvente detta costante crioscopica molare.

Solvente	Punto di solidificazione del solvente puro (°C)	$K_{cr}$ (°C/m)
Acqua	0	1,86
Acido acetico	16,63	3,90
Benzene	5,53	5,12
Canfora	179,75	39,7

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le proprietà colligative: abbassamento punto congelamento**

Soluzione diluita: [solvente  $A_{mix}, x_A$ ] + soluto B,  $x_B$

$B^*(s)$  non miscibile in fase solida con  $A^*(s)$

$A^*(s), B^*(s)$   
**Soluzione**  
 $A_{mix}, B_{mix}$

$\mu_{A(s)} \quad dn=0 \quad \mu_{A(l,mix)}$

all'equilibrio:  $\Delta\mu = 0$

$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l,mix)}$

$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$

**$T^* - T = x_B K'_{crio}$**

**SOLVENTE**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Per il solvente all'equilibrio:**  $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$  →

1) si arrangia l'equazione  

$$\frac{\mu_{A(s)}^* - \mu_{A(l)}^*}{RT} = \ln x_A$$

2) si deriva rispetto a T  

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_{A(s)}^* - \mu_{A(l)}^*}{RT} \right)_p = \frac{d}{dT} (\ln x_A)$$

3) Eq. di Gibbs-Helmholtz  

$$-\frac{H_{m,A(s)}^* - H_{m,A(l)}^*}{RT^2} = \frac{\Delta H_{m,A(fus)}^*}{RT^2} = \frac{d}{dT} (\ln x_A)$$

4) si integra  

$$\int_{T^*}^T \frac{\Delta H_{m,A(fus)}^*}{RT^2} dT = \int d(\ln x_A)$$

5) integrale:  

$$-\Delta H_{m,A(fus)}^* \left[ \frac{1}{RT} \right]_{T^*}^T = \ln x_A - \ln 1$$

6) approssimazioni:  
 per  $x_B \rightarrow 0$   $T^* \cong T$   
 $\ln(1 - x_B) \cong -x_B$   

$$-\frac{\Delta H_{m,A(fus)}^*}{R} \left( \frac{T^* - T}{T^{*2}} \right) = -x_B$$
  

$$T^* - T = x_B T^{*2} \frac{R}{\Delta H_{m,A(fus)}^*}$$
  

$$T^* - T = x_B K'_{crio}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Scala delle molalità**

$x_B = \frac{n_B}{n_{solv} + n_B}$  }  $MM \text{ (g / mol)}$   
 $m_B = \frac{n_B}{10^{-3} MM_{solv} n_{solv}}$  }  $\frac{x_B}{m_B} = \frac{10^{-3} MM_{solv} n_{solv}}{n_{solv} + n_B} = 10^{-3} MM_{solv} x_{solv}$

**Soluzione diluita:**  $\frac{x_B}{m_B} = 10^{-3} (kg \times g^{-1}) MM_{solv} (g \times mol^{-1})$   
 $x_{solv} \rightarrow 1$

$T^* - T = x_B K'_{crio}$        $\Delta T = T^* - T = K_{crio} m_B$   
 $T - T^* = x_B K'_{eb}$        $\Delta T = T - T^* = K_{eb} m_B$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le proprietà colligative: Osmosi**

**Osmosi:** flusso di molecole di solvente dal solvente puro alla soluzione (in generale dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata) attraverso una membrana semipermeabile

**Pressione osmotica:** pressione che occorre esercitare (sulla soluzione, A) per bloccare il flusso osmotico

Membrana semipermeabile

soluzione A B solvente puro

flusso di solvente (osmosi)

---

---

---

---

---

---

---

---

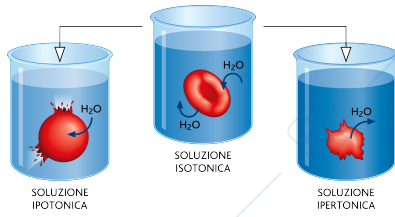
---

---

---

---

## Osmosi e Globuli Rossi



**Soluzione Isotonica:** I globuli Rossi hanno la stessa concentrazione del liquido esterno

**Soluzione Ipotonica** la concentrazione esterna e' piu' bassa Emolisi

**Soluzione Iperotonica** la concentrazione esterna e' piu' alta Raggrinzimento

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Le proprietà colligative: Osmosi

La pressione osmotica dipende dal volume della soluzione, dal numero di moli di soluto, dalla temperatura, ma non dal tipo di sostanza disciolta.

$$\pi = MRT$$

$\pi$  (atm) pressione osmotica;  
 $M$  (mol/L) molarità  
 $T$  (K) è la temperatura assoluta;  
 $R = 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}$

---

---

---

---

---

---

---

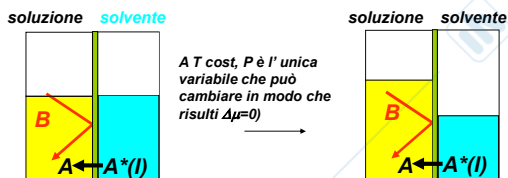
---

---

---

## Le proprietà colligative: Osmosi

- soluzione diluita: [solvente A,  $x_A$ ] + [soluto B,  $x_B$ ]
- membrana permeabile ad A, non permeabile a B
- T costante



A T cost, P è l' unica variabile che può cambiare in modo che risulti  $\Delta\mu=0$

all'equilibrio:

$$\Delta\mu = 0$$

$\mu_{A(l,p)}^* = \mu_{A(l,p)}^* + RT \ln x_A$ 
 $\mu_{A,\alpha}$ 
 $\mu_{A,\beta}$ 
 $- dn_i$ 
 $+ dn_i$ 
 $\mu_{A(l,p)}^* = \mu_{A(l,mix,p+\pi)}$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Le proprietà colligative: Osmosi**

**soluzioni diluite, A solvente:**

1) derivata rispetto a P

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l, mix)}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial P}\right)_T = V_{m,A}^*$$

2) Integrale a T cost:

$$\int_p^{p+\pi} d\mu_{A(l, mix)} = \int_p^{p+\pi} V_{m,A}^* dP$$

$$\mu_{A(l, mix, p+\pi)} - \mu_{A(l, mix, p)} = V_{m,A}^* \pi$$

$$\mu_{A(l, mix, p+\pi)} = (\mu_{A(l, p)}^* + RT \ln x_A) + V_{m,A}^* \pi$$

all'equilibrio:  $\mu_{A(l, p)}^* = \mu_{A(l, mix, p+\pi)}$

$$\mu_{A(l, p)}^* = (\mu_{A(l, p)}^* + RT \ln x_A) + V_{m,A}^* \pi \implies RT \ln x_A + V_{m,A}^* \pi = 0$$


---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Pressione osmotica**

all'equilibrio:  $RT \ln x_A + V_{m,A}^* \pi = 0$

Per soluzioni diluite  $x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \cong \frac{n_B}{n_A}$

$$\pi = \frac{-RT \ln x_A}{V_{m,A}^*} \cong \frac{RT x_B}{V_{m,A}^*} \cong RT \frac{1}{V_{m,A}^*} \frac{n_B}{n_A} \cong RT \frac{n_B}{V_{soluzione}}$$

VOLUME molare del solvente puro

$\pi = MRT$

$\pi =$  pressione osmotica

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Esercizi. Capitolo 7 (7.7) e 8 (8.6)**

7.16-7.17  
 7.22-7.24  
 7.34  
 7.39  
 7.42  
 7.44  
 8.21  
 8.22

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Esercizio 49

Sulla base del seguente diagramma di fase dello S

Quanti punti tripli ci sono?

Quali fasi sono presenti in ciascun punto triplo?

punto normale di fusione è .....

Quale fase è stabile a 1 atm e 100°C?

Il liquido è più denso del solido?

Alla pressione di 1 atm, in quale intervallo di temperature può valere la relazione

$$\mu_{\text{monoclino}}^* < \mu_{\text{rombico}}^*$$

