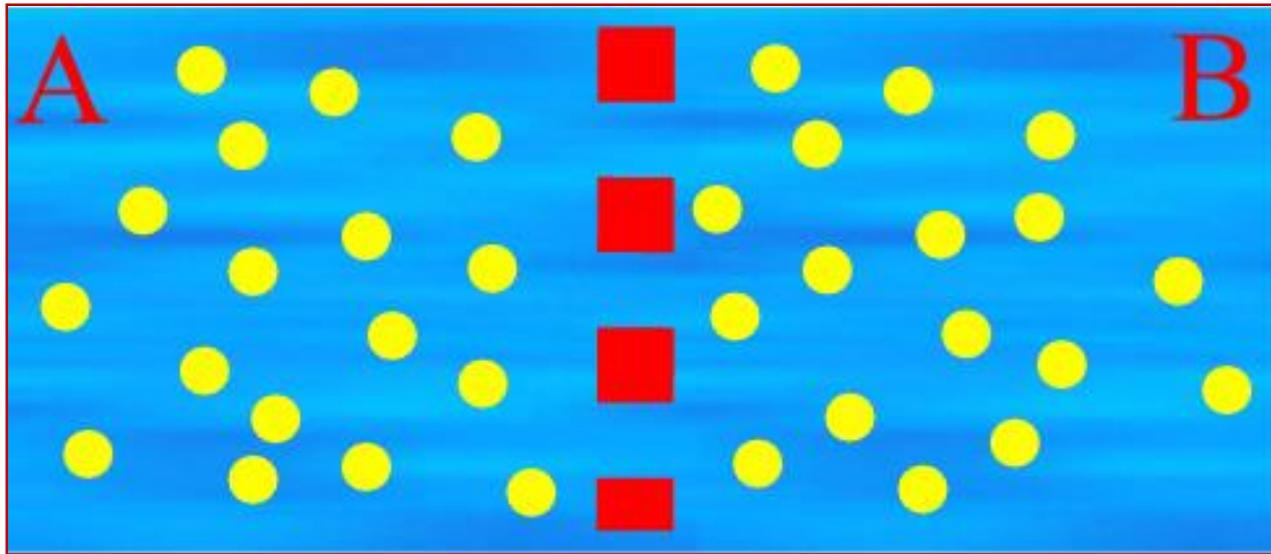


Membrana permeabile

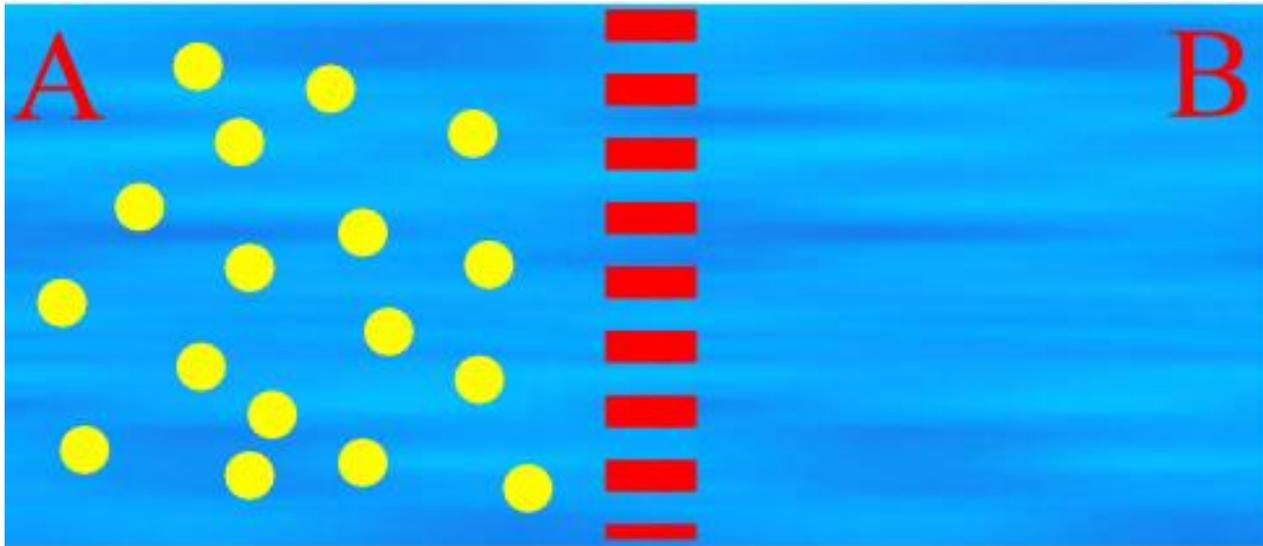


$$\mu_A = \mu_B$$

- Sia il solvente (l'acqua) che il soluto possono attraversare la membrana
- Il sistema raggiunge l'equilibrio quando la concentrazione di soluto è uguale in entrambi i compartimenti

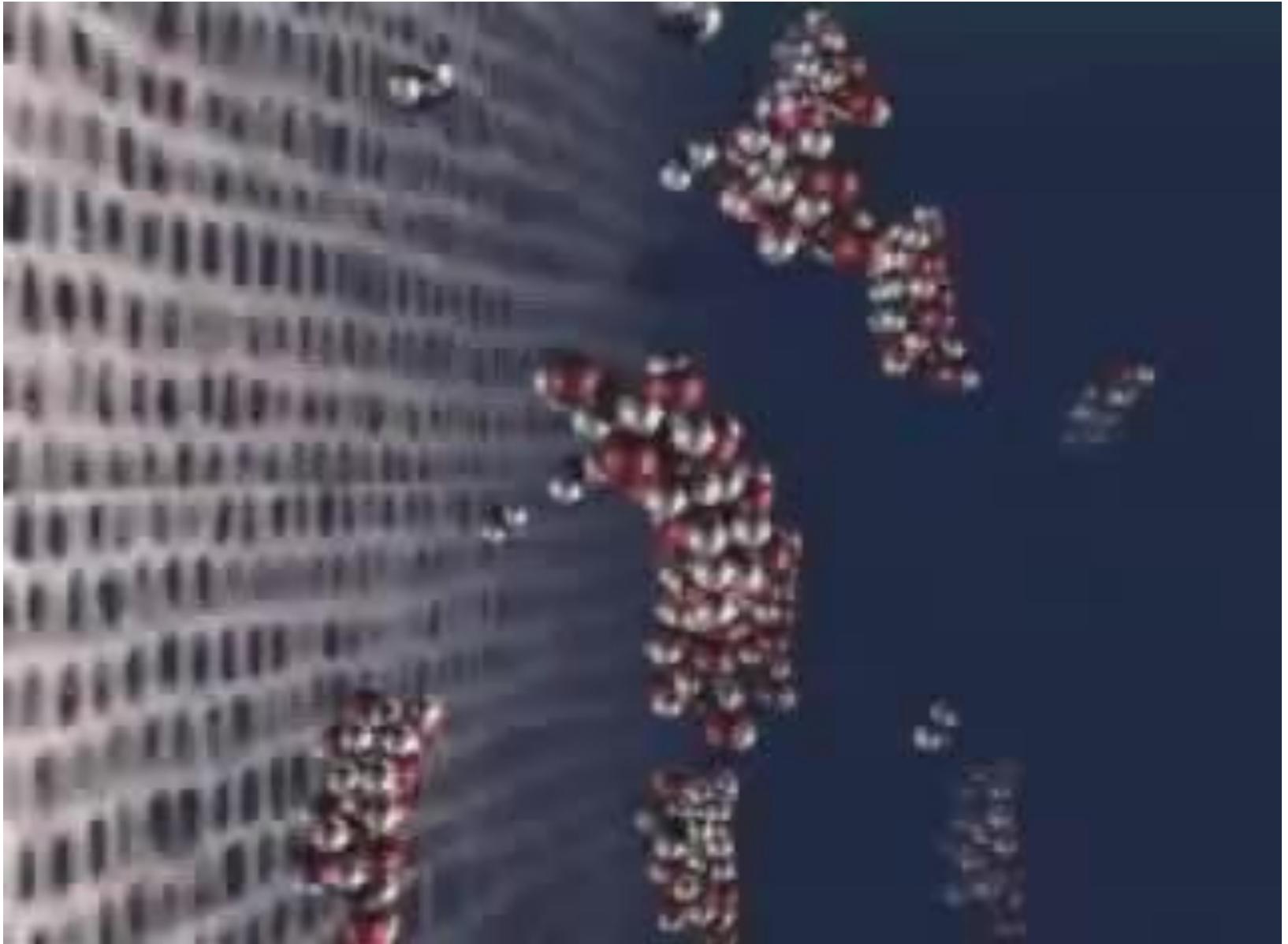
Le membrane semipermeabili

- Una membrana separa due compartimenti
 - A) solvente + soluto
 - B) solvente puro

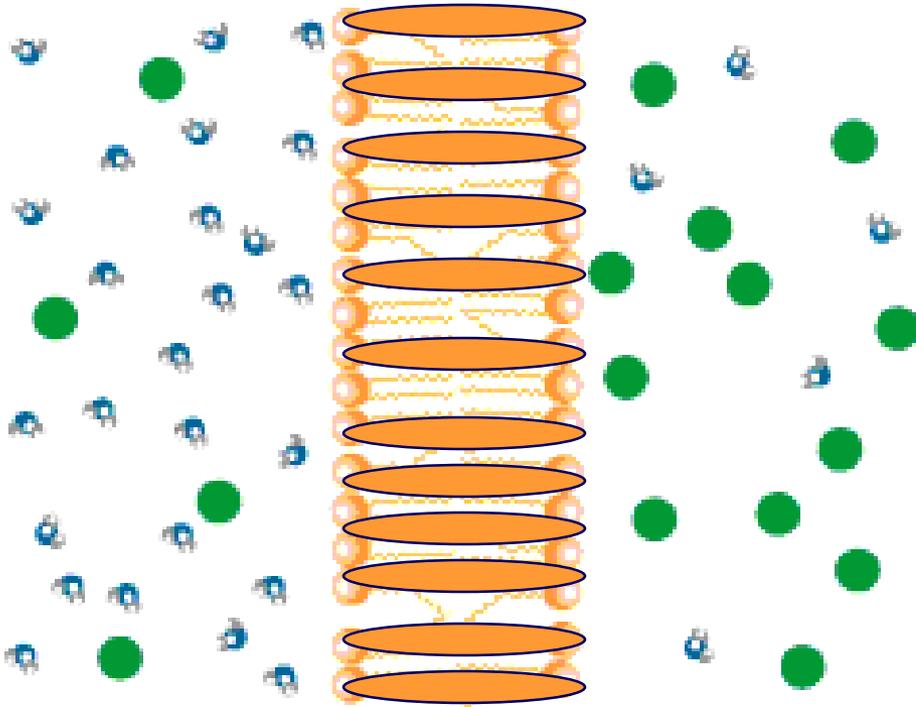


- Se la membrana è in grado di lasciare passare il solvente ma non il soluto allora si dice **semipermeabile**

La membrana semipermeabile



Le membrane biologiche



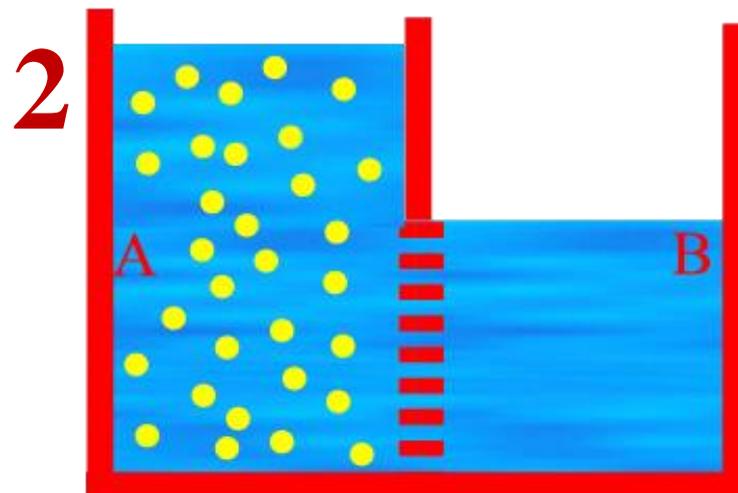
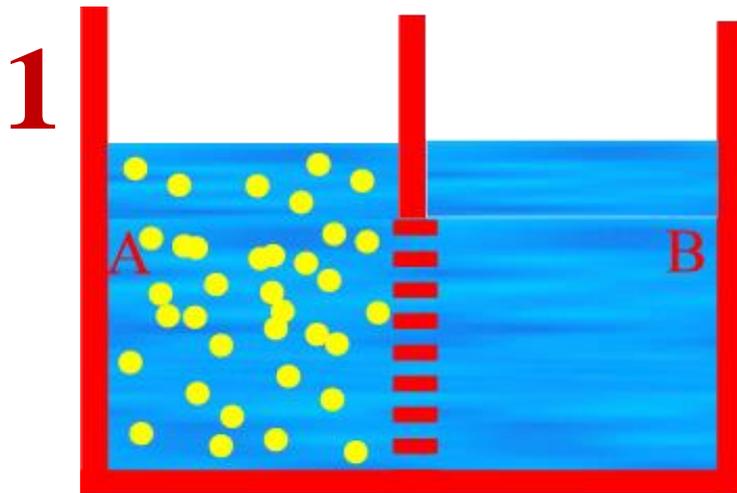
- Sono naturalmente semipermeabili
- Sono caratterizzate da una elevata specificità di permeazione
- Queste proprietà sono utilizzate per mantenere all'interno della cellula un ambiente differente dall'esterno

L'osmosi

- 1) all'inizio nei due compartimenti è presente la stessa quantità di liquido, ma solamente nel compartimento **A** è presente il soluto
- 2) All'equilibrio il solvente puro presente in **B** ha attraversato la membrana entrando nel compartimento **A** che contiene anche il soluto

Il compartimento **A**
contiene un soluto
sciolto nel solvente

Il compartimento **B**
contiene solvente puro

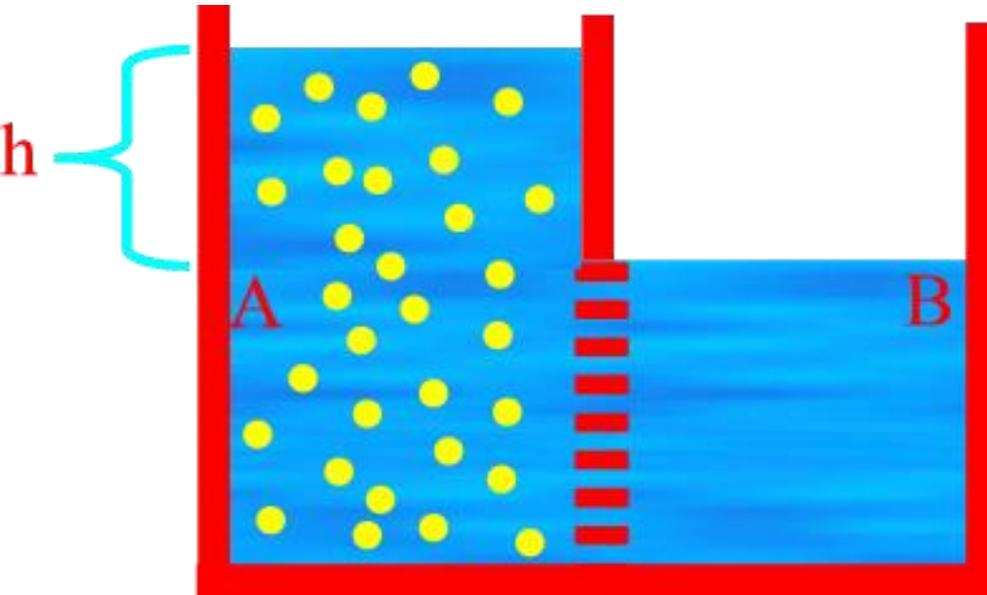


La pressione osmotica, $\Delta\pi$, è una misura della pressione idrostatica all'equilibrio

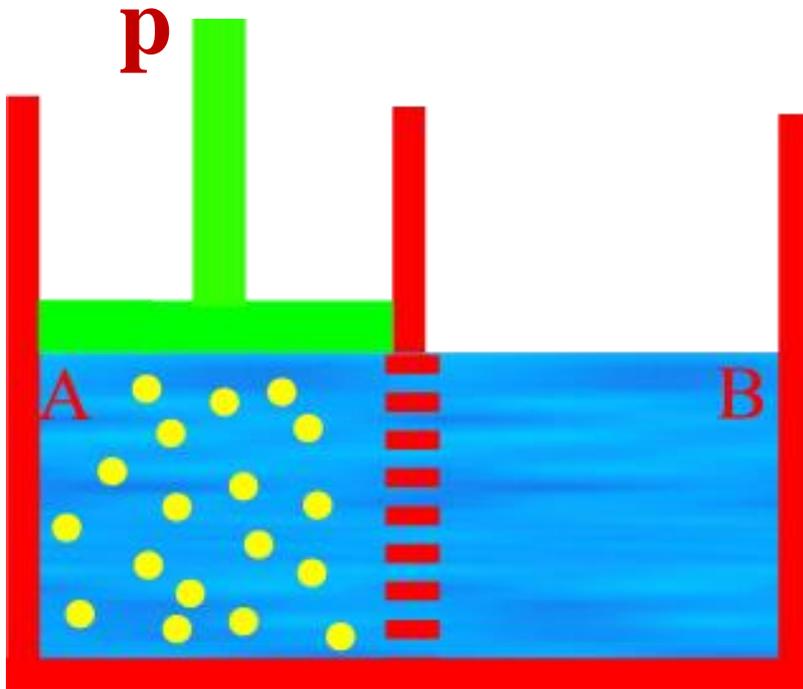
- All'equilibrio la colonna di liquido in eccesso nel compartimento **A** esercita una pressione uguale a :

$$P = \rho \cdot g \cdot h$$

Dove $\rho = m/V$ è la densità del liquido (m è la massa della soluzione in eccesso nel compartimento **A** e V è il suo volume), g è l'accelerazione di gravità (9.8 m s^{-2}) e h è la differenza in altezza tra i livelli nei due compartimenti

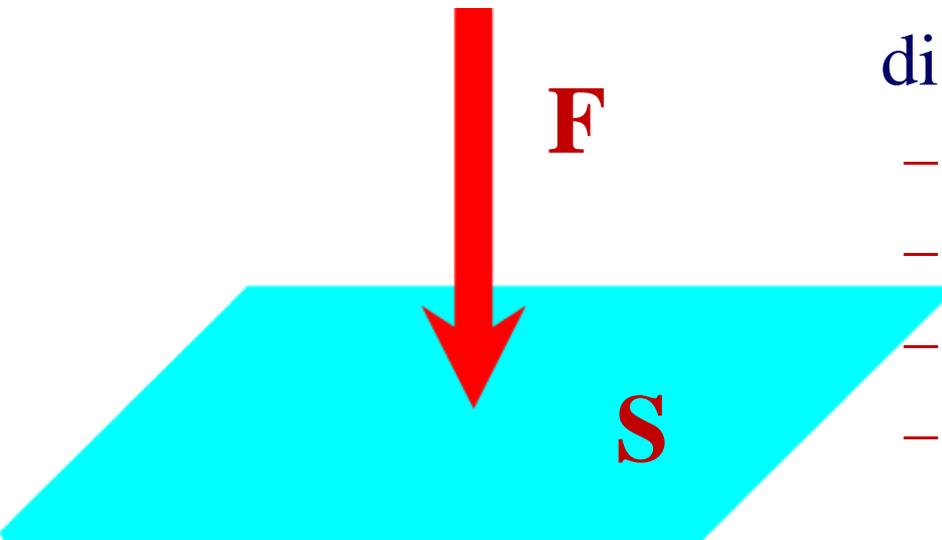


Oppure, in altro modo



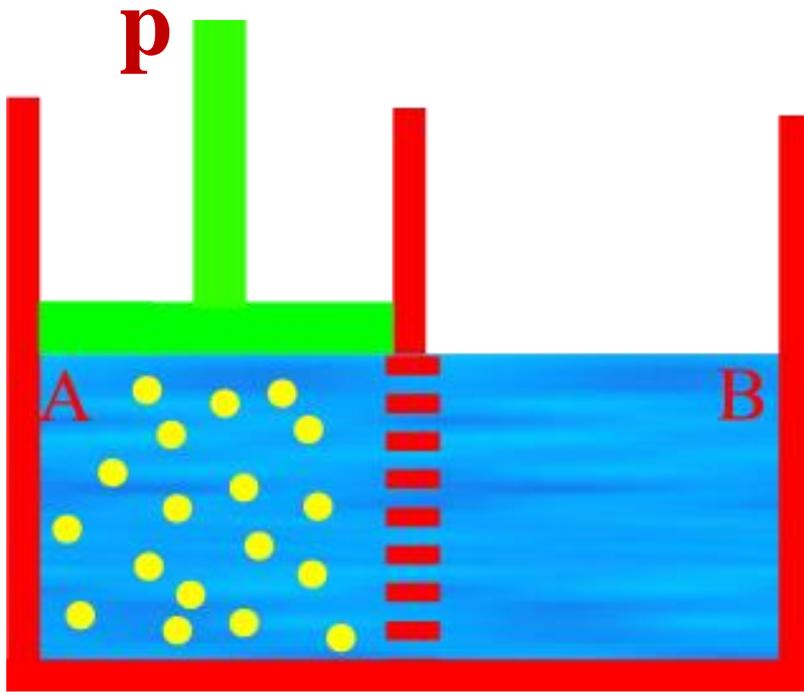
- La pressione osmotica rappresenta la pressione che è necessario esercitare sul compartimento che contiene il soluto (**A**) perché non avvenga nessun trasporto di solvente dal compartimento **B** attraverso la membrana semipermeabile

La pressione



- La pressione è una forza per unità di superficie e viene espressa in:
 - Pascal $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$
 - Bar $1 \text{ Bar} = 100 \text{ kPa}$
 - Atmosfera $1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$
 - mm Hg $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

All'equilibrio il potenziale chimico dell'acqua deve essere uguale in entrambi i compartimenti



- All'equilibrio solamente le specie che permeano la membrana (l'acqua) devono essere raggiungere lo stesso potenziale chimico
- Ciò non si applica alle specie che non permeano la membrana perché il sistema non è all'equilibrio rispetto alla loro distribuzione

Per l'acqua $\mu_A = \mu_B$

Dove $\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln C + V_p \Delta P$

La pressione osmotica

$$\pi = RT \cdot C$$

- La pressione osmotica è direttamente proporzionale al numero di molecole presenti in soluzione.
- Non dipende dalle loro dimensioni. L'effetto delle dimensioni molecolari si osserva sulle caratteristiche della membrana semipermeabile.

- Dove

R è la costante dei gas ($8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ oppure $0.082 \text{ atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T è la temperatura assoluta (espressa in K)

C è la concentrazione (espressa in Molarità)

La pressione osmotica

- La **pressione osmotica** non è la pressione effettivamente esercitata dalla soluzione e deve essere piuttosto considerata come **una delle sue proprietà termodinamiche**
- Quando si dice che una soluzione possiede una pressione osmotica di 10 atm non significa che la soluzione eserciti questa pressione ma solamente che **la soluzione si troverebbe in equilibrio con il solvente puro, attraverso una membrana semipermeabile, se su di essa venisse esercitata un eccesso di pressione, rispetto a quella esistente sull'acqua, di 10 atmosfere.**

Esercizio 1

- Calcolare il valore della pressione osmotica di una soluzione di saccarosio 0.29 M a 37°C.

la pressione osmotica si calcola dalla relazione

$$\pi = RT \cdot C$$

Quindi:

$$\pi = 0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \cdot 0.29 \text{ M} = 7.37 \text{ atm}$$

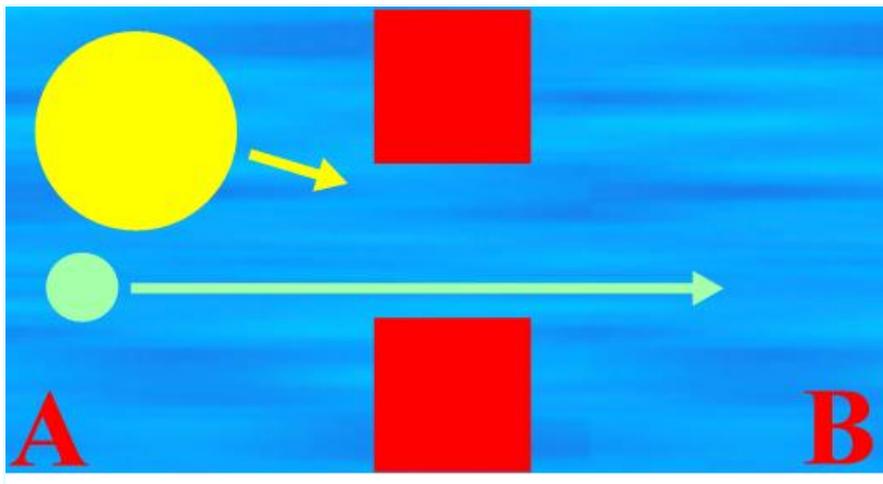
Il coefficiente di riflessione (σ)

- È una misura della selettività della membrana

$\sigma = 1$ la membrana è permeabile al solvente ma non al soluto (membrana perfettamente semipermeabile)

$\sigma = 0$ la membrana è permeabile sia al solvente che al soluto

$0 < \sigma < 1$ la membrana è parzialmente e semipermeabile



$$\pi = \sigma \cdot RT \cdot C$$

Gli elettroliti

- Dato che la pressione osmotica è direttamente proporzionale alla concentrazione delle specie presenti in soluzione, nel caso degli elettroliti è necessario tenere conto della **dissociazione (i)**.
- La dissociazione può, però, non essere completa e deve essere tenuto conto della dissociazione parziale mediante un **coefficiente osmotico (Φ)**.

La pressione osmotica quindi diviene:

$$\pi = RT \cdot i \cdot \Phi \cdot C$$

La dissociazione degli elettroliti

Sostanza	i	Φ
NaCl	2	0.93
KH_2PO_4	2	0.87
MgCl_2	3	0.89
Na_2SO_4	3	0.74
Glucosio	1	1.00

L'osmolarità

- L'osmolarità viene definita dal prodotto: $i \cdot \Phi \cdot C$
- Rappresenta un altro modo per indicare la concentrazione delle specie presenti in soluzione

Sostanza	Osmolarità di una soluzione 1 M
NaCl	1.86
KH ₂ PO ₄	1.74
MgCl ₂	2.67
Na ₂ SO ₄	2.22
Glucosio	1.00

Esercizio 2

- Calcolare la pressione osmotica di una soluzione isotonica di NaCl a 25°C.

Per una soluzione isotonica la concentrazione di NaCl è:
[NaCl] = 0.154 M

La pressione osmotica è: $\pi = \mathbf{RT} \cdot \mathbf{i} \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{C}$

quindi:

$$\pi = 0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2 \cdot 0.93 \cdot 0.154 \text{ M}$$

$$\pi = 7.0 \text{ atm}$$

La pressione osmotica nei tessuti

$$\pi = RT \cdot (\Delta C_{\text{proteine}} + \Delta C_{\text{elettroliti}} + \Delta C_{\text{metaboliti}})$$

- La pressione osmotica del plasma è uguale a quella di una soluzione di NaCl 0.154 M (soluzione isotonica)
 - [NaCl] > 0.154 M la soluzione è ipertonica
 - [NaCl] < 0.154 M la soluzione è ipotonica
- Una soluzione di NaCl 0.154 M presenta una osmolarità ($i \cdot \Phi \cdot C$) di 286 mOsm

La pressione oncotica

- La pressione osmotica derivante dalla sola componente proteica viene detta pressione oncotica
- Il contributo della pressione oncotica alla pressione osmotica complessiva è piuttosto piccolo dato che il numero di molecole proteiche in soluzione è sempre piccolo rispetto alle altre sostanze.

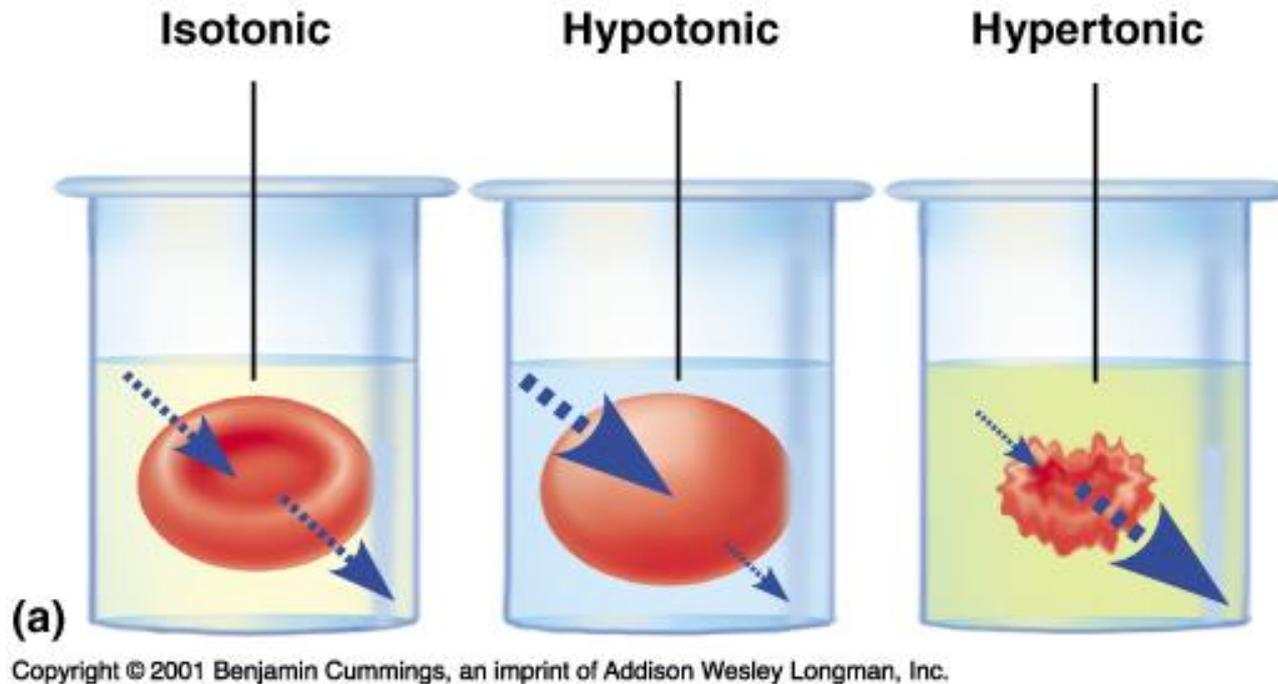
All'interno del globulo rosso l'emoglobina è 4.3 mM

La pressione oncotica è quindi:

$$\begin{aligned}\pi &= RT \cdot C = 0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \cdot 0.0043 \text{ M} = \\ &= 0.11 \text{ atm}\end{aligned}$$

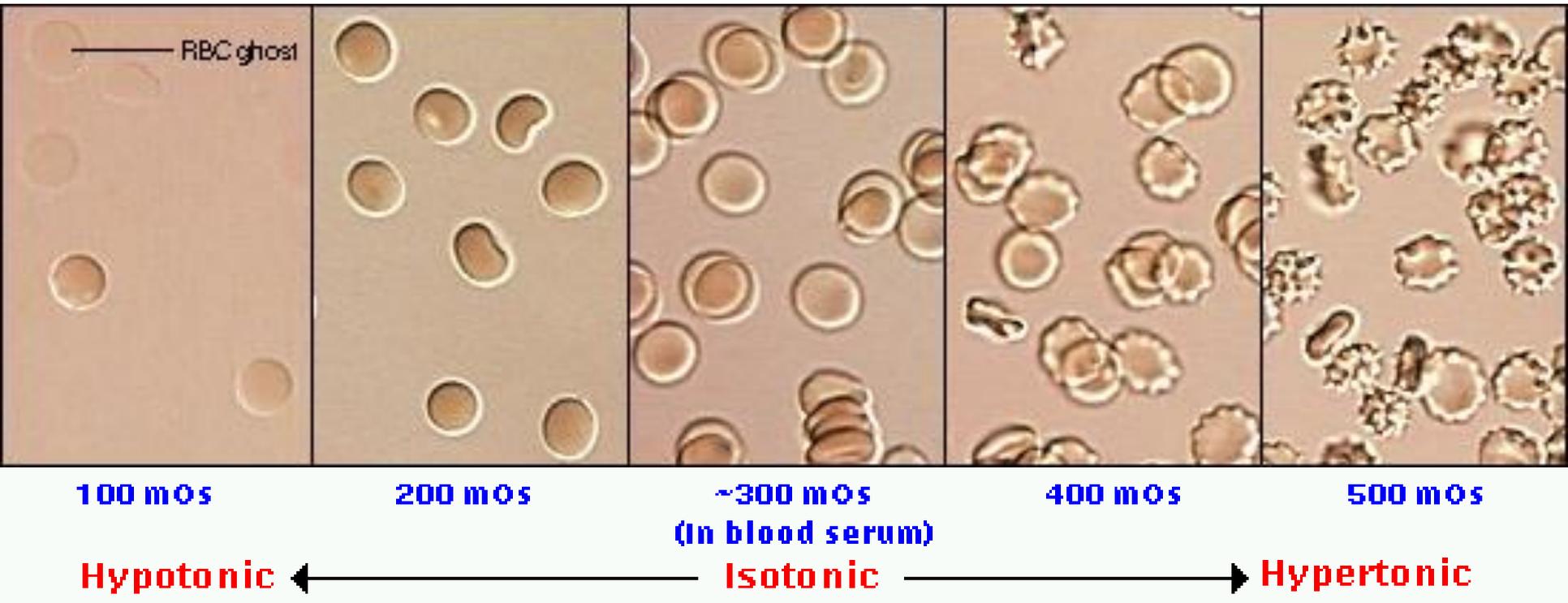
Tonicità della soluzione

- I globuli rossi si comportano come dei perfetti osmometri



- Le sostanze responsabili della pressione osmotica all'interno del globulo rosso sono: lo ione K^+ , l'ATP, il fosfoglicerato e l'emoglobina

Effetto della tonicità della soluzione sui globuli rossi



La canditura

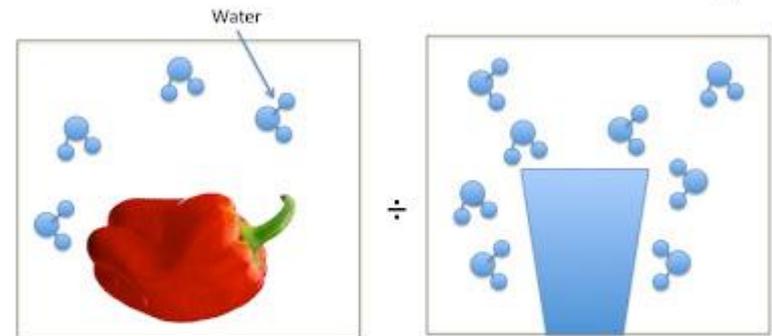
- E' un metodo di conservazione di frutta mediante immersione in uno sciroppo di zucchero.
- Nel processo di canditura, per osmosi viene ridotto il contenuto in acqua della frutta e il contenuto in zucchero viene gradualmente portato a più di 70%.



Attività dell'acqua

- L'**attività dell'acqua** (a_w) indica il rapporto tra la pressione di vapore dell'acqua in un certo materiale e la pressione di vapore dell'acqua pura.
- È un indice relativo alla quantità di acqua che, in un determinato prodotto, è libera da particolari legami con altri componenti, quindi della quantità d'acqua (espressa in un valore adimensionale compreso tra 0 e 1) disponibile per reazioni chimiche e biologiche.

A Pictorial Definition of Water Activity



Vapor pressure of
water from a food

Vapor pressure of
pure water

Attività dell'acqua

L'**attività dell'acqua** si indica con il simbolo a_w (da *water activity*) e si definisce come:

$$a_w = P/P_o$$

dove P è la *pressione di vapore* dell'acqua nel prodotto e P_o è la *pressione di vapore* dell'acqua pura alla stessa temperatura.

L'**attività dell'acqua** si può definire in relazione alla sua *frazione molare* dell'acqua nell'alimento rispetto al numero di *moli* totale nel prodotto:

Dove a_w , coefficiente di attività, può assumere valori che vanno da 0 (sostanza secca al 100%) ad 1 (acqua pura).

La proliferazione della maggior parte dei batteri viene inibita a valori di a_w inferiori a 0,90, mentre solo alcuni tipi di muffe riescono a riprodursi fino a valori di 0,60.