

Le proprietà colligative

Sono proprietà colligative delle soluzioni:

- l'abbassamento crioscopico;
- l'innalzamento ebullioscopico;
- l'abbassamento della tensione di vapore;
- la pressione osmotica.

Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico

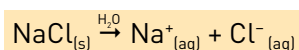
Se in un solvente puro, dalla temperatura di congelamento pari a T_{cr}° e temperatura di ebollizione pari a T_{eb}° , viene disciolto un certo numero di moli di soluto, la temperatura di congelamento della soluzione ottenuta subisce una diminuzione rispetto a quella della sostanza pura, mentre si registra un incremento della temperatura di ebollizione T_{eb} .

Si parla, pertanto, rispettivamente, di:

- **abbassamento crioscopico** $\Delta T_{cr} = T_{cr}^{\circ} - T_{cr}$;
- **innalzamento ebullioscopico** $\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^{\circ}$.

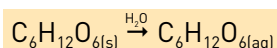
La loro entità dipende dai seguenti fattori.

- **Natura del solvente:** ad ogni sostanza liquida sono associati una costante crioscopica K_{cr} e una costante ebullioscopica K_{eb} , espresse in $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ (oppure in $\text{K} \cdot \text{kg/mol}$, i due valori coincidono).
- **Concentrazione della soluzione** acquosa espressa in molalità m .
- **Coefficiente di van't Hoff:** si tratta del numero di specie cariche in cui eventualmente il soluto si divide, una volta disciolto in acqua. Il coefficiente si indica con la lettera i e varia da sostanza a sostanza; in particolare, se il soluto, una volta disciolto, non subisce dissociazione, viene detto **non elettrolita**; altrimenti, viene classificato come **elettrolita**. Ad esempio, sciogliendo in acqua il cloruro di sodio NaCl, avviene la seguente reazione:



Poiché la reazione di dissoluzione in acqua porta alla generazione di due specie cariche, si può affermare che per NaCl $i = 2$.

Al contrario, sciogliendo in acqua il glucosio $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, avviene la seguente reazione:



In questo caso, il glucosio, pur essendosi disciolto in acqua, non ha subito alcuna dissociazione. Per questa ragione viene considerato un non elettrolita e $i = 1$.

Pertanto, maggiore è la quantità di soluto presente, maggiore è l'intervallo di temperatura in corrispondenza del quale la soluzione si presenta allo stato liquido. Viceversa, diluendo la soluzione, il punto di congelamento risale, avvicinandosi sempre di più a quello del solvente puro, mentre quello di ebollizione decresce, avvicinandosi sempre di più a quello del solvente puro. Inoltre, a parità di concentrazione, in più specie cariche si dissocia il soluto, più aumenta il valore dei ΔT .

La relazione tra i suddetti fattori è regolata dalle seguenti equazioni:

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

Valori di K_{cr} e K_{eb} per alcuni solventi e relativi punti di congelamento ed ebollizione a pressione atmosferica

Sostanza	Punto di solidificazione (°C)	K_{cr} (°C · kg · mol ⁻¹)	Punto di ebollizione (°C)	K_{eb} (°C · kg · mol ⁻¹)
Acqua H ₂ O	0	1,86	100	0,51
Cloroformio CHCl ₃	-63,5	4,67	61,2	3,63
Benzene C ₆ H ₆	5,5	4,9	80,1	2,53

Questi fenomeni spiegano per quale ragione nei radiatori dei motori sia necessario aggiungere un **liquido antigelo**, come per esempio il glicole etilenico HOCH₂CH₂OH. La loro aggiunta, infatti, evita che l'acqua congeli a 0 °C in presenza di temperature esterne troppo rigide. Sempre sfruttando questo principio, sul manto stradale innevato si sparge sale, dal momento che esso impedisce al ghiaccio di congelare a 0 °C; il suo punto di solidificazione deve abbassarsi e di conseguenza il ghiaccio può tornare allo stato fuso pur trovandosi a temperature sotto lo zero.



CO-PILOTA >

In 300 ml di acqua vengono disciolte 0,045 mol di glucosio C₆H₁₂O₆, un non elettrolita. Calcola il punto di congelamento e il punto di ebollizione della soluzione ottenuta.

SOLUZIONE

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

occorre calcolare la molalità della soluzione, ricordando che la densità dell'acqua si può approssimare come unitaria e di conseguenza 300 ml di acqua corrispondono a 0,300 kg.

$$m = \frac{n_{\text{glucosio}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,045 \text{ mol}}{0,300 \text{ kg}} = 0,150 \text{ mol/kg}$$

Sostituendo i dati nelle equazioni necessarie, al calcolo delle variazioni di temperatura, si ottiene:

$$\Delta T_{cr} = 1,86 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1 = 0,279 \text{ °C}$$

pertanto, la soluzione congela a -0,279 °C, anziché a 0 °C come invece avviene nell'acqua pura. Analogamente:

$$\Delta T_{eb} = 0,51 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1 = 0,08 \text{ °C}$$

pertanto, la soluzione bolle a $T_{eb} = 100 + 0,08 \text{ °C} = 100,08 \text{ °C}$

PILOTA TU >

Confronta i valori di ΔT_{cr} e di ΔT_{eb} nel caso di una soluzione ottenuta sciogliendo 0,02 mol di cloruro di sodio NaCl ($i = 1$) in 700 ml di acqua e di una seconda soluzione ottenuta sciogliendo lo stesso numero di moli di cloruro di calcio CaCl₂ ($i = 3$) nello stesso volume di acqua.

Abbassamento della tensione di vapore

Il valore della tensione di vapore di un solvente p° subisce una variazione differente, a seconda che al suo interno venga disciolto un soluto non volatile oppure un liquido in esso miscibile.

1. Se la sostanza disciolta non è volatile, la tensione di vapore della soluzione p risulta inferiore rispetto a quella del liquido puro (**abbassamento della tensione di vapore**). La tensione di vapore della soluzione è infatti pari al prodotto tra la tensione di vapore del liquido puro e la frazione molare di solvente (**legge di Raoult**).

$$p = p^\circ \cdot \chi_{\text{solvente}}$$

2. Se invece si miscela ad un liquido A un secondo liquido B (miscibile con il primo e anche esso volatile), la tensione di vapore risultante p è il risultato della somma del prodotto della tensione di vapore di ciascun liquido puro p°_A e p°_B per le rispettive frazioni molari:

$$p = p^\circ_A \cdot \chi_A + p^\circ_B \cdot \chi_B$$



CO-PILOTA >

- 1 Alla temperatura di 21 °C, la tensione di vapore dell'acqua pura è di 21,10 torr. Si sciolgono 0,035 mol di glucosio in 15,00 mol di acqua. Calcola il valore della tensione di vapore della soluzione.

SOLUZIONE

Sostituendo i dati all'interno della equazione $p = p^\circ \cdot \chi_{\text{solvente}}$, si ottiene:

$$p = \frac{21,10 \text{ torr} \cdot 15,00 \text{ mol}}{15,035 \text{ mol}} = 21,05 \text{ torr}$$

La tensione di vapore, quindi, subisce un abbassamento di:

$$21,10 - 21,05 = 0,05 \text{ torr}$$

- 2 Si mescolano 1,55 mol di acqua e 0,85 mol di alcol etilico C_2H_5OH . Sapendo che alla temperatura di 20 °C $p^\circ_{H_2O} = 17,5 \text{ torr}$ e $p^\circ_{C_2H_5OH} = 43,9 \text{ torr}$, calcola la tensione di vapore della soluzione.

SOLUZIONE

Poiché $p = p^\circ_{H_2O} \cdot \chi_{H_2O} + p^\circ_{C_2H_5OH} \cdot \chi_{C_2H_5OH}$ sostituendo i valori all'interno dell'equazione si ottiene:

$$p = \frac{17,5 \text{ torr} \cdot 1,55 \text{ mol}}{(1,55 + 0,85) \text{ mol}} + \frac{43,9 \text{ torr} \cdot 0,85 \text{ mol}}{(1,55 + 0,85) \text{ mol}} = 11,3 \text{ torr} + 15,5 \text{ torr} = 26,8 \text{ torr}$$

PILOTA TU >

Determina il valore della pressione di vapore della soluzione ottenuta dissolvendo:

- A 0,094 mol di soluto non volatile in 3,55 mol di acqua a 21 °C.
- B 0,23 mol di alcol etilico in 4,76 mol di acqua a 20 °C.

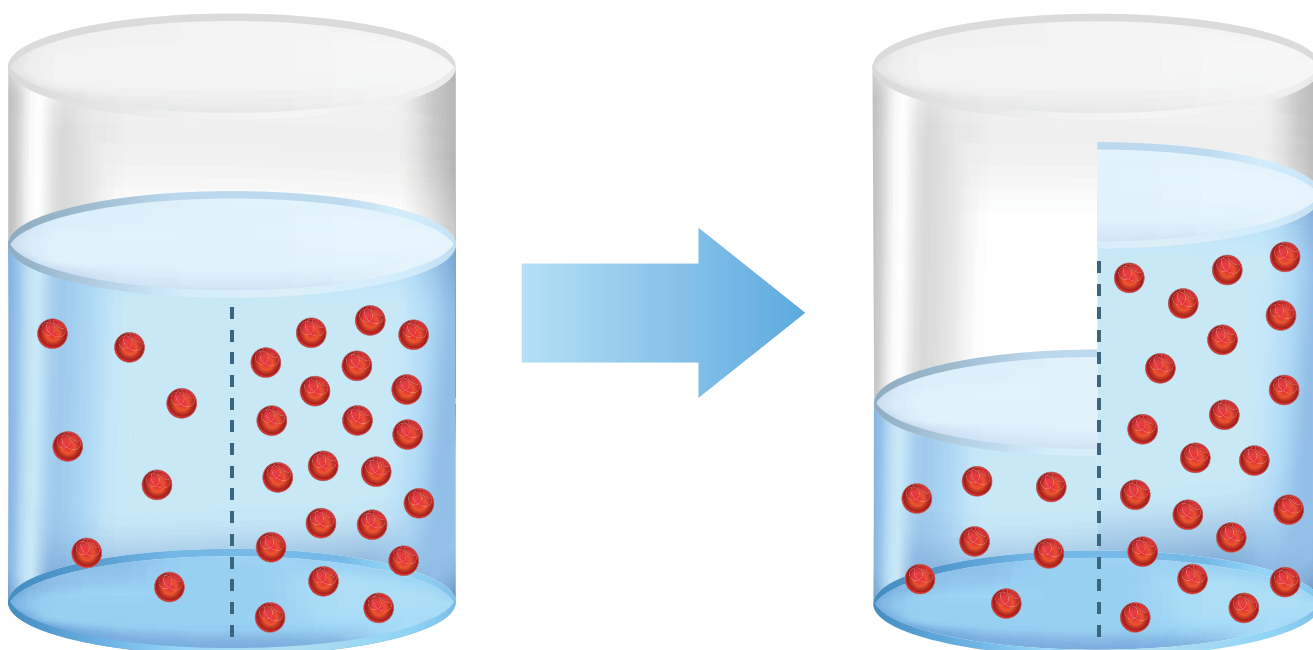
Pressione osmotica

Se due soluzioni a concentrazioni diverse vengono separate da una membrana semipermeabile, in grado cioè di far passare solo le molecole di solvente, queste migrano dalla soluzione meno concentrata (**soluzione ipotonica**) verso quella più concentrata (**soluzione ipertonica**). Le due soluzioni assumono così la stessa concentrazione. Il fenomeno prende il nome di **osmosi**. Per evitare che avvenga la diffusione di solvente, è necessario applicare una pressione (**pressione osmotica**), che si indica con la lettera π e dipende dalla temperatura, dalla concentrazione molare della soluzione e dal **coefficiente di Van't Hoff** del soluto. Essa si calcola attraverso una relazione molto simile a quella vista per l'equazione di stato dei gas:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot i$$

che può essere anche espressa, spostando V dall'altra parte dell'equazione e portandolo al denominatore, come:

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



CO-PILOTA >

Calcola la pressione osmotica di una soluzione ottenuta sciogliendo 0,0067 mol di cloruro di sodio NaCl ($i = 2$) in 450 ml di acqua alla temperatura di 25 °C.

SOLUZIONE

Poiché $\pi = M \cdot R \cdot T \cdot i$, convertendo la temperatura nella scala Kelvin, il volume in litri e sostituendo i valori nell'equazione si ottiene che:

$$\pi = \frac{0,0067 \text{ mol}}{0,45 \text{ l}} \cdot 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 2 = 0,73 \text{ atm}$$

PILOTA TU >

Calcola la concentrazione molare della soluzione di cloruro di sodio la cui pressione osmotica vale 0,33 atm alla temperatura di 35 °C.