

20. PROPRIETA' COLLIGATIVE

D. Si definiscono *proprietà colligative* alcune proprietà delle soluzioni, indipendenti dalla natura del soluto ma che dipendono soltanto dal numero delle particelle disciolte, non importa quali. Sono: *pressione osmotica, abbassamento tensimetrico, abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico.*

20.1. Diffusione e osmosi

D. Le particelle del soluto, in una soluzione, si possono paragonare a quelle di un gas: entrambe tendono ad occupare il massimo volume possibile. Ne deriva che, mescolando una soluzione concentrata con il solvente (o con una soluzione più diluita), trascorso un certo tempo la concentrazione risulta la medesima in tutti i punti della soluzione. Il fenomeno si chiama *diffusione* ed avviene anche se la soluzione e il solvente (o la soluzione diluita) sono separate da una membrana che sia però permeabile tanto alle particelle del solvente quanto a quelle del soluto.

Esempio. Purchè si operi lentamente, è possibile versare del vino rosso sopra l'acqua, un poco più densa, senza che i due liquidi si mescolino; tuttavia, anche nel più assoluto riposo, dopo un certo tempo lo strato colorato superiore scompare e la soluzione appare uniformemente colorata. Le particelle dei coloranti del vino, in continuo movimento, si sono diffuse in tutta la soluzione.

Quando una soluzione e il solvente (o una soluzione più diluita) sono separati da una membrana *semipermeabile* (*permeabile* al solvente ma *impermeabile* al soluto), le particelle del soluto tendono ancora ad occupare il massimo volume ma non possono più diffondere dalla soluzione concentrata al solvente (o alla soluzione diluita). Si crea in questo caso un flusso di solvente verso la soluzione ed il fenomeno prende il nome di *osmosi*.

Sono semipermeabili alcune membrane naturali, come ad esempio le pareti delle cellule viventi, e artificiali; una buona membrana semipermeabile artificiale è costituita da porcellana porosa nei cui pori è stata provocata la precipitazione di rame esacianoferrato(III).

20.2. Pressione osmotica

D. La *pressione osmotica* è la pressione π che insorge in una soluzione, separata dal solvente da una membrana semipermeabile, quando avviene l'osmosi; è dovuta al flusso di solvente verso la soluzione ma, essendo provocata dal soluto, aumenta con l'aumentare della sua concentrazione. Due soluzioni si dicono *isotoniche* quando hanno la stessa pressione osmotica.

Esempi. a) I chicchi di uva sono rivestiti da una membrana semipermeabile. Quando un chicco viene immerso in una soluzione avente la stessa pressione osmotica del succo, non accade nulla di particolare. Quando il chicco viene immerso in acqua (addizionata di formaldeide per impedire la putrefazione), avviene l'osmosi e l'acqua fluisce verso l'interno delle cellule cercando di diluire la soluzione; dopo alcuni giorni, comprimendo il chicco, si nota che si è rigonfato e può anche scoppiare. Quando il chicco viene introdotto in una soluzione salina concentrata, si verifica di nuovo l'osmosi ma ora è l'acqua del chicco ad uscire e questo raggrinzisce.

b) La pressione osmotica della soluzione contenuta nei globuli rossi del sangue (emazie) è $6,5 \div 6,7$ atm a 0°C e $\approx 7,6$ atm a 37°C . Quando le emazie vengono introdotte in una soluzione avente la stessa pressione osmotica, cioè in una soluzione isotonica, non si verifica nulla di particolare. Quando le emazie vengono introdotte in acqua (o in una soluzione avente pressione osmotica inferiore) avviene l'osmosi, l'acqua fluisce verso l'interno delle cellule cercando di diluire la soluzione, le emazie si ingrossano e infine scoppiano. Quando i globuli rossi vengono immessi in una soluzione avente pressione osmotica superiore si verifica di nuovo l'osmosi ma ora è l'acqua delle emazie ad uscire e queste si raggrinzano.

R. In un romanzo giallo la vittima veniva uccisa con una iniezione endovenosa di acqua. E' possibile?

D. Una iniezione endovenosa di acqua, oppure di una soluzione avente pressione osmotica superiore a ca 7 atm, può essere letale per l'osmosi. I farmaci per iniezioni endovenose devono essere in *soluzione fisiologica*, cioè isotonica con il sangue.

Esempi di soluzioni fisiologiche. Soluzione di Ringer per mammiferi: 9,00 g/l NaCl; 0,42 g/l KCl; 0,25 g/l CaCl₂. Soluzione di Locke per mammiferi: 9,00 g/l NaCl; 0,42 g/l KCl; 0,24 g/l CaCl₂; 0,30 g/l NaHCO₃; 1,00 g/l glucosio. Soluzione di Ringer per anfibi: 6,5 g/l NaCl; 0,25 g/l KCl; 0,30 g/l CaCl₂, 0,20 g/l NaHCO₃.

Le soluzioni diluite si possono paragonare ai gas ideali e ad esse è applicabile l'equazione di stato dei gas ideali, dove la pressione p è sostituita dalla pressione osmotica π

$$\pi V = n R T$$

L'equazione è dovuta al chimico olandese Jacobus van't Hoff (1852-1911).

Ora, poiché il rapporto n/V è la concentrazione molare c della soluzione si può anche scrivere

$$\pi = c R T$$

Calcoli la pressione osmotica, in megapascal, di una soluzione semimolare di una sostanza non volatile, alla temperatura di 25 °C.

R. $\pi = c R T = 0,5 \times 8,31 (273 + 25) = 1238 \text{ kPa} \cong 1,24 \text{ MPa}$

D. Calcoli ora la pressione osmotica, in atmosfere, di una soluzione molare di una sostanza non volatile alla temperatura di 0 °C.

R. $\pi = c R T = 1 \times 0,082 \times 273 \cong 22,4 \text{ atm}$

D. Calcoli la concentrazione in grammi al litro di una soluzione di glucosio ($M = 180$) isotonica con il sangue avente $\pi = 7,65 \text{ atm}$ a 37 °C.

R. $c = \pi V / R T = 7,65 \text{ atm} \times 1 \text{ l} / 0,082 (273 + 37) \text{ K} = 0,3 \text{ mol/l}$

$0,3 \text{ mol/l} \times 180 = 54 \text{ g/l}$

20.3. Osmosi inversa

E' il passaggio di solvente da una soluzione diluita ad una soluzione concentrata attraverso membrane semipermeabili. Per realizzarla occorre applicare, dalla parte della soluzione concentrata, una pressione superiore alla pressione osmotica. Un processo di dissalazione dell'acqua marina è basato sull'osmosi inversa.

20.4. Abbassamento tensimetrico

La tensione di vapore di una soluzione di una sostanza non volatile è più bassa di quella del solvente, diminuendo il numero di molecole superficiali del liquido. «L'abbassamento tensimetrico $\Delta p = p_{\text{solv.}} - p_{\text{soluz.}}$ è direttamente proporzionale alla frazione molare x della sostanza». E' questa una legge dovuta al chimico francese François Raoult (1830-1901)

$$\Delta p = p \times x$$

L'abbassamento tensimetrico si misura con strumenti detti *tensimetri* e anche, impropriamente, *osmometri*.

In 200 ml di acqua si sciolgono 18 g di glucosio ($M = 180$). Calcoli la tensione di vapore della soluzione alla temperatura di 22 °C. La tensione del vapore d'acqua a 22 °C è 2,64 kPa.

R. $18/180 = 0,10$ mol di glucosio $200/18 = 11,11$ mol di acqua

$$\Delta p = p_{\text{solv.}} \times x = 2,64 \text{ kPa} \times 0,10 / (0,10 + 11,11) = 0,023 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{soluz.}} = 2,64 - 0,023 = 2,62 \text{ kPa}$$

20.5. Abbassamento crioscopico

D. Quando si raffredda una soluzione *diluita*, giunti ad una certa temperatura $t_{\text{soluz.}}$, detta *punto di congelamento*, più bassa di quella del *solvente puro* $t_{\text{solv.}}$, si separano cristalli di solvente.

R. Ecco perché, quando nevicata, spargono sale sulle strade: il ghiaccio si formerà soltanto a temperatura più bassa di 0 °C!

D. Proprio così.

Esempi. a) Temperature alle quali iniziano a separarsi *cristalli di ghiaccio* raffreddando soluzioni di acido acetico (AcOH) in acqua:

% AcOH	0	10	20	30	40	50
°C	0	-4	-7	-11	-16	-21

b) Temperature alle quali iniziano a separarsi *crystalli di acido acetico* raffreddando soluzioni di acqua in acido acetico:

% H ₂ O	0	2	4	6	8	10
°C	16,63	13,12	10,34	7,83	5,57	3,51

Come vede, il punto di congelamento di un solvente A viene abbassato se è presente un soluto B e il punto di congelamento di un solvente B viene abbassato se è presente un soluto A. In entrambi i casi, l'abbassamento del punto di congelamento dipende dalla concentrazione. Si può dedurre che esisterà una temperatura minima di congelamento alla quale tanto A quanto B sono allo stato solido. Questa particolare temperatura, che dipende dalla natura di A e B e da una particolare concentrazione, *costante per ogni coppia di sostanze*, si chiama *temperatura eutettica* e la miscela solida a composizione costante *miscela eutettica* o semplicemente *eutettico*.

Esempio. L'acqua e l'acido acetico formano un eutettico contenente il 60 % di acido acetico ed il 40 % di acqua, alla temperatura eutettica di - 26,6 °C.

L'abbassamento crioscopico $\Delta t = t_{\text{solv.}} - t_{\text{soluz.}}$, per le soluzioni diluite, è direttamente proporzionale alla concentrazione molale c della soluzione

$$\Delta t = k_c c$$

dove k_c è una costante, detta *costante crioscopica molale*, che dipende soltanto dalla natura del solvente e corrisponde all'abbassamento crioscopico di una soluzione molale di qualsiasi sostanza in quel solvente.

L'abbassamento crioscopico è legato all'abbassamento tensimetrico; poichè al punto di congelamento si trovano in equilibrio la fase solida e la fase liquida, ambedue debbono possedere la stessa tensione di vapore.

Esempio. La costante crioscopica molale dell'acqua è $k_c = 1,86$. Ciò significa che le soluzioni molali in acqua di qualsiasi sostanza (non elettrolita) iniziano a separare cristalli di ghiaccio non a 0°C ma a - 1,86 °C.

Calcoli approssimativamente la temperatura di congelamento di una soluzione acquosa contenente 40 % m/m di etanolo ($M = 46$). La costante crioscopica molale dell'acqua è $k_c = 1,86$.

R. $40 / 46 = 0,87$ mol in 100 g soluz.

$$1 \text{ kg}_{\text{solv.}} \times 8,7 \text{ mol} / (1 - 0,4) \text{ kg}_{\text{solv.}} = 14,6 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$$

$$\Delta t = k_c c = 1,86 \times 14,6 \cong 27 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{La soluzione congela a circa } -27 \text{ }^\circ\text{C}$$

Calcoli ora approssimativamente quanti kilogrammi di etandiolo ($M = 62$) si devono aggiungere a 10 l di acqua per ottenere una soluzione anticongelante per radiatori che possa «resistere» fino a $-15 \text{ }^\circ\text{C}$.

R. $c = \Delta t / k_c = 15 / 1,86 = 8,1$ mol/kg $8,1 \times 62 = 502$ g/kg

Per 10 l di acqua, ovvero 10 kg, occorrono ca 5 kg di etandiolo.

20.6. Innalzamento ebullioscopico

D. Quando si riscalda una soluzione diluita di una sostanza non volatile, giunti ad una certa temperatura $t_{\text{soluz.}}$ (più alta di quella del solvente $t_{\text{solv.}}$) la soluzione inizia a bollire emettendo vapori del solvente.

Per le soluzioni diluite, l'innalzamento ebullioscopico $\Delta t = t_{\text{soluz.}} - t_{\text{solv.}}$ è direttamente proporzionale alla concentrazione molare c della soluzione

$$\Delta t = k_e c$$

dove k_e è una costante, detta *costante ebullioscopica molale*, che dipende soltanto dalla natura del solvente e corrisponde all'innalzamento ebullioscopico di una soluzione molale di qualsiasi sostanza in quel solvente.

Tab. 20/1. Costanti crioscopiche ed ebullioscopiche molali di alcune sostanze.

	k_c	k_e
acetone		1,71
acido acetico	3,90	3,07
acqua	1,86	0,52

benzene	4,90	2,64
canfora	40,0	6,0
etanolo		1,22
etere etilico		2,02
fenolo	7,40	3,56
naftalene	6,87	5,8
tetraclorometano		5,03

L'innalzamento ebullioscopico è legato all'abbassamento tensimetrico; risulta evidente che se la tensione di vapore di una soluzione è più bassa di quella del solvente, occorrerà raggiungere una temperatura superiore per superare la pressione esterna.

Esempio. Il benzene bolle a 80,1 °C e la sua costante ebullioscopica molale è $k_e = 2,64$. Ciò significa che le soluzioni contenenti 1 mol/kg di una qualsiasi sostanza in benzene iniziano l'ebollizione a $80,1 + 2,64 = 82,7$ °C.

La misura dell'abbassamento crioscopico o dell'innalzamento ebullioscopico può servire per determinare il peso molecolare di una sostanza sciolta in un determinato solvente. 0,05 g di una sostanza, bruciati, forniscono 0,112 g di CO₂, 0,069 di H₂O e 11,3 ml di N₂ a 20 °C e 700 torr. 1 g di detta sostanza viene sciolto in 100 g di benzene e si trova che l'abbassamento crioscopico del benzene è 0,84 °C. La costante crioscopia molale del benzene è $k_c = 2,57$. Determini la formula della sostanza.

$$\begin{aligned}
 & \frac{12}{44} \\
 \mathbf{R.} \quad & 0,112 \text{ g CO}_2 \text{ -----} = 0,03 \text{ g C} & 100 \times 0,03 / 0,05 = 60 \% \text{ C} \\
 & \frac{2}{18} \\
 & 0,069 \text{ g H}_2\text{O} \text{ ----} = 0,008 \text{ g H} & 100 \times 0,008 / 0,05 = 16 \% \text{ H} \\
 & \frac{p V M}{R T} = \frac{700/760 \times 0,0113 \times 28}{0,082 \times (273 + 20)} = 0,012 \text{ g N} & 100 \times 0,012 / 0,05 = 24 \% \text{ N} \\
 \\
 & 60 / 12 = 5 & 16 / 1 = 16 & 24 / 14 = 1,7 \\
 & 5 / 1,7 = 2,9 & 16 / 1,7 = 9,4 & 1,7 / 1,7 = 1
 \end{aligned}$$

La formula minima è C₃H₉N. Calcolo M: in 100 g di benzene vi è 1 g di sostanza, in 1000 g di benzene vi sono 10 g di sostanza, corrispondenti a 10/M moli.

$$\Delta t \quad 0,84$$

$$c = \frac{\text{-----}}{k_c} = \frac{\text{-----}}{4,90} = 0,17 \quad 10/M = 0,17 \quad M = 10/0,17 = 58,8$$

$$(3 \times 12) + (9 \times 1) + 14 = 59 \quad \text{La formula vera è } C_3H_9N$$

20.7. Temperatura di fusione delle miscele

D. Mi dica: a quale temperatura ritiene che fonda una miscela di due sostanze?

R. Direi ad una temperatura intermedia tra le temperature di fusione dei componenti. Sembra ovvio.

D. Sembra. Diceva il vecchio «007»: «Mai dire mai». Talvolta quanto ha affermato è vero. Così ad esempio, la temperatura di fusione delle leghe di rame ($t_{fus} = 1083 \text{ °C}$) e nichelio ($t_{fus} = 1453 \text{ °C}$) è compresa tra questi due valori. Ma si presentano altri casi.

Per una *sostanza* fusa, raffreddata lentamente, la solidificazione avviene quando si raggiunge la temperatura di solidificazione, che *si mantiene costante* fino a che tutta la massa è solidificata.

Per una *miscela*, viceversa, si deve parlare di temperatura di solidificazione *iniziale*, poichè nel corso della solidificazione la temperatura *decresce*.

Nel caso delle leghe Cu-Ni fuse, alla temperatura iniziale di solidificazione non solidificano prima il nichelio e poi il rame, bensì una lega *più ricca in nichelio* della lega fusa da cui si è partiti. Le miscele che si comportano come quelle tra rame e nichelio, seguono la *regola di Konovalov*: durante il raffreddamento di una miscela fusa, si separa inizialmente, in confronto alla miscela liquida che l'ha generata, una miscela più ricca del componente meno fusibile. Come si vede, la situazione è più complessa di quanto possa apparire ad un esame superficiale.

Altre miscele liquide si comportano in modo diverso dalle leghe Cu-Ni fuse. La loro temperatura di solidificazione iniziale non è sempre intermedia tra quelle dei componenti. Secondo la composizione della miscela, può essere persino più bassa di quella del componente più

bassofondente. Così ad esempio, le leghe cadmio-bismuto contenenti il 10, 20, 30, 40, 50 % di bismuto fondono a temperatura più bassa del punto di fusione del cadmio (321 °C). Le leghe contenenti 10, 20, 30 % di cadmio fondono a temperatura più bassa del punto di fusione del bismuto (271 °C). Quindi, il bismuto abbassa il punto di fusione del cadmio e il cadmio quello del bismuto, come abbiamo visto parlando dell'abbassamento crioscopico. Si può ipotizzare, a questo punto, come abbiamo visto per le miscele acqua-acido acetico, l'esistenza di una lega avente il punto di solidificazione più basso di quello di tutte le possibili leghe tra bismuto e cadmio. Questa lega esiste, è una lega eutettica, contiene il 40% di cadmio e solidifica a 144 °C, temperatura notevolmente più bassa di quella del componente più bassofondente.

I due casi accennati sono i più semplici; le cose si complicano quando, per esempio, i componenti di una lega formano tra loro composti chimici o non sono totalmente miscibili allo stato fuso. Così ad esempio, il magnesio ($t_{fus} = 650$ °C) e il calcio ($t_{fus} = 838$ °C) formano un composto chimico Ca_3Mg_4 fusibile a 715 °C. Vi sono quindi due sistemi: Mg- Ca_3Mg_4 e Ca_3Mg_4 -Ca; a ciascuna delle due coppie corrisponde un eutettico.

Ancora più complesso è il comportamento delle leghe contenenti più di due elementi. Alcune leghe ternarie e quaternarie hanno temperature di fusione notevolmente più basse di quelle dei componenti. Ad esempio, la lega di Lipowitz (50 % Bi, 27 % Pb, 13 % Sn, 10 % Cd) fonde a soli 70 °C, temperatura più bassa di quella del componente più fusibile, lo stagno (232 °C). Le leghe bassofondenti trovano varie applicazioni, per esempio negli impianti automatici antincendio.

20.8. Temperatura di ebollizione delle miscele

R. La temperatura di ebollizione di una miscela di due liquidi è intermedia tra quelli dei componenti. E' vero?

D. Non sempre. Prima di tutto, è più corretto parlare di temperatura di ebollizione *iniziale* di una miscela liquida poichè, durante l'ebollizione, la temperatura varia, ciò che non si verifica per una sostanza pura.

Così ad esempio, le miscele tra acqua ($t_{eb} = 100^\circ$) e acetone ($t_{eb} = 56^\circ$) iniziano a bollire ad una temperatura intermedia tra 56 °C e 100 °C.

Non bolle prima l'acetone e poi l'acqua: vengono emessi vapori *più ricchi di acetone* della miscela in ebollizione. Soltanto mediante ripetute distillazioni è possibile separare i due liquidi. Infatti, è impossibile, mediante una sola distillazione, separare due liquidi da una loro miscela: al massimo si possono raccogliere «frazioni» di distillato corrispondenti a determinati intervalli di temperatura.

Esempio. Composizione media delle frazioni ottenute per distillazione di un vino:

intervalli di temperatura, °C	80-91	92-94	94-96	96-98	98-100
grado alcolico del distillato	62	55	43	29	13,4

Le cose si complicano ulteriormente per l'esistenza degli *azeotropi*, particolari miscele che, per ogni coppia di sostanze, si comportano come una sostanza pura e bollono a temperatura costante, che può essere superiore a quella del componente più altobollente o inferiore a quella del componente più bassobollente. Così ad esempio, etanolo ($t_{eb} = 78\text{ °C}$) e benzene ($t_{eb} = 80\text{ °C}$) formano un azeotropo al 32,4 % di etanolo, che bolle a 68,2 °C, emettendo vapori aventi la stessa composizione.

Altri esempi. a). L'acqua ($t_{cb} = 100\text{ °C}$) e il cloruro di idrogeno ($t_{cb} = -92\text{ °C}$) formano un azeotropo al 20 % di HCl che bolle a 110 °C, quindi a temperatura superiore a quella del componente meno volatile. Le soluzioni contenenti > 20 % di HCl bollono emettendo vapori più ricchi in cloruro di idrogeno. Le soluzioni contenenti < 20 % di HCl bollono emettendo vapori più ricchi in acqua, quindi si concentrano in HCl; non è però possibile arrivare ad una soluzione acquosa al 100 % ma al massimo si può ottenere l'azeotropo al 20 % di HCl.

b) L'acqua ($t_{cb} = 100\text{ °C}$) e l'etanolo ($t_{cb} = 78,3\text{ °C}$) formano un azeotropo al 97,7 % V/V di etanolo, avente un punto di ebollizione (78,15 °C) leggermente più basso di quello dell'etanolo. Per questo motivo, le soluzioni acquose diluite di etanolo bollono emettendo vapori più ricchi in alcole ma alla fine è possibile soltanto ottenere l'azeotropo, l'alcole etilico del commercio. L'etanolo anidro (alcole assoluto) si può produrre soltanto ricorrendo ad opportuni artifici.

R. Ho sentito parlare della distillazione molecolare. Di che cosa si tratta?

D. Si tratta di un processo di distillazione sotto vuoto spinto

($10^{-1} \div 10^{-4}$ Pa) che permette la separazione di liquidi aventi lo stesso punto di ebollizione ma peso molecolare diverso. Ciò è possibile quando, per la bassa pressione e le dimensioni dell' apparecchiatura, il cammino libero medio delle molecole che sfuggono dalla superficie del liquido è superiore alla distanza tra la superficie stessa e la parete fredda del refrigerante. Per cammino libero medio si intende la distanza media percorsa da una molecola tra due urti consecutivi con altre molecole o con le pareti del recipiente.

La velocità media delle molecole di un gas diminuisce con l'aumentare del peso molecolare. Così ad esempio, a 0 °C, la velocità media delle molecole di idrogeno, molto piccole, è 1692 m/s mentre quella delle molecole del diossido di carbonio, più grosse, è 362 m/s.