

L'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico

Nella stagione invernale può essere necessario spargere sale sulle strade bagnate o innevate per evitare che durante la notte si formi il ghiaccio. Ma non tutti sanno che questa misura preventiva è efficace perché il sale, sciogliendosi nell'acqua, ne abbassa il valore della temperatura di solidificazione così che, anche se la temperatura esterna va sottozero, il ghiaccio non può formarsi.

Più in generale si può affermare che sciogliendo una sostanza solida in un liquido *la temperatura di solidificazione della soluzione è minore di quella del solo solvente.*

Questo fenomeno può essere spiegato se si fa riferimento a quanto accade a livello particellare: nel passaggio dallo stato liquido a quello solido le molecole del liquido devono costruire un reticolo cristallino e questo fenomeno viene ostacolato dalle particelle del soluto.

La differenza tra la temperatura di solidificazione del solvente e quella alla quale inizia a solidificare la soluzione prende il nome di **abbassamento crioscopico** (Δt_c).

$$\Delta t_c = t_{\text{solidificazione solvente}} - t_{\text{solidificazione soluzione}}$$

Si può verificare sperimentalmente che l'abbassamento crioscopico è direttamente proporzionale alla concentrazione molale (C_m) della soluzione:

$$\Delta t_c = K_c \cdot C_m$$

La costante di proporzionalità K_c è chiamata *costante crioscopica* e rappresenta un valore caratteristico di ciascun solvente. L'abbassamento crioscopico è dunque una proprietà delle soluzioni che dipende soltanto dal tipo di solvente. Infatti, se si confrontano soluzioni di sostanze molecolari diverse ma con lo stesso solvente e con uguale concentrazione molale si ottiene lo stesso valore di Δt_c e ciò significa appunto che K_c è una costante. Queste considerazioni trovano riscontro nei dati sperimentali, riportati nella tabella, relativi al glucosio e al saccarosio.

Abbassamento crioscopico (°C)		
Soluto	Concentrazione 0,1 m	Concentrazione 0,2 m
glucosio $C_6H_{12}O_6$	0,18	0,36
saccarosio $C_{12}H_{22}O_{11}$	0,18	0,36
cloruro di sodio NaCl	0,36	0,72
dicloruro di calcio $CaCl_2$	0,54	1,08
cloruro di ammonio NH_4Cl	0,36	0,72

Dalla tabella, che riporta i valori dell'abbassamento crioscopico di alcune soluzioni acquose, si evidenzia facilmente la proporzionalità diretta tra Δt_c e C_m : infatti raddoppiando la concentrazione raddoppia anche l'abbassamento crioscopico.

Se consideriamo ora gli altri dati della tabella, che si riferiscono a soluzioni acquose di sali, si può osservare che a parità di concentrazione molale l'abbassamento crioscopico è il doppio o il triplo di quello delle prime due soluzioni. Ciò si spiega considerando che quando la sostanza disciolta è un elettrolita essa libera un numero di particelle (ioni) doppio o triplo, e di conseguenza la concentrazione degli ioni diventa il doppio o il triplo della concentrazione molale. Infatti NaCl sciogliendosi libera 2 ioni mentre $CaCl_2$ ne libera 3. L'ultimo dato nella tabella infine rappresenta una conferma indiretta dell'esistenza dello ione NH_4^+ .

La presenza di un soluto non volatile (per esempio, un solido o un liquido con temperatura di ebollizione molto più elevata di quella del solvente) modifica anche la temperatura di ebollizione del solvente. Infatti, se si misura la temperatura di ebollizione dell'acqua del mare, si osserva che questa bolle a una temperatura superiore a 100 °C.

Più in generale, se si scioglie una sostanza non volatile in un solvente si osserva che *la temperatura di ebollizione della soluzione è maggiore di quella del solo solvente*.

Questo aumento di temperatura si chiama **innalzamento ebullioscopico** (Δt_e).

$$\Delta t_e = t_{\text{ebollizione soluzione}} - t_{\text{ebollizione solvente}}$$

Anche in questo caso si può verificare sperimentalmente che la temperatura di ebollizione di una soluzione è tanto più alta quanto maggiore è la concentrazione della soluzione.

Più precisamente esiste una proporzionalità diretta tra la concentrazione molale della soluzione e il valore dell'innalzamento ebullioscopico:

$$\Delta t_e = K_e \cdot C_m$$

K_e è la *costante ebullioscopica*: come nel caso della K_c , anche il valore di questa costante dipende dal tipo di solvente. Nella tabella che segue sono riportati i valori di K_c e K_e (espressi in °C · kg/mol) relativi ad alcuni solventi.

Solvente	K_c	K_e
acqua	1,86	0,52
benzene	4,90	2,53
cicloesano	20,2	2,79
etanolo	–	1,22

L'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico trovano importanti applicazioni pratiche. Per esempio, sappiamo che il motore di un'automobile si riscalda a causa della reazione di combustione che avviene nei cilindri; per evitare che la temperatura raggiunga valori troppo elevati, gli autoveicoli sono dotati di un impianto di raffreddamento. Nel radiatore di questi impianti viene messo un fluido refrigerante chiamato comunemente *liquido antigelo*. Questo liquido normalmente è una soluzione acquosa al 50% di glicole etilenico (liquido poco volatile con temperatura di ebollizione di 198 °C) con aggiunta di sostanze antiossidanti e anticorrosive. A causa dell'abbassamento crioscopico e dell'innalzamento ebullioscopico dell'acqua questa miscela inizia a solidificare a –38 °C e a bollire a 108 °C; pertanto, rimanendo liquida in un ampio intervallo di temperatura, essa consente il raffreddamento del motore anche nelle condizioni meteorologiche più severe.