



**SOLUZIONI  
E  
PROPRIETA' COLLEGATIVE**

## *Richiamiamo alcuni concetti:*

|                              |  |
|------------------------------|--|
| <b>SISTEMA MATERIALE</b>     | porzione limitata in esame del mondo fisico  |
| <b>SOSTANZA ELEMENTARE</b>   | stesso tipo di atomi   |
| <b>SOSTANZA COMPOSTA</b>     | atomi di tipo diverso  |
| <b>COMPOSIZIONE</b>          | tipi di atomi presenti e loro rapporto   |
| <b>STRUTTURA</b>             | modo in cui questi sono legati   |
| <b>STATO DI AGGREGAZIONE</b> | consistenza della materia (Solido, Liquido, Gas)   |
| <b>PROPRIETA' ESTENSIVE</b>  | Lunghezza, peso, volume, ...   |
| <b>PROPRIETA' INTENSIVE</b>  | C, d, T, ...   |
| <b>FASE</b>                  | porzione di un sistema materiale in cui le proprietà intensive non variano o variano con continuità. |

**1 fase** → sistema omogeneo (aria, H<sub>2</sub>O + zucchero; lega metallica; ...)

**2, 3, ... n fasi** → sistema eterogeneo (H<sub>2</sub>O + olio; H<sub>2</sub>O + sabbia; gas + polvere)

# SOLUZIONE

- Sistema omogeneo in tutte le particelle fino al livello molecolare (1 fase)
- Non separabili con i metodi fisici classici della filtrazione a centrifugazione
- Le soluzioni possono essere SOLIDE – LIQUIDE – GASSOSE!

Es.:  
leghe metalliche (s)  
Aria (g)  
Acqua (L) + zucchero (s)  
Acqua (L) + alcool (L)  
Acqua(L) + CO<sub>2</sub> (g)



- Quando sono liquide, il componente più abbondante è detto

**SOLVENTE;** l'altro (o "altri") componente è detto **SOLUTO.**

Es.: H<sub>2</sub>O + zucchero  
Solvente soluto  
(Tipico solvente  
Inorganico)



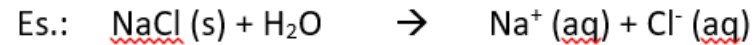
**SOLVENTE:** componente in proporzione maggiore

**SOLUTO** componente in proporzione minore

Tra SOLVENTE e SOLUTO *si stabiliscono interazioni* (tipo dipolo – dipolo permanente o istantaneo, ponte H, ione dipolo) sia per soluti neutri che ionici.

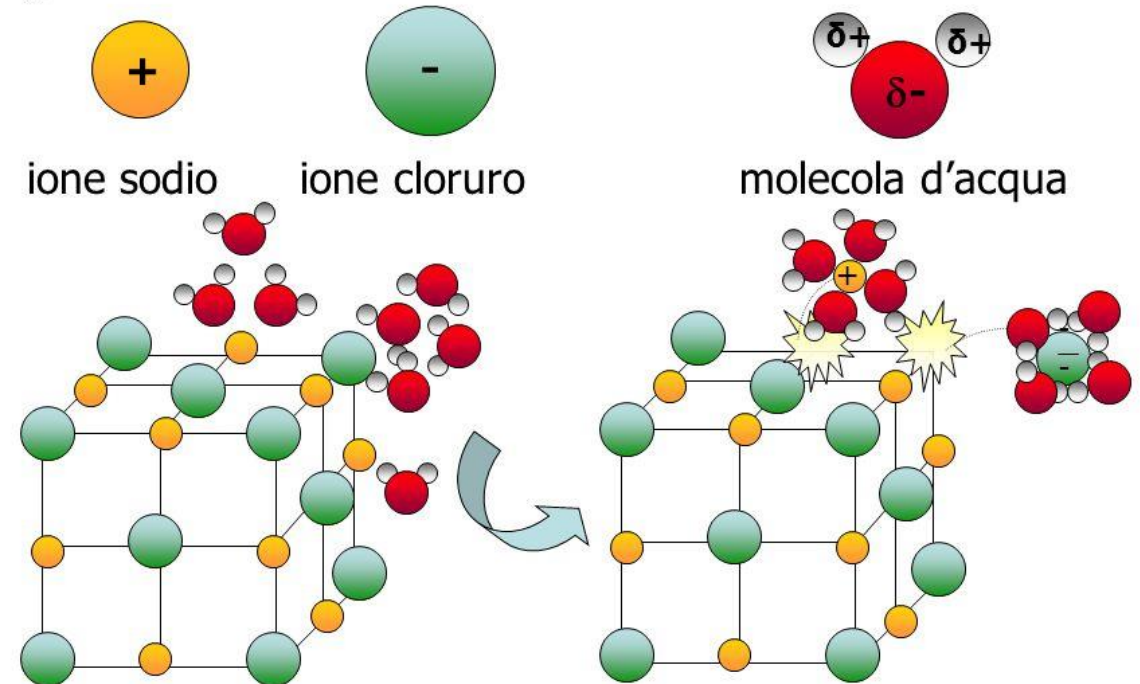
- Una parte molto importante riguarda le soluzioni acquose (in cui il solvente è l'H<sub>2</sub>O) e le reazioni avvengono in soluzione acquosa.
- In H<sub>2</sub>O diciamo che l'interazione solvente – soluto

si chiama **IDRATAZIONE**



## Solido ionico in solvente covalente polare

Le molecole di H<sub>2</sub>O si comportano come dipoli e si orientano verso i cristalli di NaCl, in modo tale da orientare i propri poli positivi e negativi verso gli ioni periferici di carica opposta, vincendo progressivamente le forti attrazioni esistenti.



# VARI MODI DI ESPRIMERE LA CONCENTRAZIONE NELLE SOLUZIONI

NB: le concentrazioni sono grandezze intensive!

## 1) DENSITA':

$$d_A = \frac{\text{massa}_A}{\text{Vol}_A} \quad \left[ \frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]$$

Per una soluzione di acqua + NaCl per es.:

$$d_{H_2O + NaCl} = \frac{\text{massa}_{\text{soluz}}}{\text{vol}_{\text{soluz}}} = \frac{g_{NaCl} + g_{H_2O}}{\text{vol}_{\text{soluz}}}$$

## 2) PERCENTUALE:

$$(\% \text{in peso})_{\text{soluto}} = \frac{g_{\text{soluto}} * 100}{g_{\text{soluzione}}}$$

$$(\% \text{in peso})_{\text{solvente}} = \frac{g_{\text{solvente}} * 100}{g_{\text{soluzione}}}$$

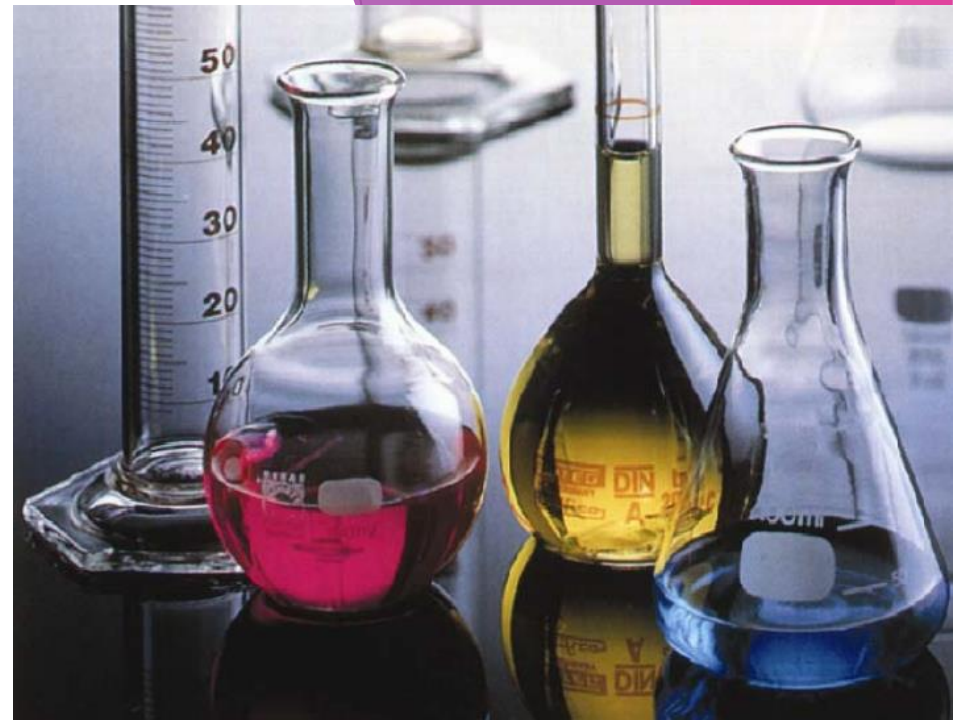
Per una soluzione di acqua + CaCl<sub>2</sub> per es.:

$$\% \text{CaCl}_2 = \frac{g_{\text{CaCl}_2}}{g_{\text{H}_2\text{O}} + g_{\text{CaCl}_2}} \cdot 100 ; \quad \% \text{H}_2\text{O} = \frac{g_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{g_{\text{H}_2\text{O}} + g_{\text{CaCl}_2}}$$

Analogamente, per 2 componenti A e B misurati in volume-per es. gassosi:

$$(\%in\ volume)_A = \frac{vol_A * 100}{Vol_A + Vol_B}$$

$$(\%in\ volume)_B = \frac{vol_B * 100}{Vol_A + Vol_B}$$



### 3) FRAZIONE MOLARE:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Per es.: O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} ; \quad X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}}$$

$$X_{O_2} + X_{N_2} = 1$$

#### 4) MOLARITA':

$$M = \frac{n_{\text{soluto}}}{\text{vol}_{\text{soluzione}}} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

Ad es.: qual è la molarità di una soluzione costituita da 2 moli di NaCl per ogni L di soluzione?

$$M = \frac{n_{\text{NaCl}}}{\text{Vol}_{\text{soluzione}}} = \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \frac{2 \text{ mol}}{\text{L}}$$

#### 5) MOLALITA':

$$m = \frac{n_{\text{soluto}}}{\text{vol}_{\text{soluzione}}} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$$

Ad es.: qual è la molalità di una soluzione costituita da 3 moli di  $\text{CaCl}_2$  per ogni kg di  $\text{H}_2\text{O}$ ?

$$m = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{\text{kg}_{\text{solvente}}} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = \frac{3 \text{ mol}}{\text{kg}}$$



# PROPRIETA' COLLIGATIVE

- Soluzione costituita da **solvente + soluto poco volatile** ( $P^\circ_{\text{soluto}} = 0$ ). Fenomeni legati al **NUMERO DELLE PARTICELLE** di soluto poco volatile (anche se ioni, derivati dalla dissociazione elettrolitica)

## 1) INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

**Innalzamento del punto di ebollizione**

La **temperatura di ebollizione** di un liquido corrisponde alla temperatura alla quale la **pressione di vapore = pressione atmosferica**

Nuovo e più alto punto di ebollizione

molecola del solvente ○  
molecola del soluto ●

## 2) ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m$$

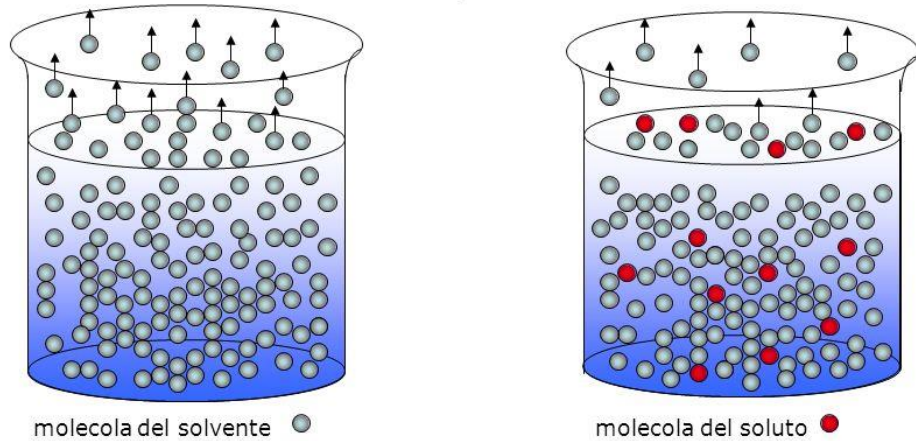
**Abbassamento Crioscopico**

- Il soluto, rende più difficile costruire il reticolo cristallino solido, e quindi diminuisce il punto di fusione

Pure water (without solute)  
Ethylene glycol solution

### 3) ABBASSAMENTO TENSIONE DI VAPORE

#### Abbassamento della tensione di vapore



La **tensione di vapore** di una soluzione contenente un **soluto non volatile** è **minore di quella del solvente puro**: infatti alla superficie della soluzione alcune particelle di solvente sono sostituite da quelle di soluto, che non hanno alcuna tendenza ad evaporare.

$$P_1 = P_1^\circ \cdot x_1 \quad \text{Legge di Raoult}$$

$\downarrow$   
Tensione di vapore soluzione
 $\downarrow$   
Tensione di vapore solvente puro
 $\downarrow$   
Frazione molare del solvente

In questo caso

$$P_A = P_A^\circ \cdot x_A \quad \text{e} \quad P_B = P_B^\circ \cdot x_B = 0$$

Solvente
Soluto

$$P_1 = P_1^\circ \cdot x_1 = P_1^\circ (1 - x_2) = P_1^\circ - P_1^\circ x_2$$

$$\rightarrow P_1^\circ - P_1 = P_1^\circ x_2$$

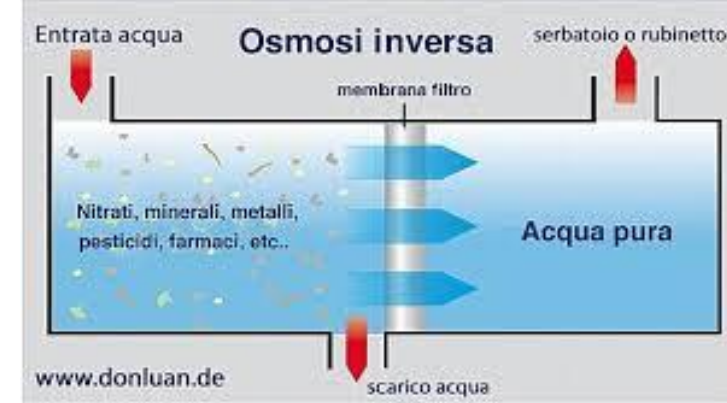
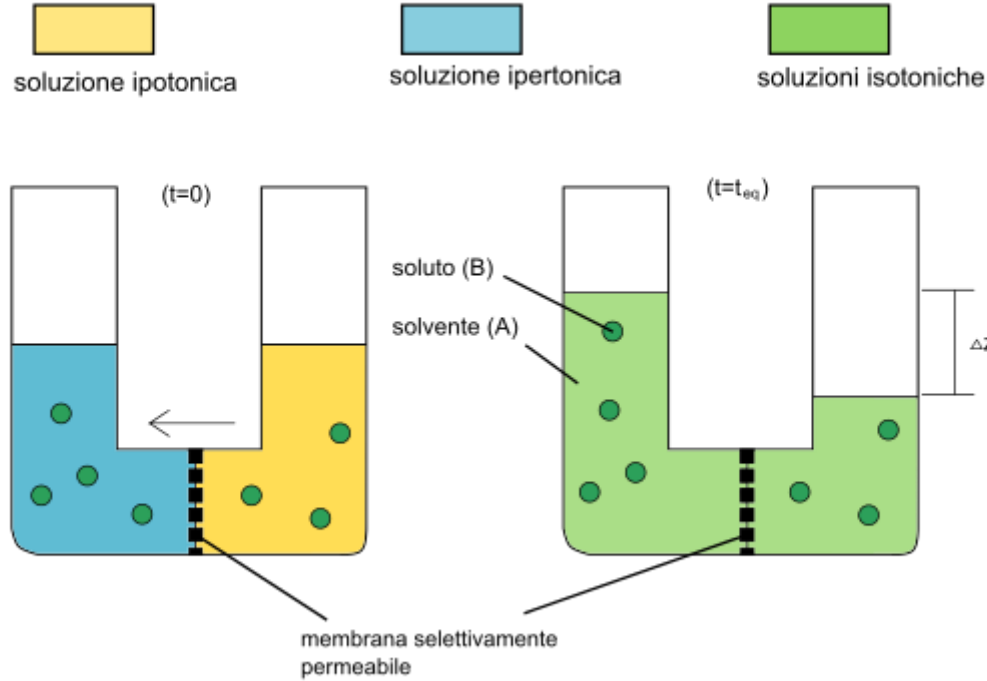
$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = P_1^\circ x_2$$

$$\rightarrow \frac{\Delta P}{P_1^\circ} = x_2$$

Abbassamento tensione di vapore

Abbassamento relativo tensione di vapore

## 4) PRESSIONE OSMOTICA



La pressione osmotica è la pressione idrostatica dovuta al fatto che per il solvente puro il n° di particelle che attraversano la membrana è maggiore che per la soluzione.

Per ripristinare le condizioni iniziali si deve applicare una P osmotica (Π)

$$\rightarrow \Pi = M \cdot R \cdot T$$

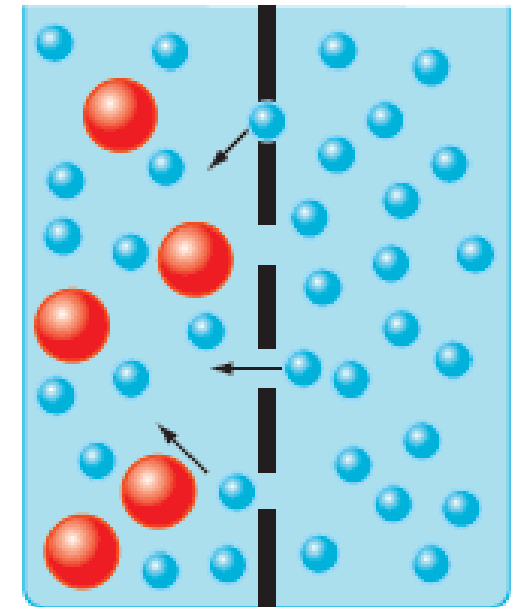
$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

M = molarità

R = 0.0821

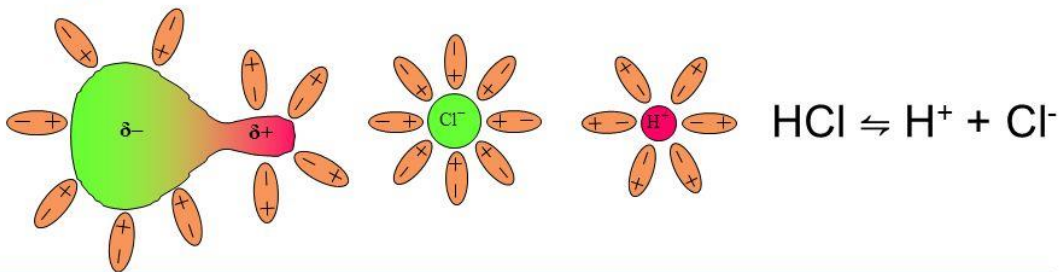
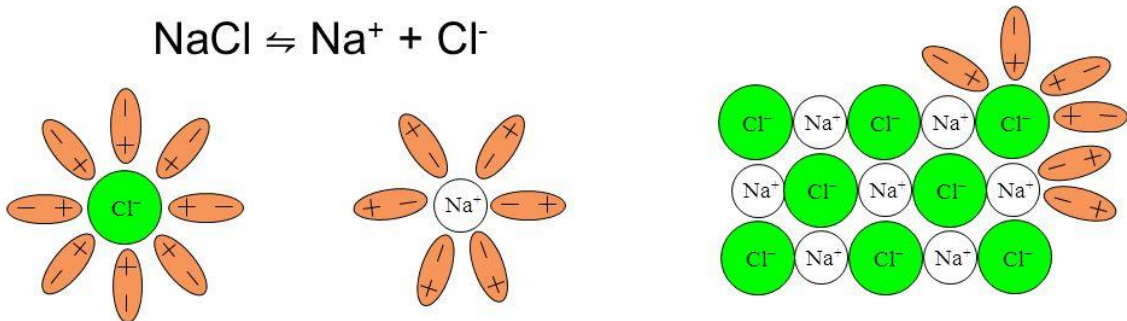
T = T assoluta

Membrana semipermeabile



## Dissociazione elettrolitica

Sostanze ioniche e covalenti polari si dissociano in acqua, originando ioni  
 Il fenomeno è dovuto al legame ione – dipolo tra le molecole di acqua e gli ioni



$i = \text{Coefficiente di Vant'Hoff}$

$$C_{\text{formale}} \cdot i = C_{\text{analitica}}$$

$$n_{2 \text{ formale}} \cdot i = n_{2 \text{ analitica}}$$

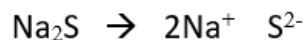
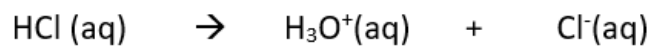
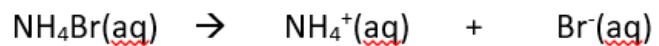
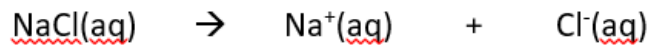
$$1) \Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m \cdot i$$

$$2) \Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m \cdot i$$

$$3) P_1 = \frac{P_1^\circ \cdot n_1}{n_1 + (n_2 \cdot i)}$$

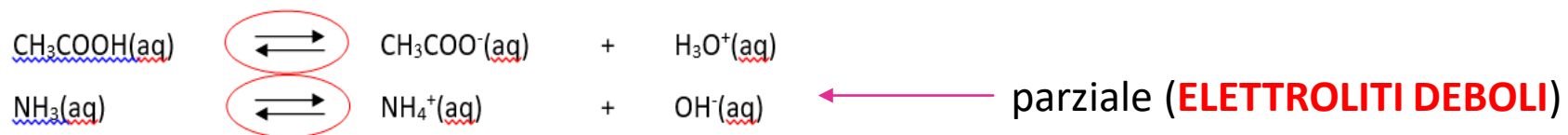
$$4) \Pi = M \cdot i \cdot R \cdot T$$

Reazioni tutte spostate a destra



dissociazione completa (**ELETTROLITI FORTI**)

Reazioni di  
equilibrio



- Ogni volta che si applica la formula di una proprietà colligativa vanno impiegate le CONCENTRAZIONI ANALITICHE al posto delle CONCENTRAZIONI FORMALI.

Per esempio:

1 mole di NaCl in 1 L di H<sub>2</sub>O:

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ M}$$

Questa è la CONCENTRAZIONE MOLARE FORMALE

$$\text{Invece : } M_{\text{analitica}} = 2M_{\text{formale}}$$

In generale:

$$C_{\text{analitica}} = C_{\text{formale}}(1 - \alpha + \gamma\alpha)$$

$\alpha$  = grado di dissociazione = moli dissociate/mol iniziali

$\gamma$  = indice di dissociazione (= n° di ioni in cui le molecole si rompono)

Se l'elettrolita è forte:  $\alpha = 1$   $\longrightarrow$   $C_{\text{analitica}} = C_{\text{formale}} \cdot \gamma$

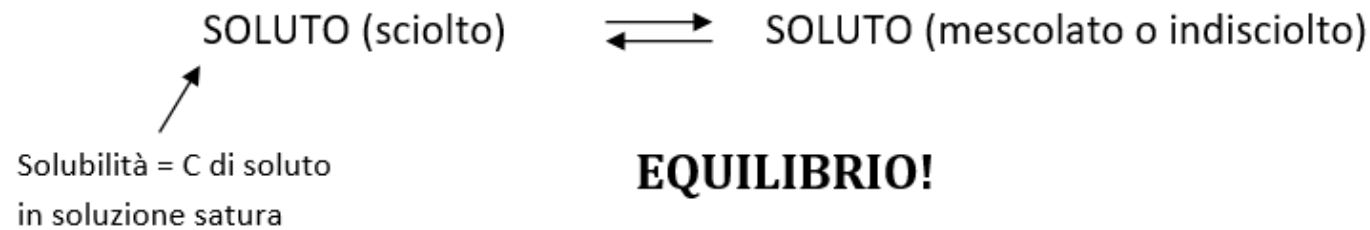
$\gamma = i =$  Coefficiente di Vant'Hoff = n° di ioni in cui le molecole si frazionano

# SOLUBILITA'

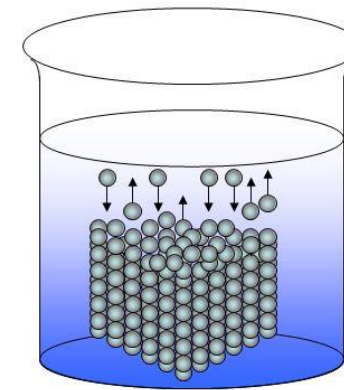
La solubilità di un composto in un solvente è la **MASSIMA CONCENTRAZIONE** (M del composto che può restare sciolta (sì da restare una “soluzione”, cioè non smescolandosi) in una data quantità di solvente ad una certa temperatura.

La soluzione diventa **SATURA** quando uno dei due componenti è presente, nella soluzione, allo stato puro.

IN UNA SOLUZIONE SATURA:



## Equilibrio dinamico in una soluzione satura



Una soluzione è **satura** quando il numero delle particelle di soluto che lasciano la loro posizione nel reticolo cristallino è uguale, nell'unità di tempo, a quello delle particelle che ritornano a far parte del solido. A questo punto il solido non si scioglie più e rimane del corpo di fondo. La quantità di soluto, per unità di solvente, necessaria a formare una soluzione satura, rappresenta la sua **solubilità**. Si è raggiunto uno stato di **equilibrio dinamico**: una trasformazione continua ad avvenire, ma contemporaneamente ha luogo, e con la stessa velocità, la trasformazione in senso contrario.

- Per i solventi gas in soluti gas la solubilità è sostanzialmente totale in tutte le proporzioni (gas sciolto in gas).
- Per i solventi liquidi invece si può raggiungere la saturazione (liquido in liquido, gas in liquido, solido in liquido)
- Analogamente per i solventi solidi (leghe: solido in solido)

*Quello che più ci interessa è la solubilità nei solventi liquidi*

*(soluto: S-L-G; solvente: L)*

### **Due parametri rilevanti ai fini della solubilità: TEMPERATURA e PRESSIONE**

- I solidi nei liquidi e i liquidi nei liquidi non risentono della P
- I gas sciolti nei liquidi risentono della P
- La solubilità dipende dalla T sempre

## RELAZIONE SOLUBILITA' -TEMPERATURA

-Nella maggior parte dei casi la solubilità cresce con la T (la dissoluzione dei solidi è spesso un processo **endotermico** in molti Sali). Ma vi sono anche composti solidi e liquidi in cui la dissoluzione è **esotermica**. In tal caso la dissoluzione produce calore e la solubilità diminuisce con la temperatura.

-Per i gas la solubilità diminuisce sempre all'umentare della T ed aumenta all'umentare della pressione (Legge di Henry).

Legge della solubilità vrs. T:  $C_s = C_0 e^{\frac{B}{T}}$

Per cui:

|   |   |   |             |   |                           |
|---|---|---|-------------|---|---------------------------|
| B | > | 0 | endotermico | → | $C_s$ aumenta con la T    |
| B | < | 0 | esotermico  | → | $C_s$ diminuisce con la T |

In H<sub>2</sub>O



### La Solubilità è in funzione

#### Della temperatura

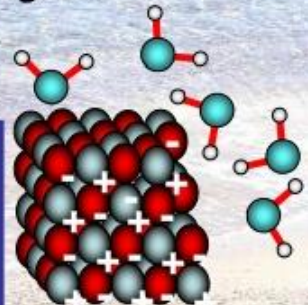
I soluti solidi generalmente sono più solubili in acqua calda che in acqua fredda.

Ciò però varia da caso a caso: es maggiore per il KNO<sub>3</sub> che per il KCl.

I gas presentano una diminuzione di solubilità all'umentare della temperatura.

Es. ossigeno 10mg/L a 20°C e circa 20 mg/L a 0°C

- **energia reticolare** (somma delle energie di attrazione fra anioni e cationi): più è grande e minore è la tendenza del solido a sciogliersi
- **energia di solvatazione o attrazione ione-dipolo** fra ioni e molecole polari di solvente opportunamente orientati: più è grande maggiore è la tendenza del solido a sciogliersi



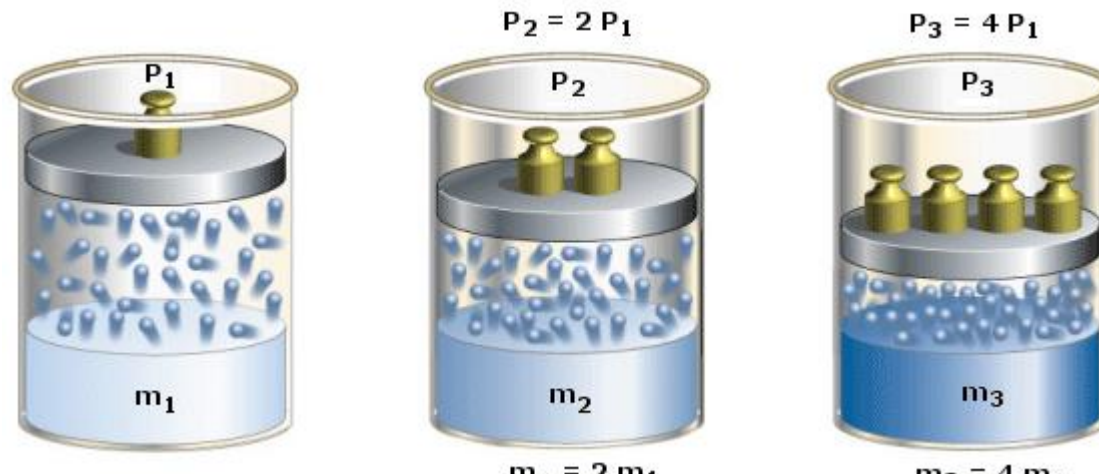
Legge della solubilità vrs. P per un gas:  $C_g = K \cdot P$

## LEGGE DI HENRY

Concentrazione del gas in un liquido

Pressione parziale di un gas su un liquido

Nel caso in cui si abbiano 2 componenti, entrambi volatili, in una fase liquida: si ottengono 2 pressioni parziali dei componenti sulla soluzione ed una  $P_{TOT}$  data dalla loro somma che risponde alla Legge di Henry. Si hanno 2 frazioni molari, di A e di B, in fase liquida e in fase gassosa DIFFERENTI





**IL DISCORSO SULLA SOLUBILITA' VERRA' RIPRESO QUANDO SI PARLERA'**

**DI UNO SPECIFICO SISTEMA CHIMICO:**

**SALI POCO SOLUBILI SCIOLTI IN ACQUA (vedi)**



**Equilibri di Sali poco solubili**