

Lezione 10. Soluzioni



- *Terminologia: concentrazione delle soluzioni*
- *Energetica del processo di dissoluzione*
- *Solubilità dei gas: legge di Henry*
- *Tensione di vapore nelle soluzioni: legge di Raoult*
- *Proprietà colligative: pressione osmotica, abbassamento del punto di congelamento ed innalzamento del punto di ebollizione*

Soluzione

*Sistema **omogeneo** formato da due o più componenti*

*L'omogeneità del sistema si intende estesa fino a **dimensioni molecolari**, cioè le particelle dei vari componenti possono essere costituite solo da **singole molecole** o **aggregati molecolari** di dimensioni dell'ordine di **10^{-7} cm***

L'omogeneità distingue una soluzione da una miscela

Le soluzioni possono essere:

- **Gassose**
- **Liquide**
- **Solide**

Soluzione

Componenti:

sostanze che costituiscono la soluzione ed usate per specificarne la composizione

Solvente:

componente presente in maggiore quantità

Soluto:

ogni altro componente

Possibili accoppiamenti soluto - solvente

*Soluzioni **gassose** o **liquide**: Soluzioni **solide**:*

gas in gas

liquido in liquido

solido in liquido


gas in liquido

liquido in solido (mercurio nello zinco)

solido in solido (zinco nel rame)

gas in solido (idrogeno nel palladio)

Unità di concentrazione

5.00 g di NaCl in 95 g di H₂O  soluzione di NaCl al 5% in massa

25.0 mL di etanolo in una
soluzione acquosa di 100 mL  soluzione di etanolo
al 25% in volume

Soluzioni molto diluite

1 mg soluto / L soluzione:

1 mg = 0.001 g; in soluzioni acquose: 1 L = 1 Kg = 1000 g

Quindi 0.001 g soluto / 1000 g soluzione, oppure

1 g soluto / 1000000 g soluzione, **ppm (parti per milione)**

1 µg soluto / L soluzione, cioè

10⁻⁶ g soluto / 1000 g soluzione, oppure

1 g soluto / 1000000000 g soluzione, **ppb (parti per miliardo)**

Unità di concentrazione

Molarità: numero di moli di soluto in 1 litro di soluzione

$$M = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

M = moli/volume soluzione (L)

Molalità: numero di moli di soluto in 1000g di solvente

$$m = \text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$$

m = moli/ massa solvente (Kg)

Frazione Molare: per il componente i :

numero di moli di i diviso il numero totale di moli di tutti i componenti

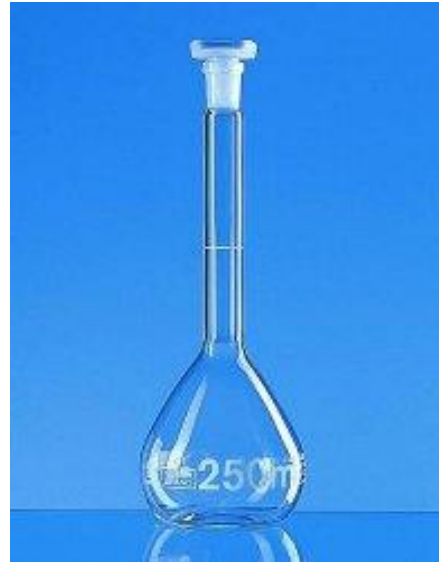
$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; \sum_i x_i = 1$$

Per due componenti:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; x_1 + x_2 = 1$$

Molarità (M)

Moli di soluto
Litri di soluzione



Molalità (m)

moli di soluto
kg di solvente



Esercizio

Una soluzione di etanolo in acqua viene preparata sciogliendo 10.00 mL di etanolo ($d = 0.789 \text{ g / mL}$) in un volume d'acqua sufficiente a produrre 100.0 mL di una soluzione con una densità di 0.982 g / mL . Esprimere la concentrazione di etanolo come:

- a) Percentuale in volume;**
- b) Percentuale in massa;**
- c) Frazione molare;**
- d) Molarità;**
- e) Molalità**

Il Processo di Dissoluzione

Dal punto di vista energetico, tale processo consiste nella sostituzione di interazioni tra molecole eguali con interazioni tra molecole diverse

a) Separazione molecole del solvente puro $\rightarrow \Delta H_1 > 0$

b) Separazione molecole del soluto puro $\rightarrow \Delta H_2 > 0$

c) Mescolamento molecole di solvente e soluto $\rightarrow \Delta H_3 < 0$

$$\Delta H_{soluz} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Forze Intermolecolari e Dissoluzione

Si distinguono quattro casi:

Forze attrazione solvente-solvente, soluto-soluto e solvente-soluto

sono uguali: $\Delta H_{\text{soluz}} = 0$ (soluzione ideale)

*Forze attrazione solvente-soluto **maggiori** di quelle solvente-solvente*

e soluto-soluto: $\Delta H_{\text{soluz}} < 0$ (soluzione non ideale)

*Forze attrazione solvente-soluto **poco minori** di quelle solvente-solvente*

e soluto-soluto: $\Delta H_{\text{soluz}} > 0$ (soluzione non ideale)

*Forze attrazione solvente-soluto **molto minori** di quelle solvente-solvente*

*e soluto-soluto: **la soluzione non si forma (miscela eterogenea)***

come risulta dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

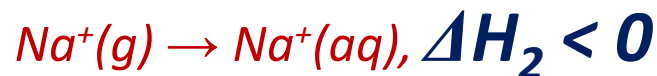
Soluzioni Liquido – Liquido

Nome	Solubilità % (w/w) (H ₂ O, 25°C)
CH ₃ OH	∞
CH ₃ CH ₂ OH	∞
CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	∞
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	7.9
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	2.3
CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	0.6
CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	0.2
CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	0.05

«Il simile scioglie il simile»

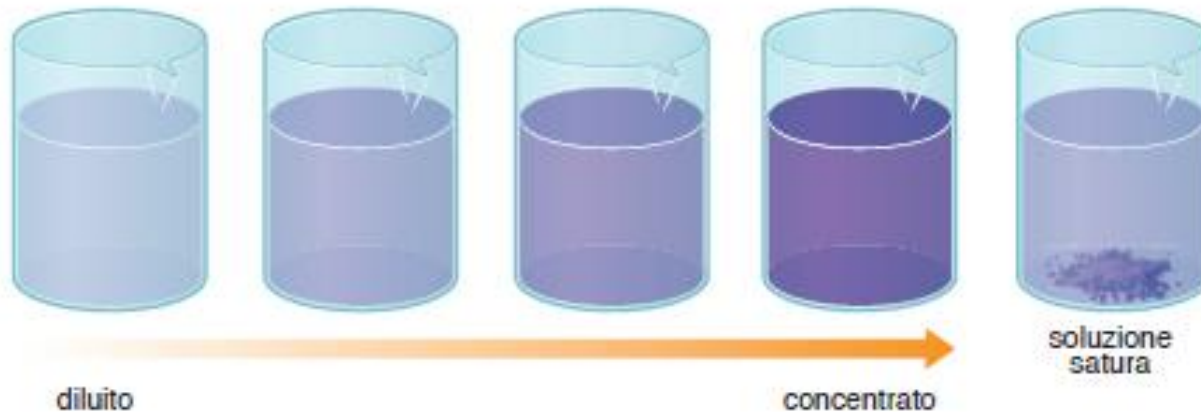
Formazione di Soluzioni Ioniche

Processi di dissoluzione di sali in acqua sono tipicamente **endotermici**



Soluzioni Solido – Liquido

La miscibilità è limitata a concentrazioni definite



*La **solubilità** di un componente di una soluzione è la concentrazione del componente in soluzione **in equilibrio** con il componente allo stato puro*

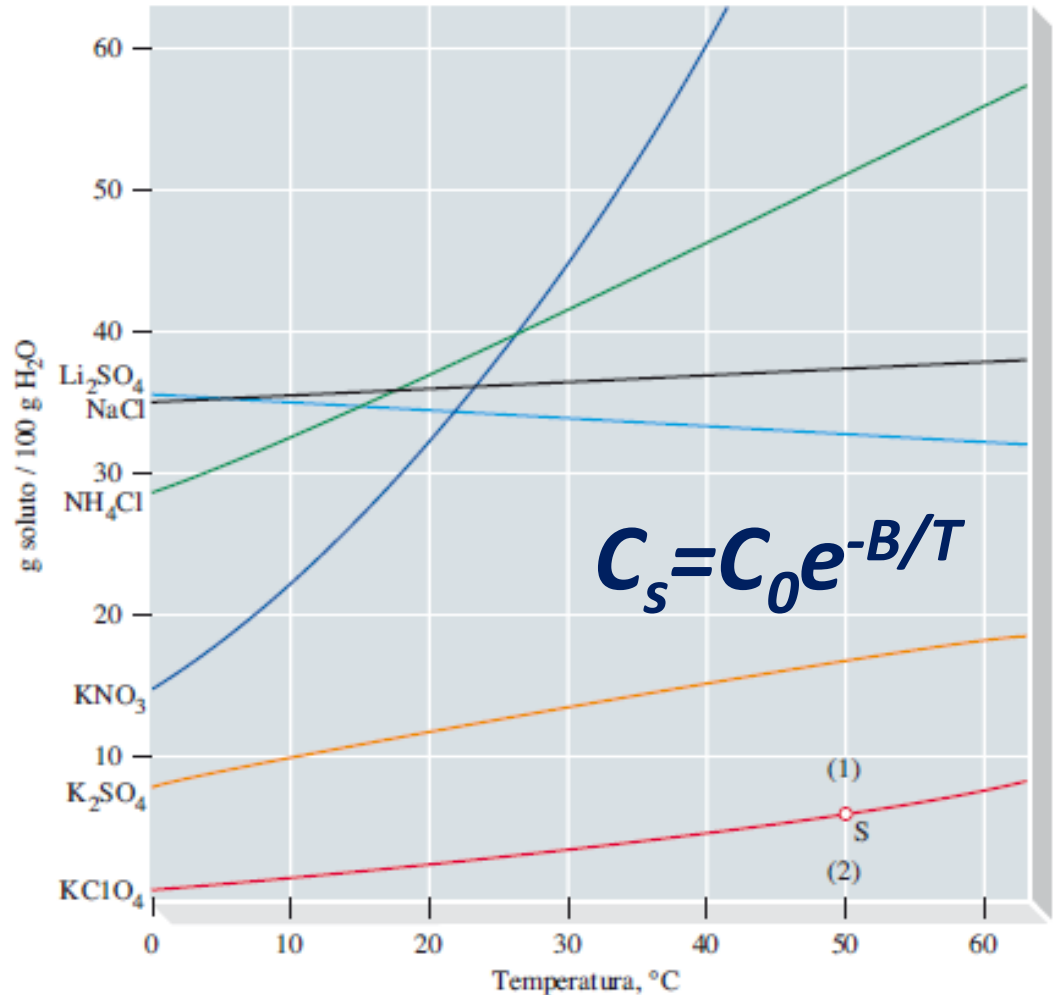
Solubilità in Funzione della Temperatura

$$\Delta H_{\text{soluz}} > 0:$$

un aumento di temperatura favorisce la dissoluzione del soluto

$$\Delta H_{\text{soluz}} < 0:$$

la solubilità del soluto diminuisce all'aumentare della temperatura



Solubilità dei Gas

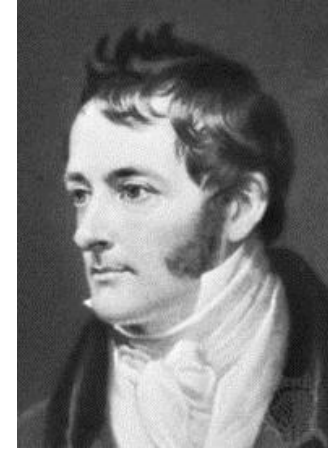
Gas – Gas

I gas sono miscibili in ogni proporzione

Gas – Liquido

Legge di Henry: *la solubilità di un gas aumenta all'aumentare della pressione*

$$C = k \cdot P_{\text{gas}}$$



W. Henry
(1775-1836)

Solubilità dei Gas nei Liquidi

*Diversamente da liquidi e solidi, la solubilità dei gas nei liquidi **diminuisce** all'aumentare della temperatura*

P = 1 atm

Legge di Raoult

Abbassamento della tensione di vapore

La tensione di vapore di una soluzione (p) si esprime come **la somma** delle tensioni di vapore dei **singoli componenti** allo stato puro (p_a, p_b, p_c, \dots) moltiplicate per le rispettive **frazioni molari** (x_a, x_b, x_c, \dots)

$$P = x_A P_A + x_B P_B + x_C P_C + \dots$$

**Se soluto poco volatile
e solvente volatile:**

P tensione di vapore della soluzione

P_0 tensione di vapore del solvente puro

x_1 frazione molare del solvente

x_2 frazione molare del soluto

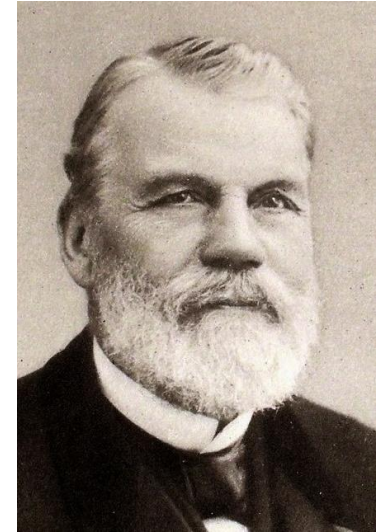
Considerando che **$x_1 + x_2 = 1$**

$$P = P_0 x_1$$

$$P = P_0 (1 - x_2)$$

$$P = P_0 - P_0 x_2$$

da cui



F.-M. Raoult
(1830 – 1901)

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = x_2$$

Legge di Raoult

Abbassamento della tensione di vapore

Abbassamento relativo della tensione di vapore

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = x_2$$

Frazione molare del soluto

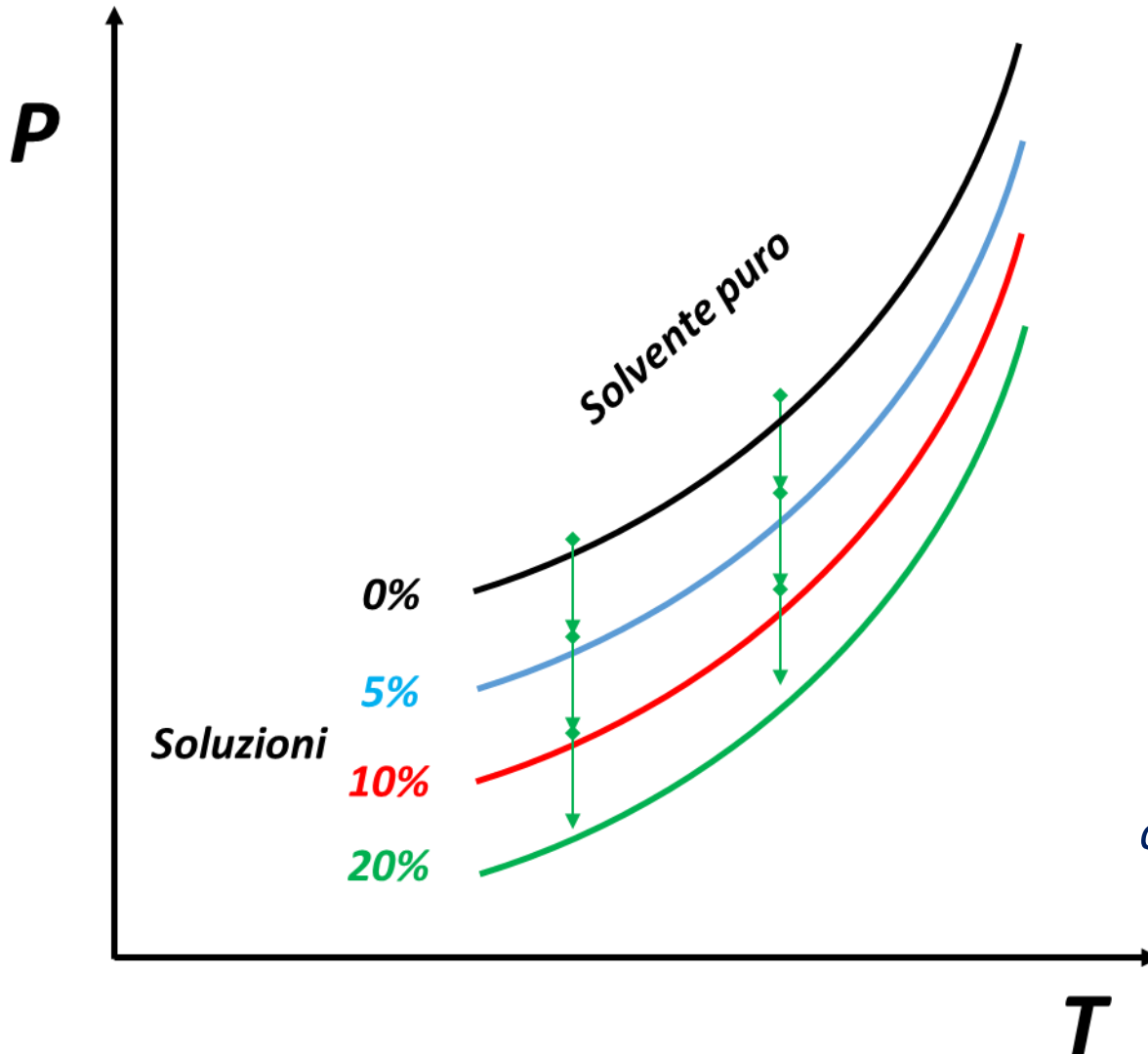
L'abbassamento relativo della tensione di vapore di una soluzione è uguale alla frazione molare del soluto

*È valida per qualunque coppia soluto-solvente:
non dipende dalla natura del soluto e del solvente, ma solo dalla
concentrazione della soluzione*

*La sua applicabilità è limitata a soluzioni diluite, cioè a
soluzioni con comportamento ideale*

Legge di Raoult

Abbassamento della tensione di vapore



Ad ogni temperatura, la tensione di vapore della soluzione è sempre minore della tensione di vapore del solvente puro

La diminuzione della tensione di vapore è proporzionale alla concentrazione del soluto

Legge di Raoult ed Entropia

**Una razionalizzazione
basata sull'entropia della
legge di Raoult**

Se ΔS_{vap} ha lo stesso valore
per l'evaporazione dal
solvente puro e da una
soluzione ideale, la tensione
di vapore all'equilibrio è
minore sopra alla soluzione:
 $P < P^{\circ}$.

Proprietà colligative delle soluzioni

si definiscono proprietà colligative quelle proprietà delle soluzioni che dipendono dal numero di molecole (o ioni) di soluto e solvente ma non dalla natura del soluto

Proprietà colligative:

- *abbassamento della tensione di vapore*
- *innalzamento del punto di ebollizione*
- *abbassamento del punto di congelamento*
- *osmosi*

Legge di Raoult e Diagrammi di Stato

Tensione di vapore
solvente puro

Tensione di vapore
della soluzione

_____ P_0

$$P = x_1 P_0$$

L'aggiunta di un soluto porta ad un **abbassamento del punto di fusione normale** e ad un **innalzamento del punto di ebollizione normale** della soluzione rispetto al solvente puro

Innalzamento Ebullioscopico

$\Delta T_e = \text{innalzamento ebullioscopico}$

$$= T_{\text{ebollizione soluz.}} - T_{\text{ebollizione solvente puro}}$$

$R = \text{costante dei gas} = 1.987 \text{ cal/grado}$

$T_0 = \text{temperatura assoluta di ebollizione del solvente puro}$

$z = \text{calore di evaporazione del solvente puro}$

$q = \text{grammi di soluto disciolti in 1000 grammi di solvente}$

$M = \text{massa di una mole di soluto}$

$$\Delta T_e = \frac{RT_0^2}{z \cdot 1000} \cdot \frac{q}{M}$$

$$\frac{RT_0^2}{1000 \cdot z} = K_e$$

$$\frac{q}{M} = m$$

$$\Delta T_e = K_e m$$

Abbassamento Crioscopico

$\Delta T_c = \text{abbassamento crioscopico}$

$$= T_{\text{solidificazione soluzione}} - T_{\text{solidificazione solvente puro}}$$

$R = \text{costante dei gas} = 1.987 \text{ cal/grado}$

$T_0 = \text{temperatura assoluta di solidificazione del solvente puro}$

$W = \text{calore latente di solidificazione del solvente puro}$

$q = \text{grammi di soluto disciolti in 1000 grammi di solvente}$

$M = \text{peso di una mole di soluto}$

$$\Delta T_c = \frac{RT_0^2}{1000W} \cdot \frac{q}{M} - \frac{RT_0^2}{1000W} = K_c$$

$$c^1 = \frac{q}{M} = m \text{ (molalità)}$$

$$\Delta T_c = K_c m$$

Introduzione al Concetto di Osmosi

*Flusso ordinato di solvente da una soluzione
meno concentrata ad una più concentrata*

***Diluizione
spontanea***

Osmosi e Pressione Osmotica

*La soluzione B è più
concentrata della A*

*La pressione osmotica è la **pressione**
che deve essere applicata a B per
opporsi all'osmosi*

Pressione Osmotica

$$\pi V = nRT$$

oppure

$$\pi = MRT$$

π = Pressione osmotica (atm)

M = Concentrazione molare
del soluto

R = 0.08206 atm L K⁻¹ · mol⁻¹

T = Temperatura (K)

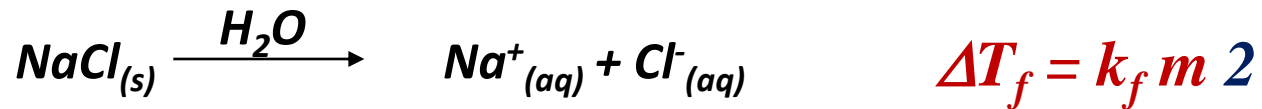
La vita dipende dall'osmosi

**Desalinizzazione dell'acqua
mediante osmosi inversa**

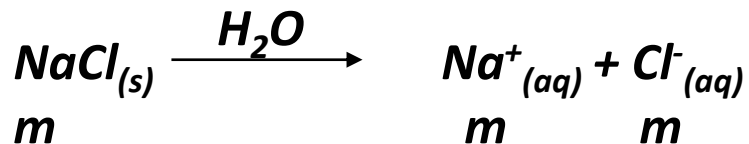
*Globuli rossi hanno bisogno
di trovarsi in una soluzione
che abbia la giusta
concentrazione di soluto
(soluzione isotonica)*

*Se la soluzione è
eccessivamente concentrata
(soluzione ipertonica),
l'acqua fuoriesce, e i globuli
rossi raggrinziscono*

*Le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle **effettivamente** presenti in soluzione*



$$\alpha = \frac{\text{numero di moli dissociate}}{\text{numero di moli dissociabili}} \quad \text{Grado di dissociazione } 0 \leq \alpha \leq 1$$



Numero di moli totali dopo la dissociazione = 2m

$$\Delta T_f = k_f m i \quad i = \text{fattore di Van't Hoff}$$

$$\Delta T_c = k_c m i$$

$$\Pi = RTC i \quad i = 1 + \alpha(\gamma - 1)$$

all' equilibrio la concentrazione effettiva è

$$(1 - \alpha) \cdot C + \gamma \alpha C$$

TABELLA 13.3 Variazione del fattore di van't Hoff, i , con la molalità della soluzione

Soluti	Molalità, m					
	1.0	0.10	0.010	0.0010	...	Dil. inf. ^a
NaCl	1.81	1.87	1.94	1.97	...	2
MgSO ₄	1.09	1.21	1.53	1.82	...	2
Pb(NO ₃) ₂	1.31	2.13	2.63	2.89	...	3

^aI valori limite: $i = 2, 2$ e 3 vengono raggiunti solo quando la soluzione è infinitamente diluita. Notate che un soluto i cui ioni hanno carica unitaria (cioè, NaCl) si avvicinano al valore limite corrispondente molto più rapidamente di un soluto i cui ioni hanno cariche più elevate. Le attrazioni interioniche sono maggiori nei soluti contenenti ioni con cariche più