

LE SOLUZIONI

Soluzione: sistema omogeneo di due o più componenti

Il processo di solubilizzazione è una trasformazione fisica, pertanto le proprietà chimiche dei componenti si conservano

Le soluzioni possono esistere in ognuno dei tre stati della materia: **gas**, **liquido** o **solido**

Il **solvente** è il componente presente in quantità maggiore o che determina lo stato della materia in cui la soluzione esiste

Il **soluto** è un componente presente in quantità minore

Le proprietà fisiche di una soluzione dipendono non solo da quelle dei singoli costituenti, ma anche dal loro rapporto quantitativo

Il rapporto quantitativo (**concentrazione di una soluzione**) può essere espresso secondo diverse modalità

Il caso più comune è quello di soluzioni liquide (soluzioni di gas, solidi o liquidi sciolti in un liquido)

Si possono però avere:

Soluzioni gassose: in genere i gas possono mescolarsi in tutte le proporzioni per dare soluzioni gassose

Soluzioni liquide: sono le più comuni e sono ottenute nella maggior parte dei casi sciogliendo un gas o un solido in un liquido.

Sono comuni anche le soluzioni liquido-liquido (possono non essere miscibili in tutte le proporzioni)

Soluzioni solide: sono principalmente **leghe** di due o più metalli. Le leghe di mercurio (l'unico metallo liquido) con altri metalli sono chiamate **amalgame** e possono essere sia liquide che solide)

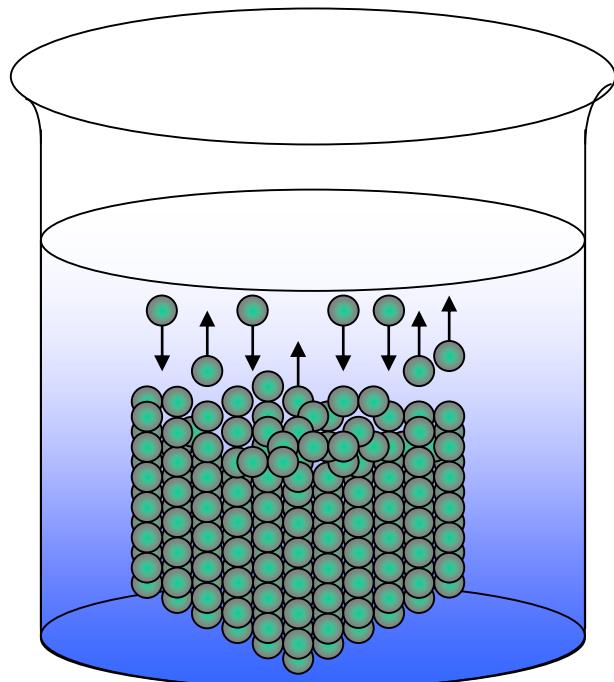
La solubilità

E' la quantità massima di soluto che può sciogliersi, ad una **data temperatura**, in una data quantità di solvente: la soluzione in questo caso si dice **satura**

Una soluzione è **insatura** quando il solvente è ancora in grado di sciogliere soluto o soluti

Una soluzione **insatura** può essere **diluita**, se la quantità di soluto disciolto è piccola o **concentrata** se invece è grande, relativamente alla quantità di solvente

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**. Il solido che non si scioglie più rimane come **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

Il processo di solubilizzazione

I soluti possono essere:

- ionici
- di tipo **covalente polare**
- di tipo **covalente non polare**

I solventi possono essere

- di tipo **covalente polare**
- di tipo **covalente non polare**



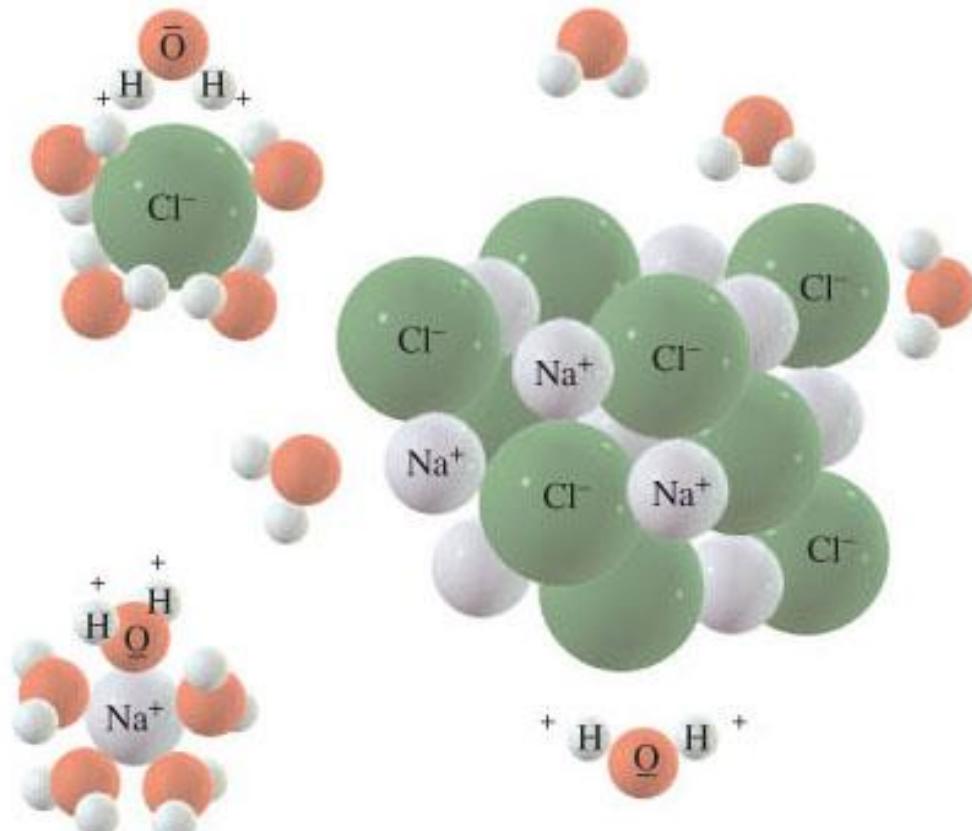
I soluti **ionici** sono solubili in solventi **covalenti polari**

I soluti **covalenti polari** sono solubili in solventi **covalenti polari**

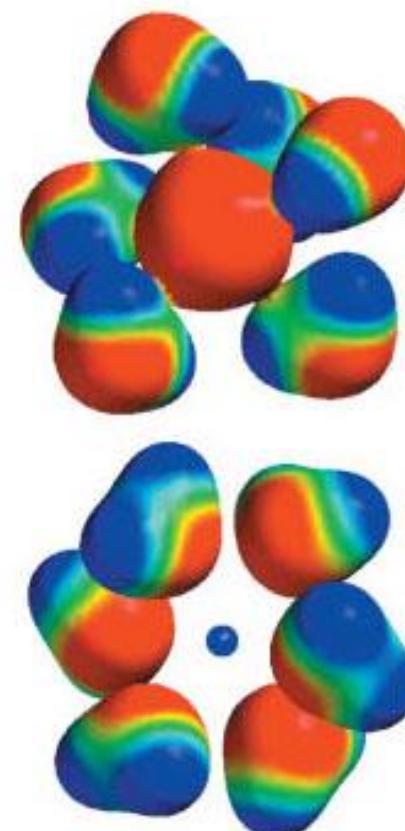
I soluti **non polari** (o leggermente polari) sono solubili in solventi **non polari**
(o leggermente polari)

Solido ionico in solvente covalente polare

Le molecole di H_2O 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



(a)



(b)

Effetti termici nella dissoluzione di un composto ionico

La dissoluzione di un composto ionico avviene in **due fasi**:

- 1) demolizione della struttura cristallina del composto ionico con richiesta di energia
- 2) idratazione degli ioni, con liberazione di energia

Il bilancio energetico di questi due processi può rendere il processo **esotermico o endotermico**

Esempi:

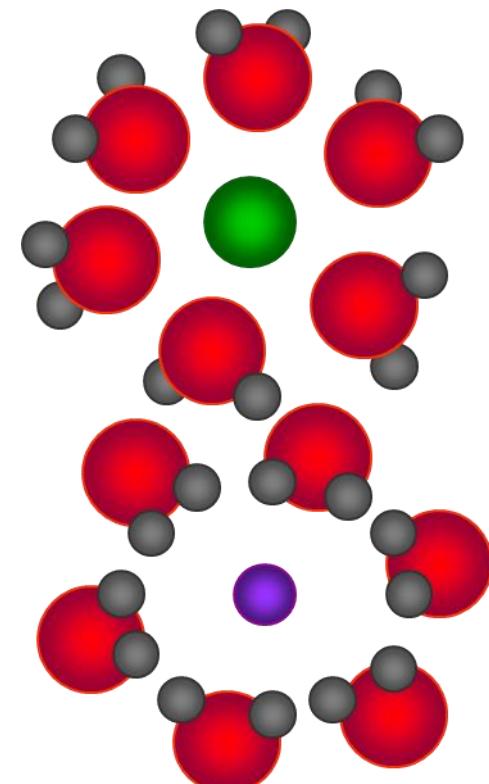
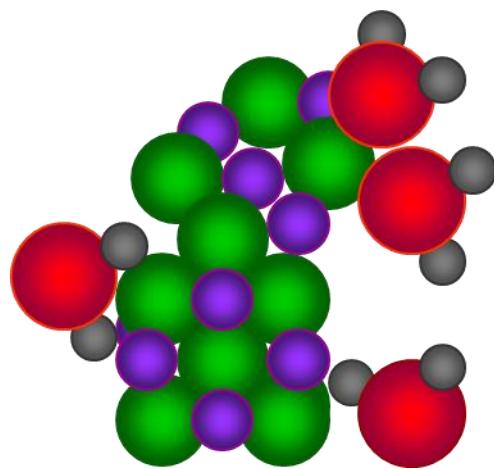
La dissoluzione dell'idrossido di sodio in acqua è un processo **esotermico**, quella dell'idrossido di ammonio è **endotermico**

Il cloruro di sodio si scioglie in acqua senza modifica della temperatura del sistema

Effetti termici nella dissoluzione di un composto ionico

1) Disgregazione del cristallo

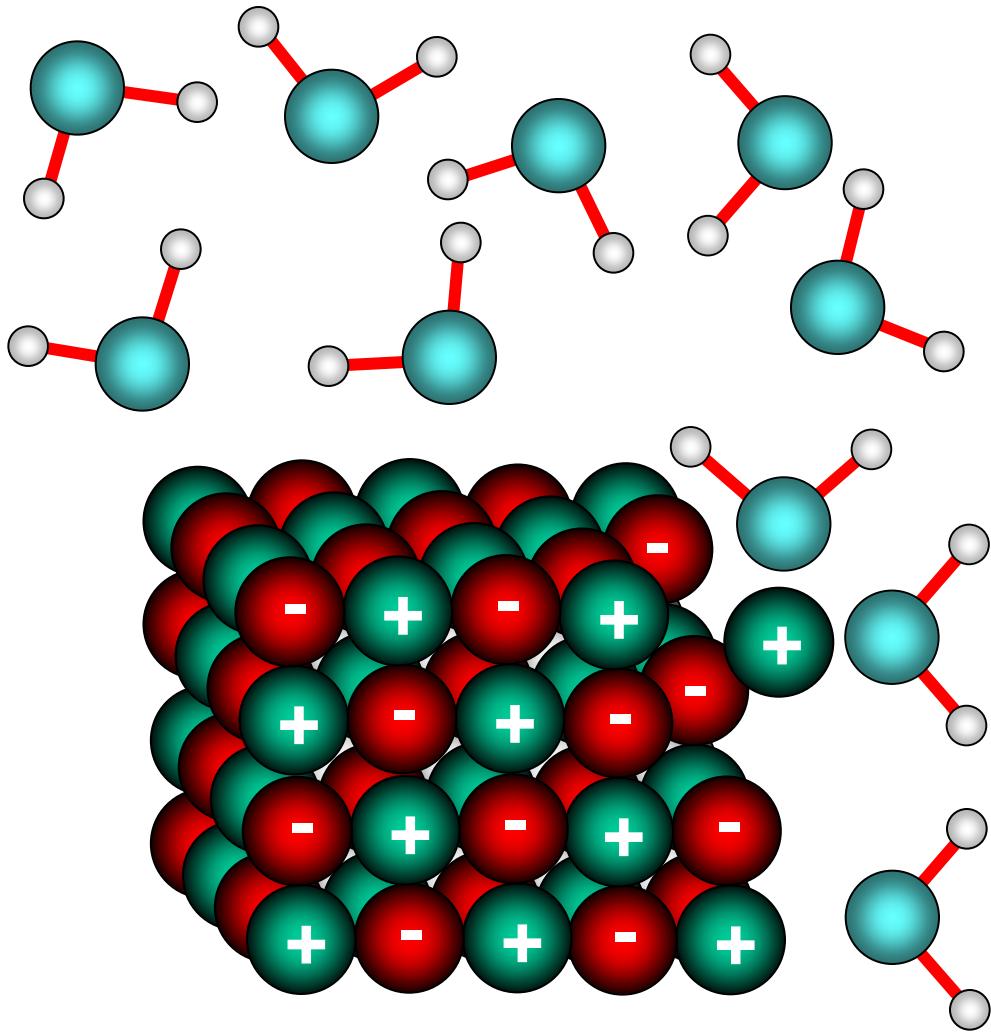
(assorbimento di energia – processo endotermico)



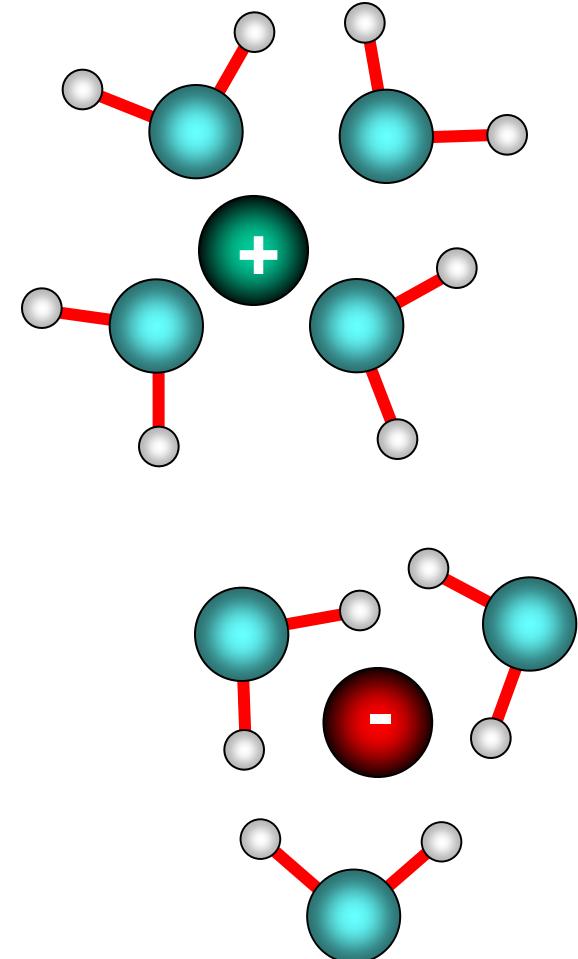
2) Idratazione

(liberazione di energia – processo esotermico)

Esempio: NaCl in acqua



CRISTALLO IONICO



IONI SOLVATATI

Maggiore è l'energia reticolare di un composto ionico e minore è la sua solubilità

L'energia reticolare dipende sia dalle cariche degli ioni che dalla loro distanza:

- maggiore è la carica dello ione e maggiore è l'energia reticolare
- maggiore è la distanza fra gli ioni (più grandi sono gli ioni) e minore è l'energia reticolare

La situazione è complicata dal fatto che l'energia di idratazione è più grande per ioni di carica elevata e di dimensioni piccole. In genere l'energia reticolare prevale per cui è possibile quindi prevedere che:

- solidi formati da ioni con una sola carica specie se di grandi dimensioni (K^+ , NH_4^+) sono in genere solubili
- solidi formati da ioni con due o tre cariche specie se di piccole dimensioni (S^{2-} PO_4^{3-}) sono in genere insolubili

In conseguenza di questa tendenza si possono dare le seguenti regole di solubilità:

Sono sempre solubili sali di:

- metalli alcalini e ione NH_4^+
- nitrati perclorati e acetati

Sono per lo più solubili sali di:

- cloruri, bromuri e ioduri tranne quelli di Ag^+ e Pb^{2+}
- solfati tranne quelli di Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+}

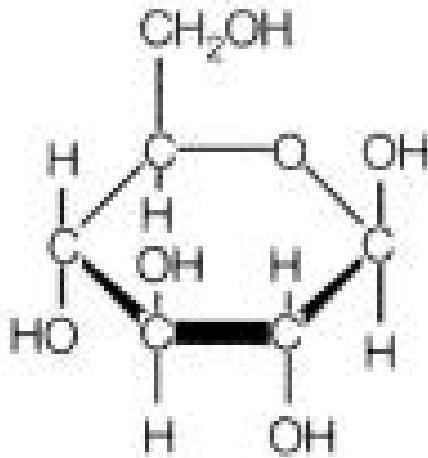
Sono per lo più insolubili sali di:

- solfuri e idrossidi tranne che dei gruppi I-II e NH_4^+
- carbonati e fosfati tranne che del gruppo I e NH_4^+

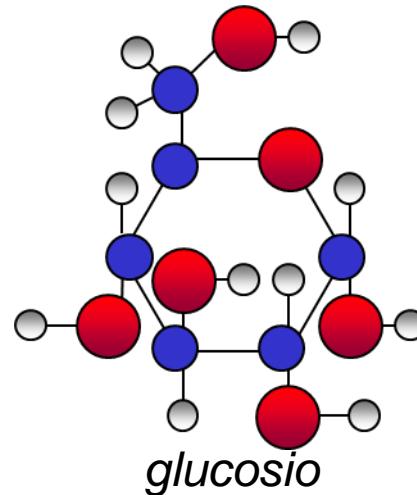
Solubilità di un solido covalente polare in un solvente polare

Il glucosio forma con l'acqua legami ad idrogeno

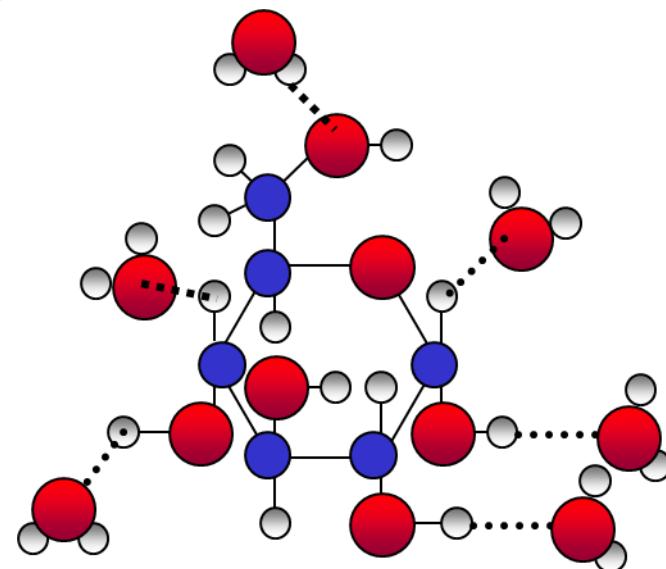
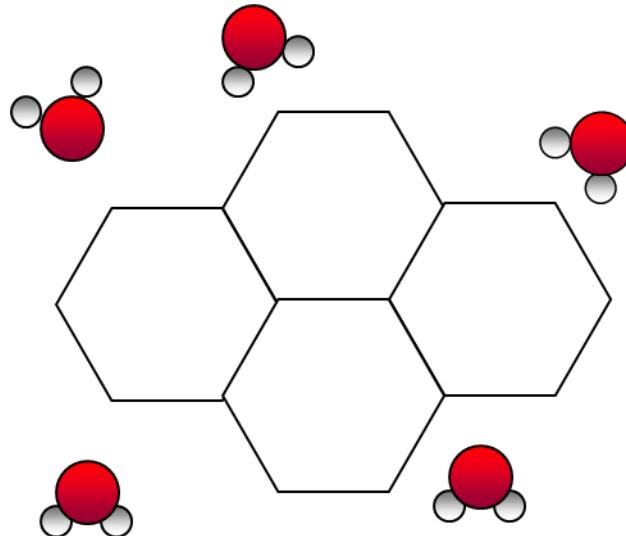
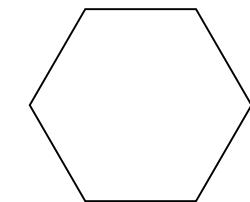
Da un cristallo si separano molecole idratate



=



=



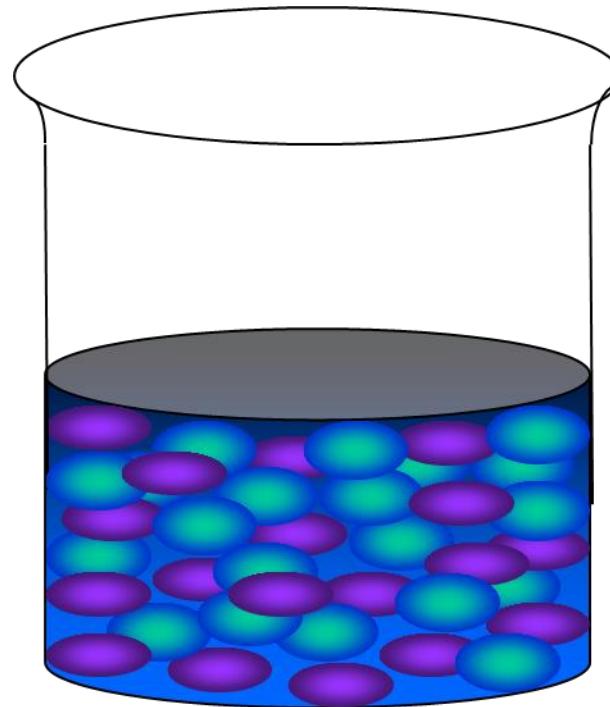
Soluto apolare in solvente apolare



naftalene



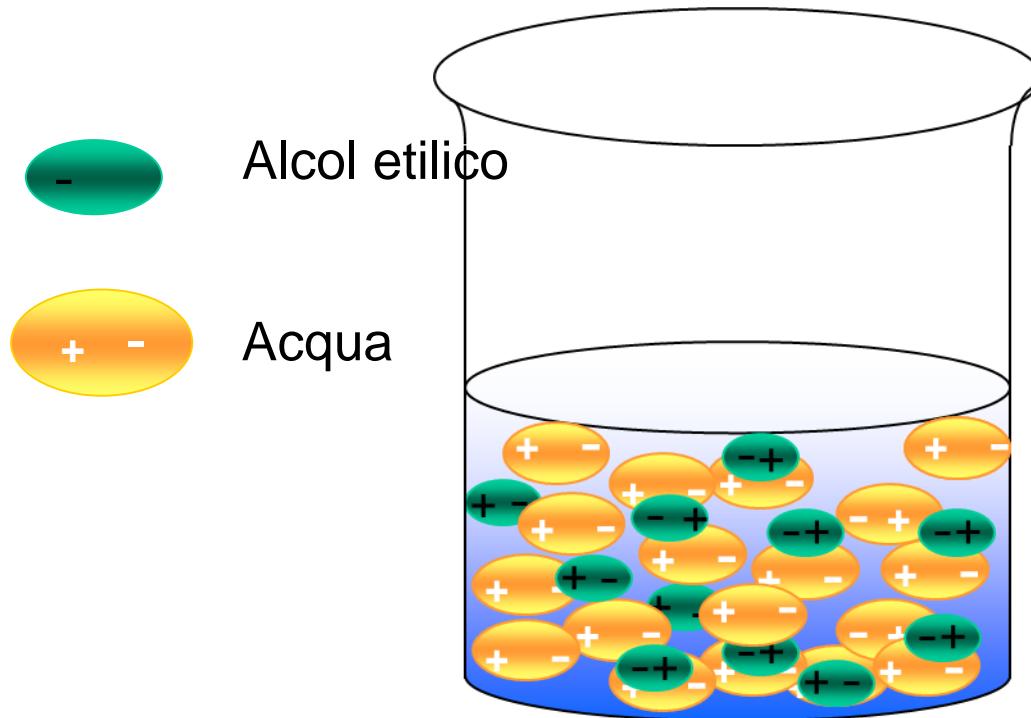
trielina



Il naftalene è solubile nella trielina perché tra le due sostanze si stabiliscono forze di Van der Waals.

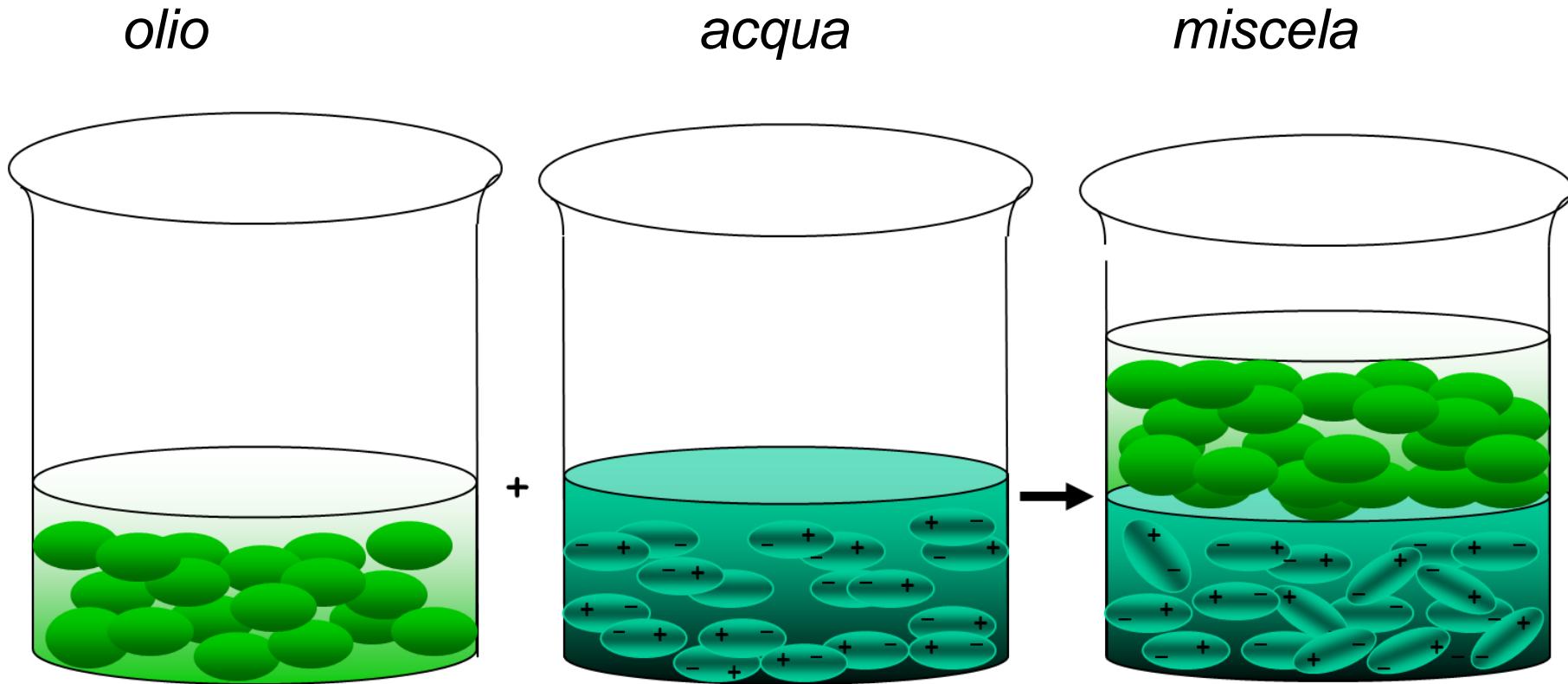
Soluzioni di liquidi in liquidi: miscibilità

Liquidi polari



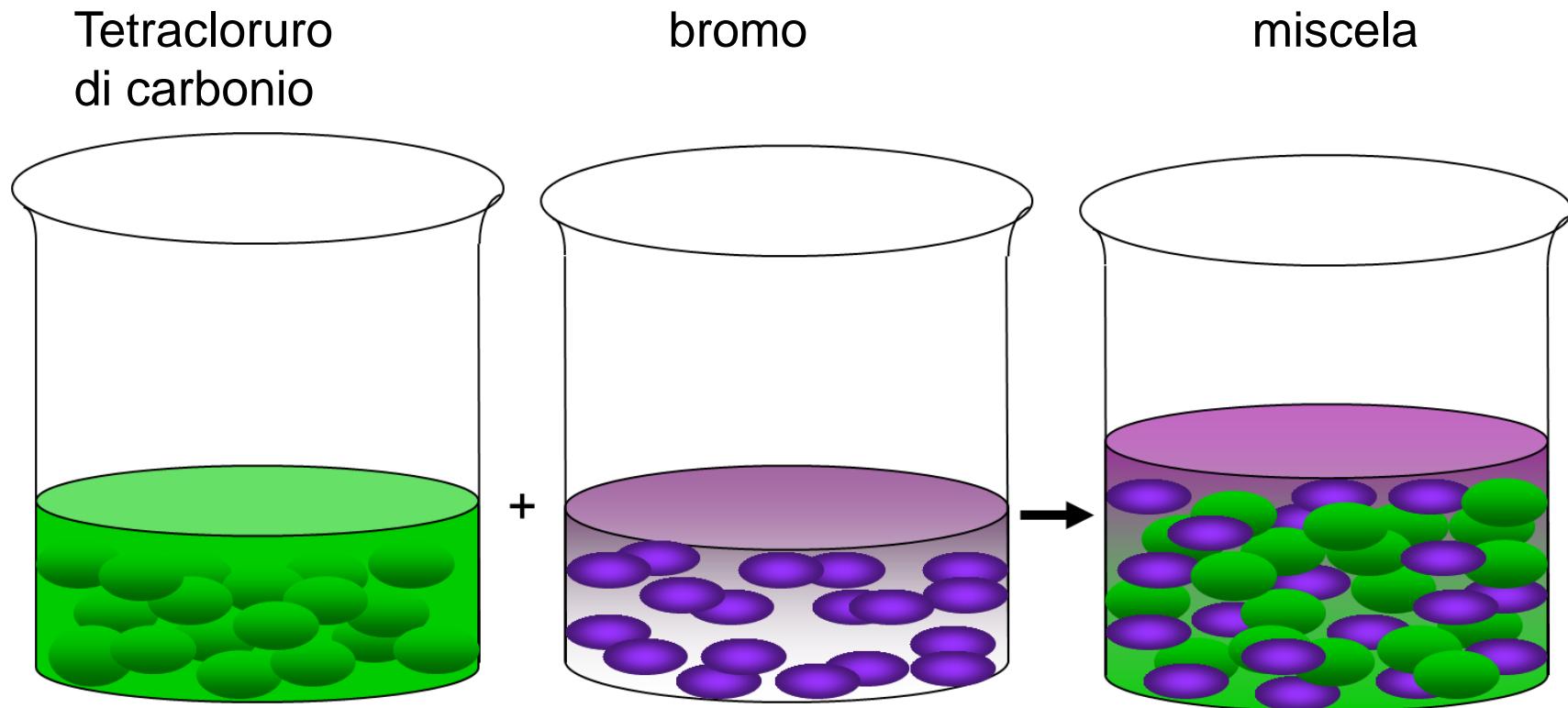
Due o più **liquidi polari** si miscelano tra di loro grazie all'instaurarsi di attrazioni dipolo-dipolo

Liquidi polari e apolari



Un liquido **apolare** non potrà miscelarsi con uno **polare**, perché le forze intermolecolari sono diverse

Liquidi apolari



Due o più liquidi **apolari** si miscelano tra loro perché tra essi si stabiliscono forze di Van der Waals

Solubilità in funzione della pressione

*La pressione ha poco effetto sulla solubilità di solidi e di liquidi
E' invece importante per la solubilità dei gas*

Solubilità dei gas

La solubilità di un gas in un liquido dipende dalla pressione parziale del gas secondo la **legge di Henry**

La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P , esercitata sulla soluzione

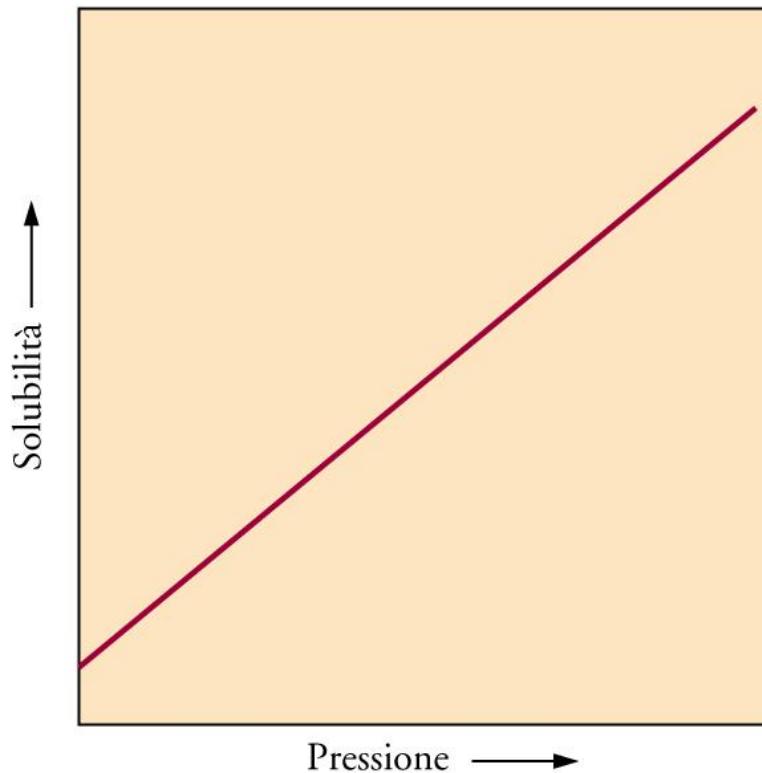
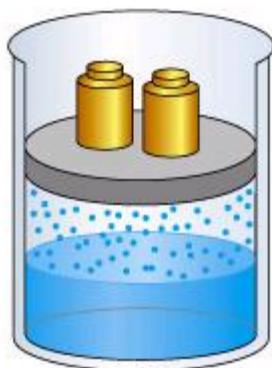
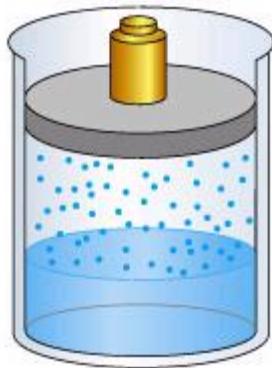
$$s = k_H P$$

La **solubilità s** è generalmente espressa in grammi di soluto per litro di soluzione e **k_H** è una costante

Legge di Henry

La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P , esercitata sulla soluzione:

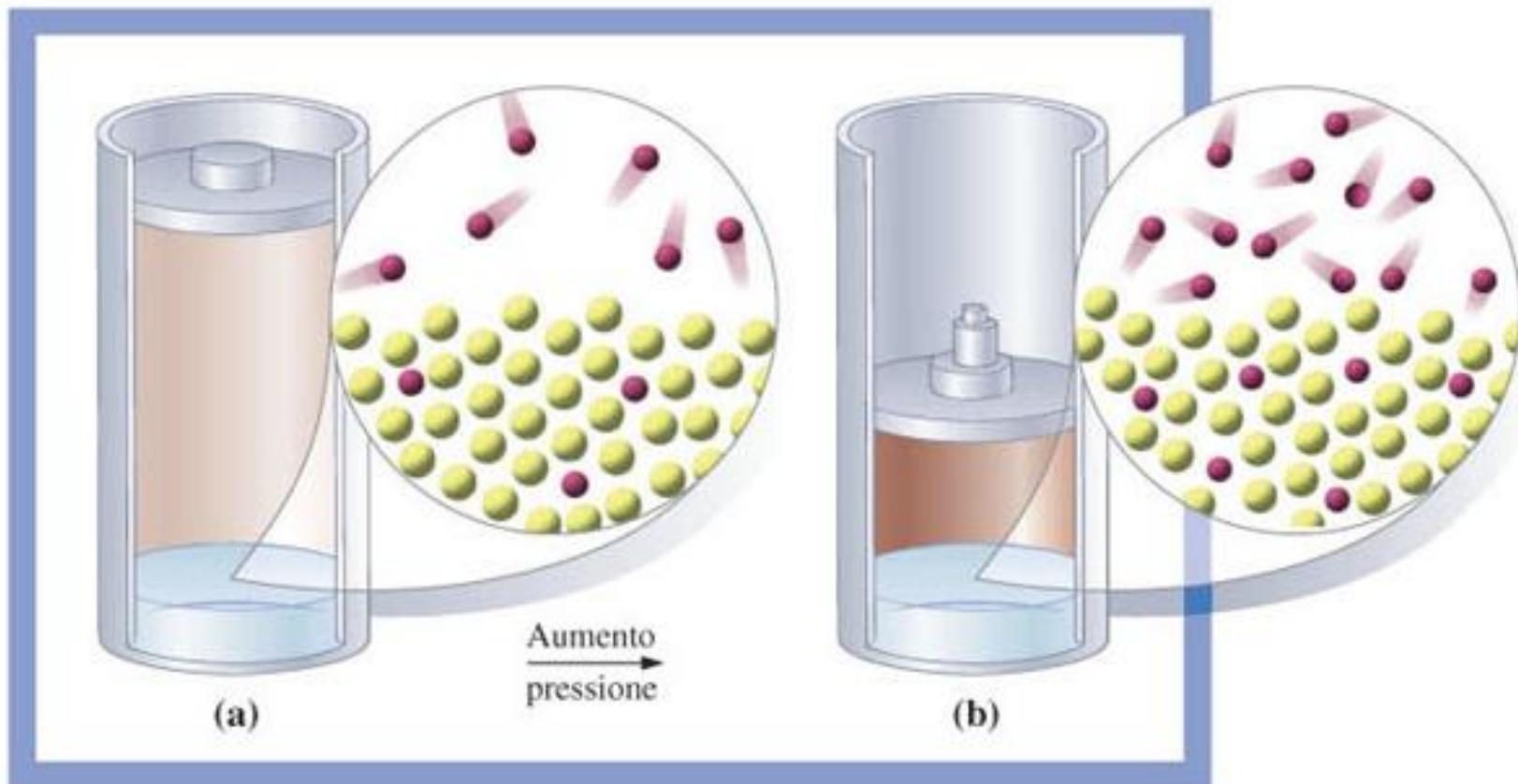
$$S = k_H P$$



*Grafico della solubilità
in funzione della
pressione parziale del
gas*

Interpretazione molecolare:

maggiore è la pressione parziale del gas e maggiore è il numero di molecole di gas che urtano la superficie e passano in soluzione



CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

La concentrazione di una soluzione è una misura della quantità di soluto presente in una data quantità di solvente (o di soluzione)

La quantità di soluto o di solvente possono essere espresse in numero di moli, massa o volume per cui vi sono diversi modi di esprimere la concentrazione di una soluzione:

- **Molarità**
- **Percentuale in massa (peso)**
- **Molalità**
- **Frazione molare**

Molarità

E' il numero di moli di soluto presenti in un litro di soluzione:

$$\text{Molarità} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{litri di soluzione}}$$

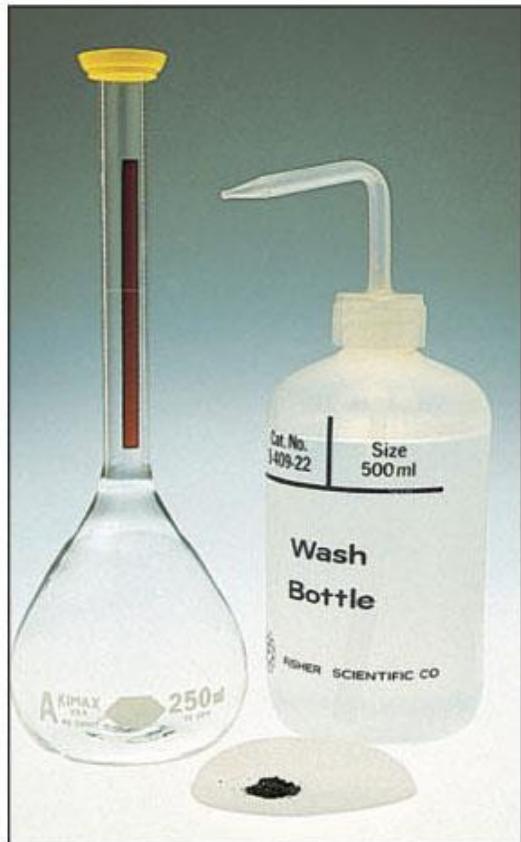
Le unità sono mol/litro ma sono generalmente indicate con **M**

Esempio:

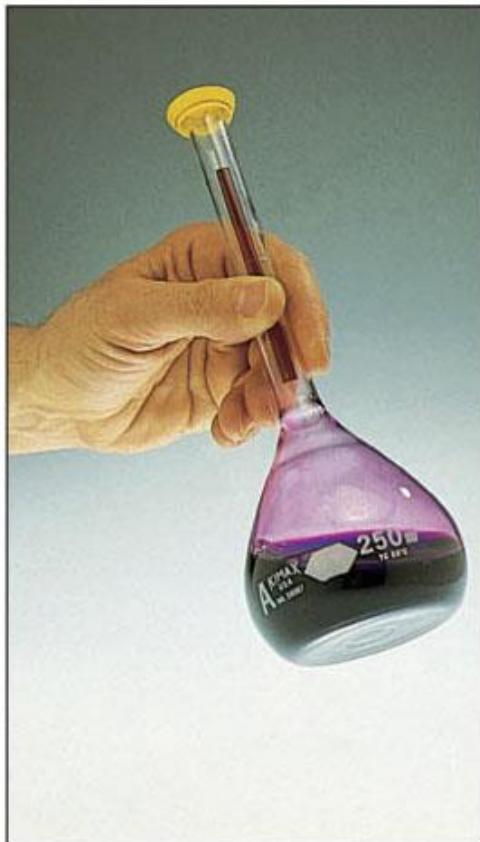
Una soluzione ottenuta sciogliendo 0,20 moli di NaCl in acqua **sino ad un volume di 2,0 l** ha molarità

$$\frac{0,20 \text{ moli}}{2,0 \text{ litri}} = 0,10 \text{ mol/l} = 0,10 \text{ M}$$

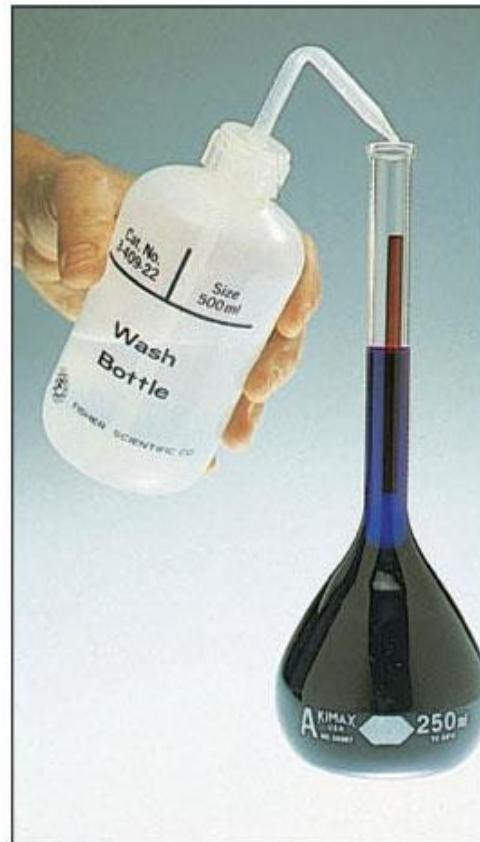
Preparazione in laboratorio di una soluzione 0,01M di di K_2MnO_4 0,0025 moli (0,395 g) in 250 ml di acqua



(a)



(b)



(c)

Percentuale in massa di soluto

E' definita come:

$$\% \text{ massa di soluto} = \frac{\text{massa di soluto}}{\text{massa della soluzione}} \times 100$$

Esempio:

Una soluzione è ottenuta **mescolando 3,5 g di NaCl e 96,5 g di acqua**. Si ha:

$$\% \text{ massa NaCl} = \frac{3,5 \text{ g}}{3,5 \text{ g} + 96,5 \text{ g}} \times 100 = 3,5 \%$$

La soluzione contiene 3,5 g di NaCl per 100 g di soluzione

Molalità

E' il numero di moli di soluto per chilo di solvente:

$$\text{molalità} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{Kg di solvente}}$$

Le unità sono mol/Kg ma sono generalmente indicate con **m**

Esempio:

Una soluzione ottenuta **sciogliendo** 0,20 moli di NaCl in 2000 g di acqua ha molalità:

$$\frac{0,20 \text{ moli}}{2,0 \text{ Kg}} = 0,10 \text{ mol/Kg} = 0,10 \text{ m}$$

Frazione molare

Per una soluzione fra due componenti A e B la frazione molare di A è definita:

$$x_A = \frac{\text{moli di A}}{\text{moli totali soluzione}} = \frac{\text{moli di A}}{\text{moli di A} + \text{moli di B}}$$

Esempio:

In una soluzione ottenuta sciogliendo 0,0315 moli di glucosio in 25,2 g di acqua la frazione molare del glucosio è:

$$n_{H_2O} = \frac{25,2 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} = 1,40 \text{ mol}_{H_2O} \quad x_{\text{glucosio}} = \frac{0,0315}{0,0315 + 1,40} = 0,022$$

$$x_{H_2O} = \frac{1,40}{0,0315 + 1,40} = 0,978$$

$$x_{H_2O} + x_{\text{glucosio}} = 1$$

Conversione fra unità di concentrazione

Conviene far riferimento ad una certa quantità di solvente o di soluzione, determinare le quantità di soluto e di solvente corrispondenti e riutilizzarle per il calcolo della nuova concentrazione.

Le quantità di riferimento per le concentrazioni da convertire sono:

Molalità

1 Kg di solvente

Molarità

1 litro di soluzione

Frazione molare

1 mole di soluzione

% massa

100 g di soluzione

Quando è implicata la molarità è necessario conoscere la densità della soluzione (mette in relazione massa e volume).

Molalità → Frazione molare

Una soluzione di glucosio è 0,120 m. Calcolare le frazioni molari di glucosio e acqua.

Tale soluzione contiene 0,120 moli di glucosio per 1 Kg di solvente (acqua). Si ha quindi:

$$\text{moli}_{\text{glucosio}} = 0,120 \text{ mol}$$

$$\text{moli}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,6 \text{ mol}$$

$$x_{\text{glucosio}} = \frac{0,120}{0,120 + 55,6} = 0,00215$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{55,6}{0,120 + 55,6} = 0,998$$

Molalità → % massa

Calcolare la % in massa di una soluzione di glucosio 0,120 m.

Tale soluzione contiene 0,120 moli di glucosio per 1 Kg di solvente (acqua). Si ha quindi:

$$\text{massa}_{\text{glucosio}} = 0,120 \text{ mol} \times 180,2 \text{ g/mol} = 21,6 \text{ g}$$

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}$$

$$\% \text{ massa}_{\text{glucosio}} = \frac{21,6}{1000 + 21,6} \times 100 = 2,11 \%$$

Frazione molare → Molalità

Calcolare la molalità di una soluzione acquosa di glucosio la cui frazione molare è 0,150

1 mole di tale soluzione contiene 0,150 moli di glucosio e $(1 - 0,150) = 0,850$ moli di acqua. Si ha quindi:

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,850 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 15,3 \text{ g}$$

$$\text{molalità}_{\text{glucosio}} = \frac{0,150 \text{ mol}}{15,3 \times 10^{-3} \text{ Kg}} = 9,8 \text{ m}$$

Frazione molare \longrightarrow % massa

Calcolare la % in massa di una soluzione acquosa di glucosio la cui frazione molare è 0,150.

1 mole di tale soluzione contiene 0,150 moli di glucosio e $(1 - 0,150) = 0,850$ moli di acqua. Si ha quindi:

$$\text{massa}_{\text{glucosio}} = 0,150 \text{ mol} \times 180,2 \text{ g/mol} = 27,0 \text{ g}$$

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,850 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 15,3 \text{ g}$$

$$\% \text{ massa}_{\text{glucosio}} = \frac{27,0 \text{ g}}{27,0 \text{ g} + 15,3 \text{ g}} \times 100 = 63,8 \%$$

Molalità → Molarità

Calcolare la molarità di una soluzione 0,273 m di KCl in acqua, avente densità $1,011 \times 10^3$ g/l

Per 1 Kg di solvente vi sono 0,273 moli di KCl e quindi:

$$\text{massa}_{\text{KCl}} = 0,273 \text{ mol} \times 74,6 \text{ g/mol} = 20,4 \text{ g}$$

La massa totale di soluzione è:

$$\text{massa}_{\text{tot}} = \text{massa}_{\text{KCl}} + \text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g} + 20,4 \text{ g} = 1020 \text{ g} = 1,020 \times 10^3 \text{ g}$$

Nell'espressione per il calcolo della molarità c'è però il volume in litri della soluzione, calcolabile tramite la densità:

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

$$\text{volume} = \frac{\text{massa}}{d} = \frac{1,02 \times 10^3 \text{ g}}{1,011 \times 10^3 \text{ g/l}} = 1,009 \text{ l}$$

$$\text{molarità} = \frac{0,273 \text{ mol}}{1,009 \text{ l}} = 0,271 \text{ M}$$

Si noti che per soluzioni diluite molarità \cong molalità

Molarità → Molalità

Calcolare la molalità di una soluzione 0,907 M di Pb(NO3)2 in acqua, avente densità 1,252 g/ml.

Per 1 litro di soluzione vi sono 0,907 moli di Pb(NO3)2. La massa di un litro di soluzione è:

$$\text{massa}_{\text{soluzione}} = \text{volume} \times d = 1,000 \times 10^3 \text{ ml} \times 1,252 \text{ g/ml} = 1252 \text{ g}$$

La massa di Pb(NO3)2 è:

$$\text{massa}_{\text{Pb(NO3)2}} = 0,907 \text{ mol} \times 331,2 \text{ g/mol} = 300 \text{ g}$$

La massa di acqua è:

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1252 \text{ g} - 300 \text{ g} = 952 \text{ g}$$

La molalità è quindi:

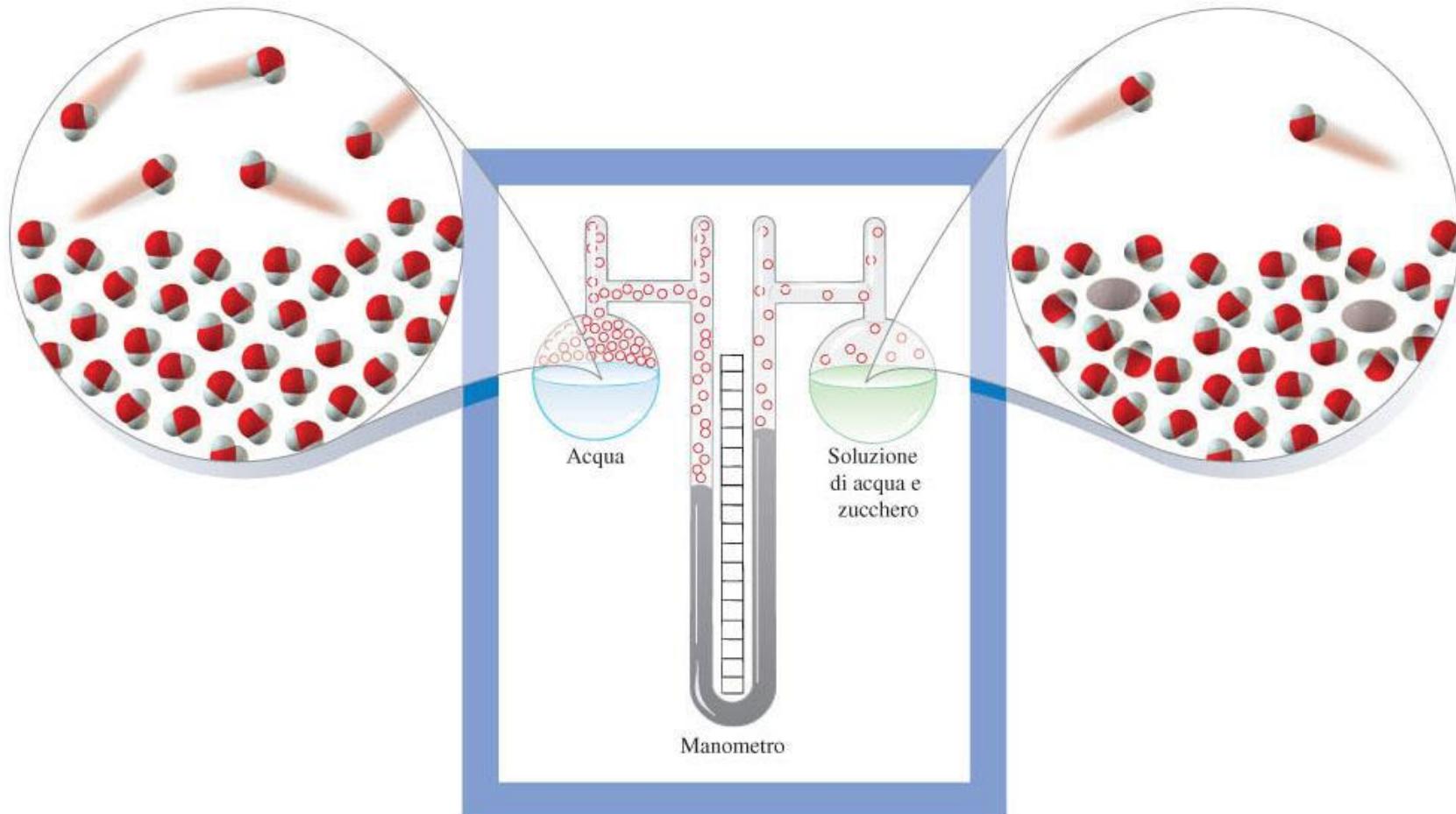
$$\text{molalità} = \frac{0,907 \text{ mol}}{0,952 \text{ Kg}} = 0,953 \text{ m}$$

Proprietà colligative

Le proprietà colligative delle soluzioni sono proprietà che dipendono dalla **concentrazione delle molecole di soluto** o degli ioni in soluzione, ma non dalla loro natura

- Abbassamento della tensione di vapore
- Innalzamento ebullioscopico
- Abbassamento crioscopico
- Pressione osmotica

Abbassamento della tensione di vapore



Abbassamento della tensione di vapore

Consideriamo la soluzione di un solvente volatile A e un soluto non elettrolita B (volatile o non volatile)

La legge di Raoult stabilisce che: la tensione di vapore parziale del solvente, P_A , esercitata sulla soluzione è uguale alla tensione di vapore del solvente puro, P_A° , moltiplicata per la frazione molare del solvente, x_A

$$P_A = x_A P_A^\circ$$

Se il soluto è non volatile P_A è la pressione di vapore totale della soluzione

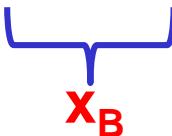
Poiché x_A è minore di 1 si ha un abbassamento della tensione di vapore rispetto al solvente puro

Abbassamento della tensione di vapore

Questo abbassamento sarà dato da:

$$\Delta P = P_A^\circ - P_A$$

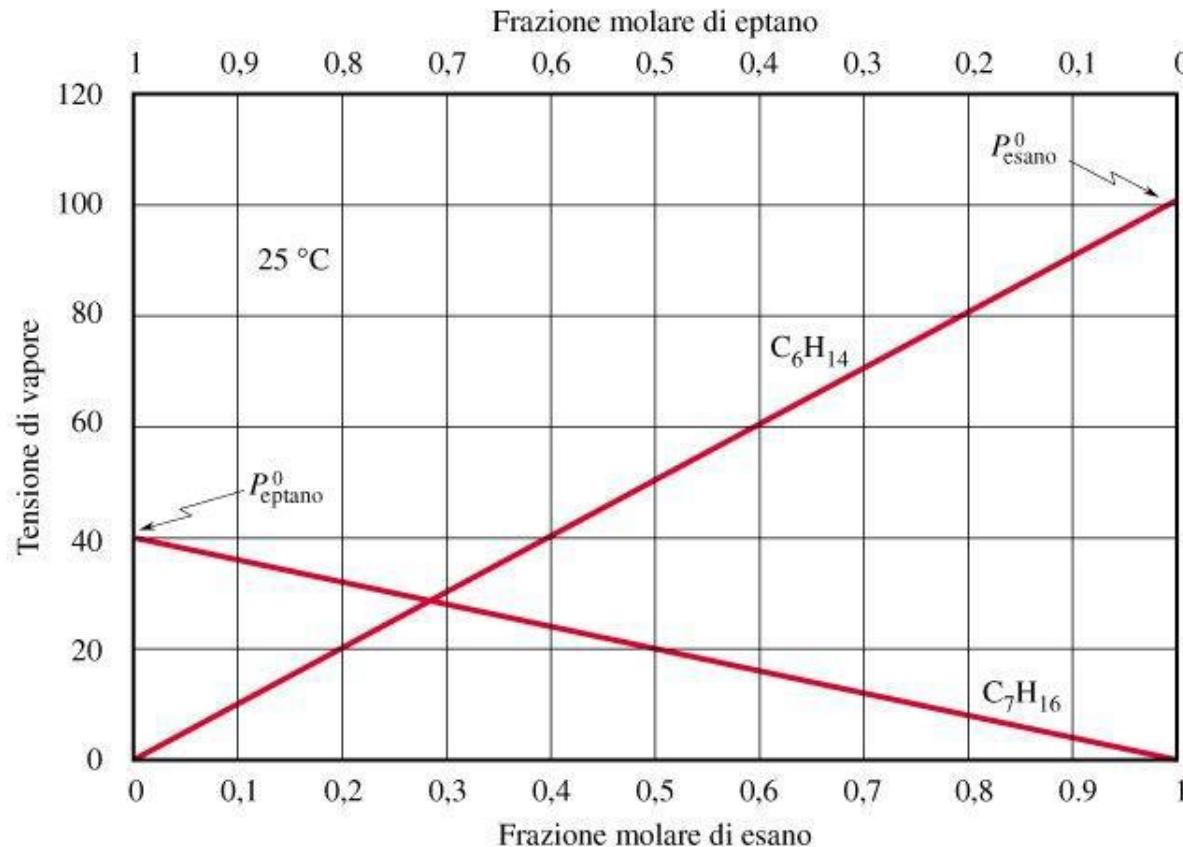
In base alla legge di Raoult

$$\Delta P = P_A^\circ - P_A^\circ x_A = P_A^\circ (1 - x_A) = P_A^\circ x_B$$


L'abbassamento della tensione di vapore dipende dalla concentrazione del soluto x_B ma non dalla sua natura ed è quindi una proprietà colligativa

Legge di Raoult in soluzioni ideali

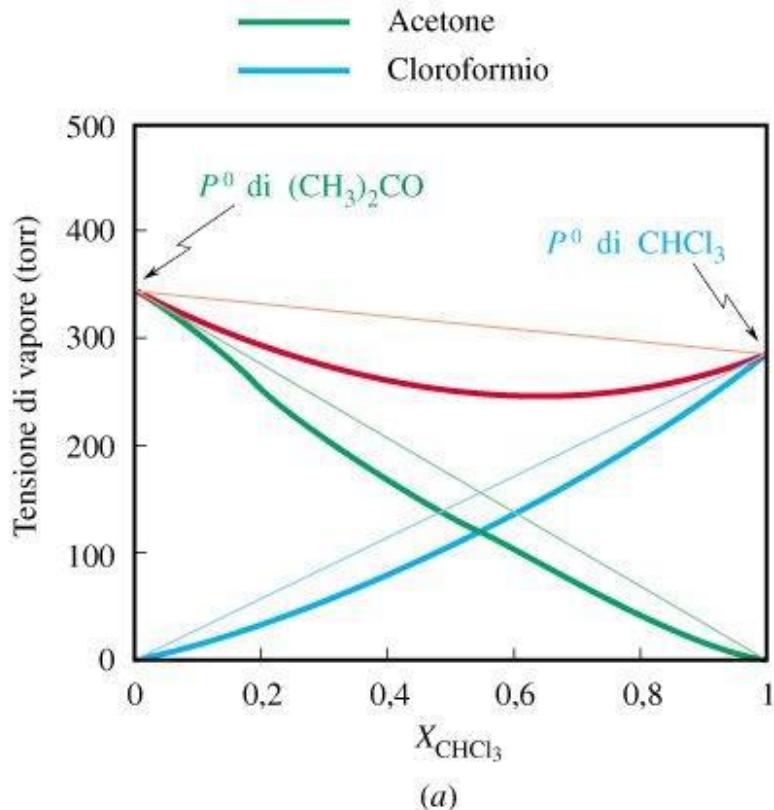
La legge di Raoult vale in genere per soluzioni diluite. Quando essa vale per qualsiasi frazione molare la soluzione è detta **ideale** (ciò accade quando A e B sono simili, es. eptano ed esano)



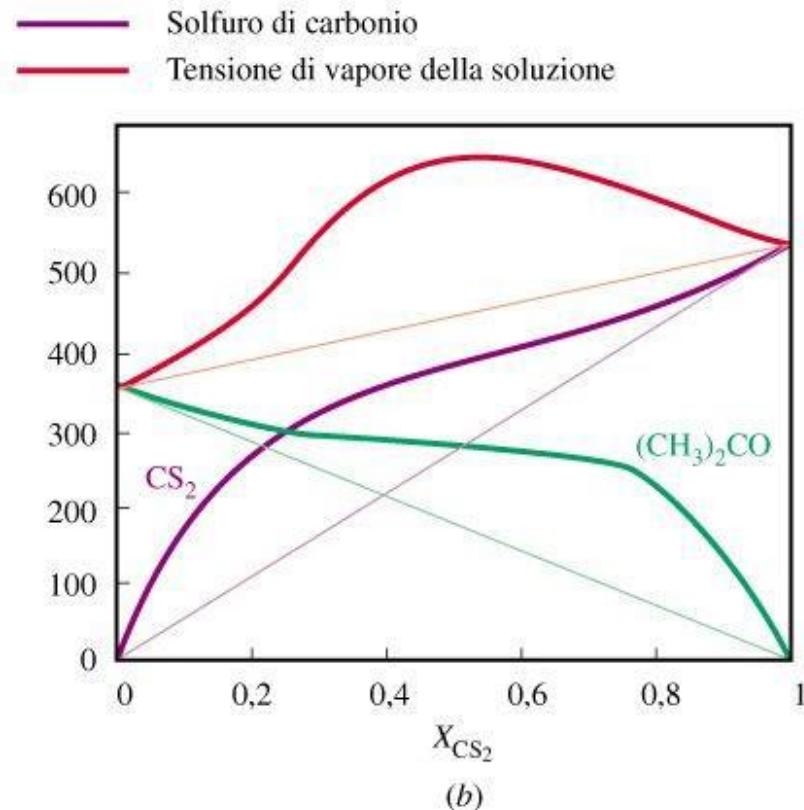
Una soluzione ideale si ha quando sia A che B seguono la legge di Raoult per ogni valore della frazione molare (oppure quando si mescolano senza sviluppo o assorbimento di calore)

Legge di Raoult in soluzioni non ideali

Se tra solvente e soluto non c'è la stessa affinità (interazioni A-A = B-B = A-B), allora si hanno deviazioni dalla legge di Raoult



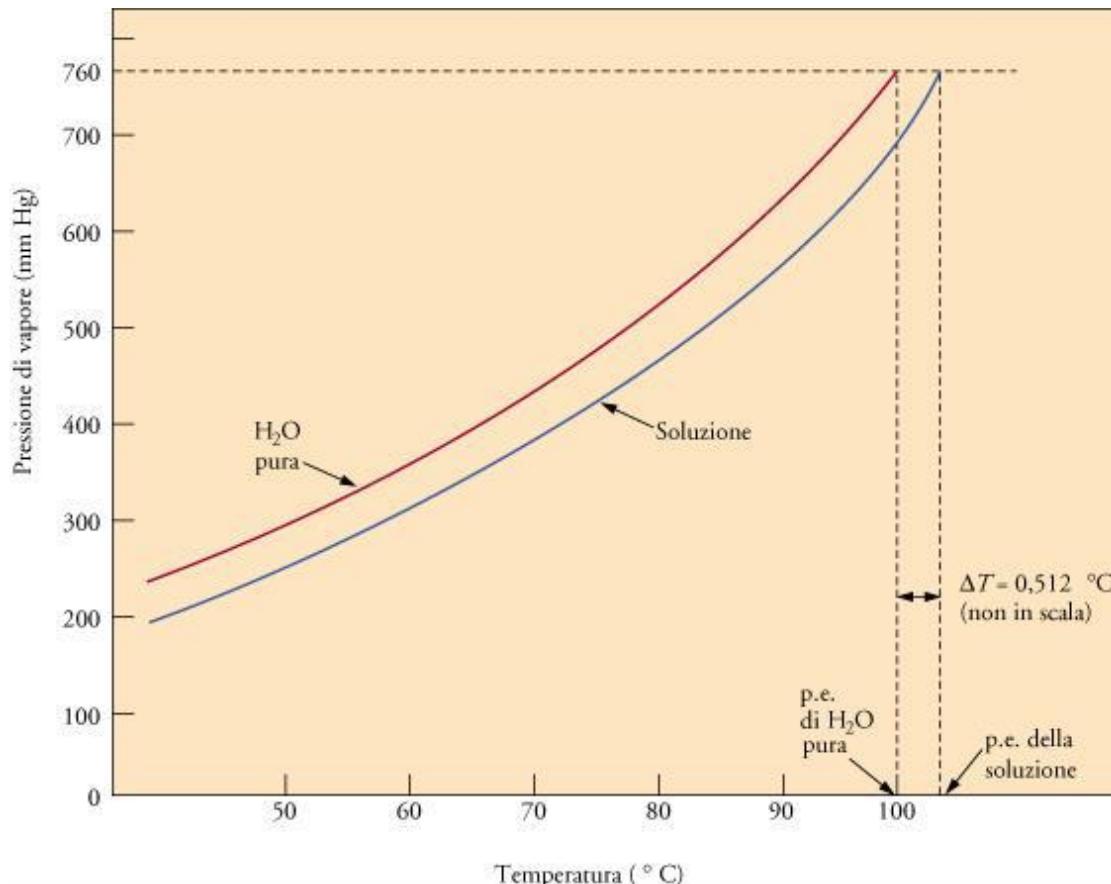
deviazione negativa
interazioni A-B > A-A e B-B



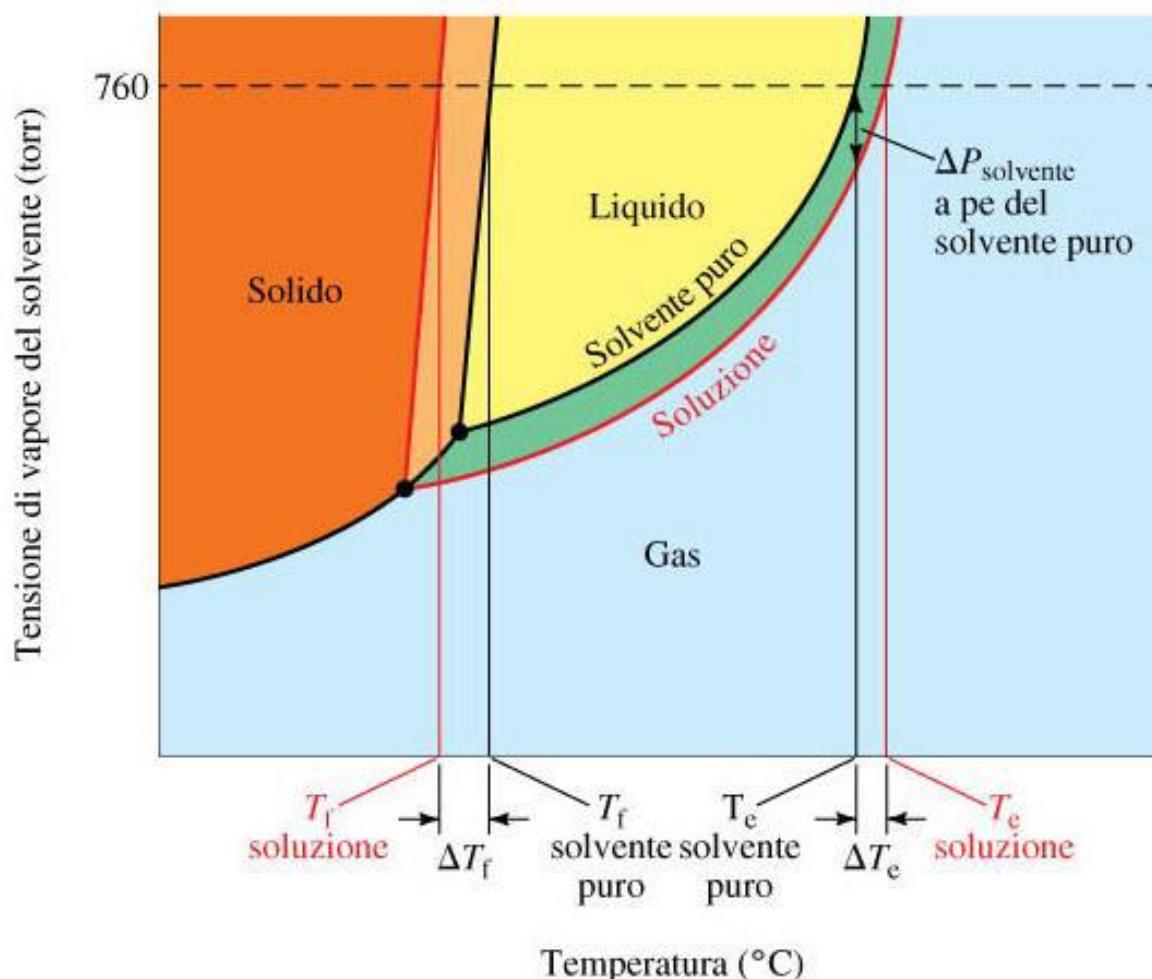
deviazione positiva
interazioni A-B < A-A e B-B

Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

Un grafico della tensione di vapore in funzione di T mostra che occorre una temperatura maggiore affinchè la tensione di vapore raggiunga una atmosfera e si abbia ebollizione



Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico e diagramma di fase



Un diagramma di fase completo mostra che per una soluzione si ha un innalzamento del punto di ebollizione e un abbassamento del punto di fusione rispetto al solvente.

Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

Per soluzioni diluite si può dimostrare che

$$\Delta T_b = T_b(\text{soluzione}) - T_b(\text{solvente}) = K_b m$$

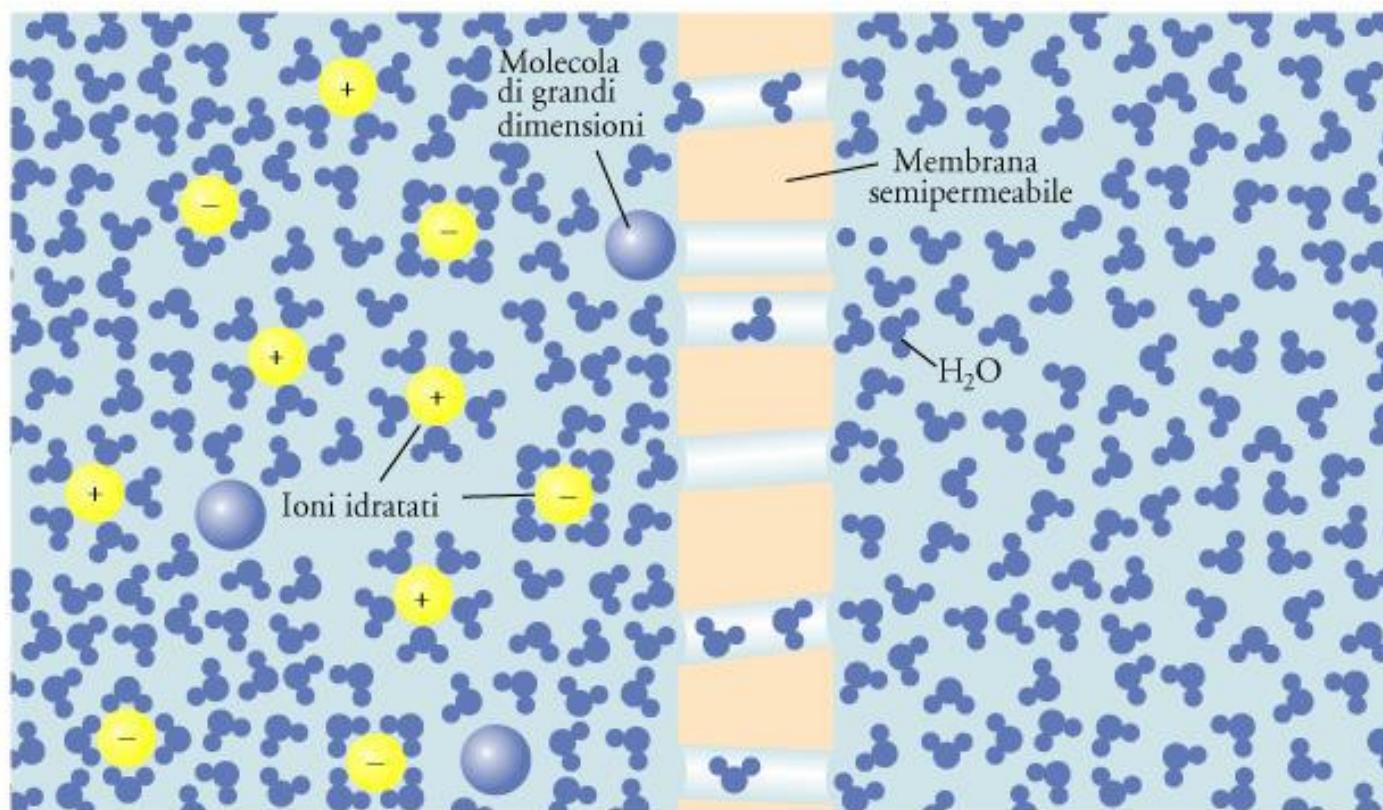
$$\Delta T_f = T_f(\text{solvente}) - T_f(\text{soluzione}) = K_f m$$

K_b , nota come costante ebullioscopica, e K_f , nota come costante crioscopica, sono costanti caratteristiche solo del solvente

Esse hanno unità °C/m

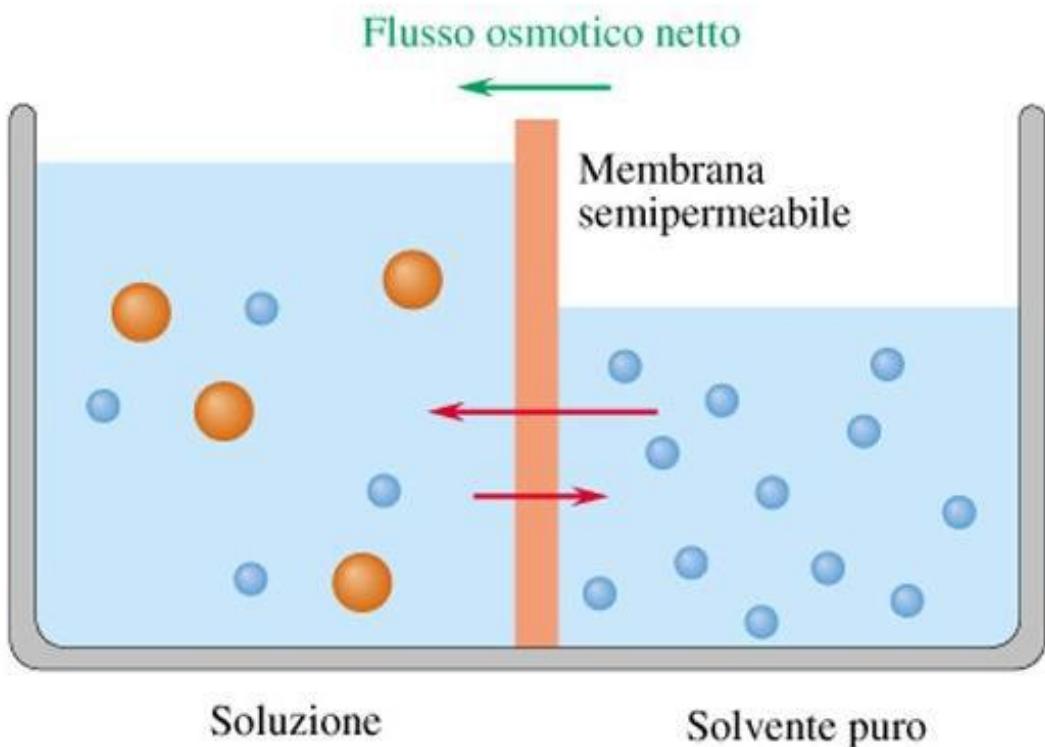
Osmosi

Anche il fenomeno dell'osmosi (pressione osmotica) è associato all'abbassamento della tensione di vapore. Esso riveste una grande importanza in relazione a sistemi biologici. Coinvolge membrane semipermeabili, cioè strati sottili e con fori abbastanza larghi da far passare le molecole di solvente, ma non di soluto, specie di elevato peso molecolare



Osmosi: flusso di molecole di solvente dal solvente puro alla soluzione (in generale dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata)

Pressione osmotica: pressione che occorre esercitare sulla soluzione, per bloccare il flusso osmotico



la velocità di passaggio da solvente puro a soluzione è maggiore di quella relativa al passaggio inverso



Il contenitore ha un livello più basso in corrispondenza del solvente puro

La **pressione osmotica** è una proprietà colligativa ed è proporzionale alla concentrazione molare del soluto **M**:

$$\pi = M R T$$

In cui R è la costante dei gas e T è la temperatura assoluta. Si noti l'analogia tra questa equazione e quella per i gas reali, più evidente se si tiene conto che $M=n/V$ e quindi:

$$PV=nRT \quad P=(n/V) RT \quad P=MRT$$

Esempio: Calcolare la pressione osmotica di una soluzione 0,02 M di glucosio a 25°C

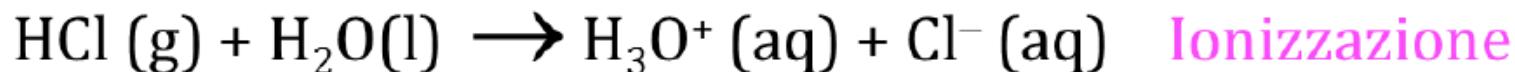
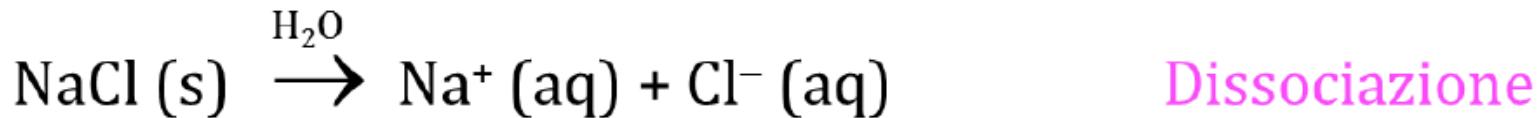
$$\begin{aligned} \pi &= MRT = 0,02 \text{ mol/l} * 0,0821 \text{ l*atm/(K mol)} * 298 \text{ K} = \\ &= 0,5 \text{ atm} \end{aligned}$$

Soluzioni di Elettroliti

Un **elettrolita** è una sostanza che si scioglie in acqua producendo ioni e formando una soluzione che conduce l'elettricità

Un **non-elettrolita** è una sostanza che si scioglie in acqua senza produrre ioni e forma una soluzione che non conduce l'elettricità

Un elettrolita può essere un composto ionico o molecolare



Un non-elettrolita è un composto molecolare che non ionizza

Un elettrolita può essere **debole** o **forte**

Un elettrolita forte è presente in soluzione completamente sotto forma di ioni



Proprietà colligative di soluzioni di elettroliti

Per spiegare le proprietà colligative di soluzioni di elettroliti si deve tener conto della **concentrazione totale di tutti gli ioni** piuttosto che della concentrazione dell'elettrolita

Ad esempio l'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione di NaCl 0,1 m è (circa) il doppio di quello di una soluzione di glucosio 0,1 m

Ciò perché ogni unità formula NaCl si dissocia in ioni Na^+ e Cl^- , cioè in due particelle che contribuiscono entrambe a tale proprietà colligativa

In generale per le principali proprietà colligative si può scrivere:

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi = i M R T$$

in cui i è il numero di ioni provenienti da ogni unità formula



Questo è rigorosamente vero solo per soluzioni molto diluite