

# 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 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)

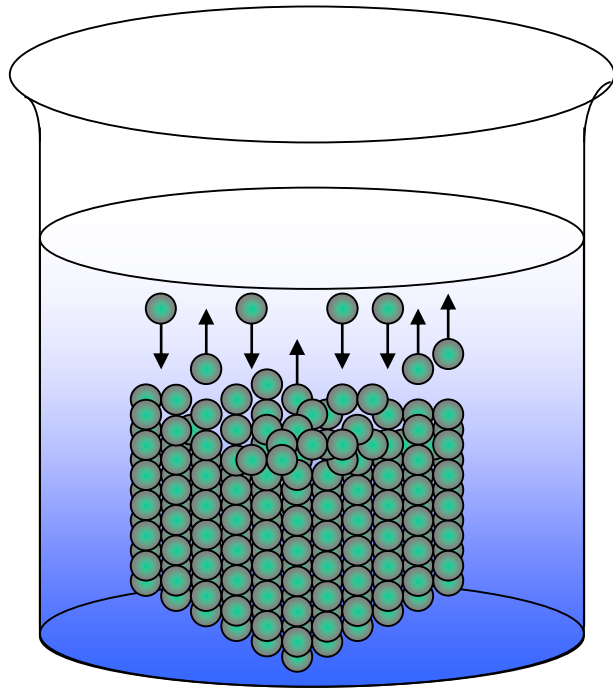
# La solubilità

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 disciolta 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



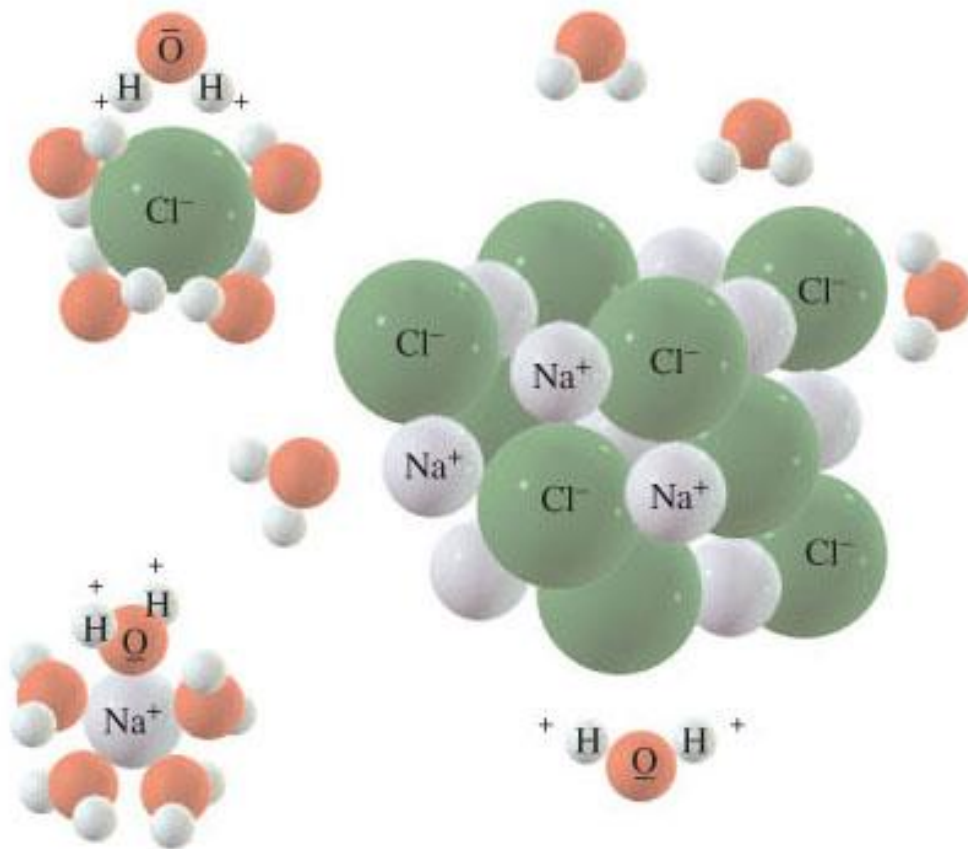
I soluti ionici sono solubili in solventi covalenti polari

I soluti covalenti polari sono solubili in solventi covalenti polari

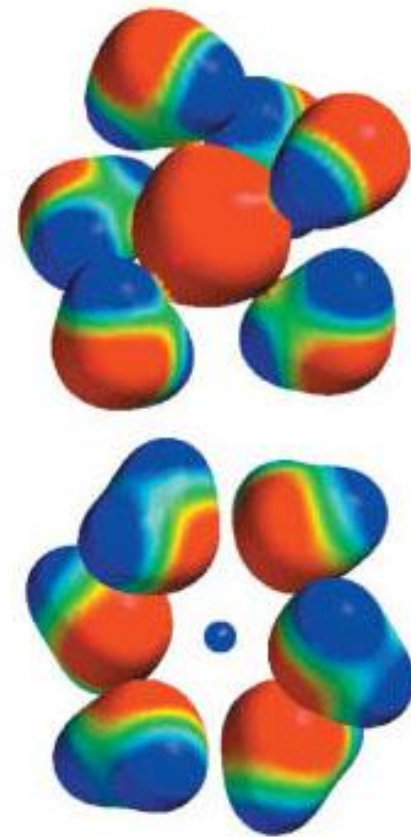
I soluti covalenti non polari (o leggermente polari) sono solubili in solventi covalenti non polari (o leggermente polari)

## Solido ionico in solvente covalente polare

Le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  si comportano come dipoli e si orientano verso i cristalli di  $\text{NaCl}$ , 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:

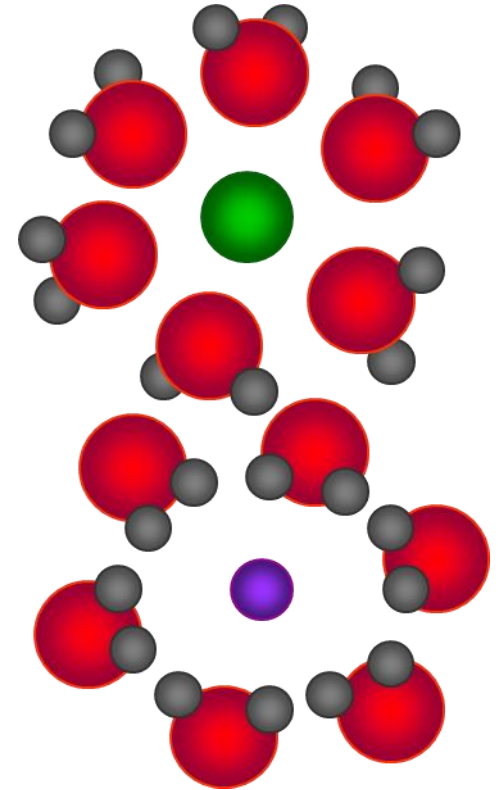
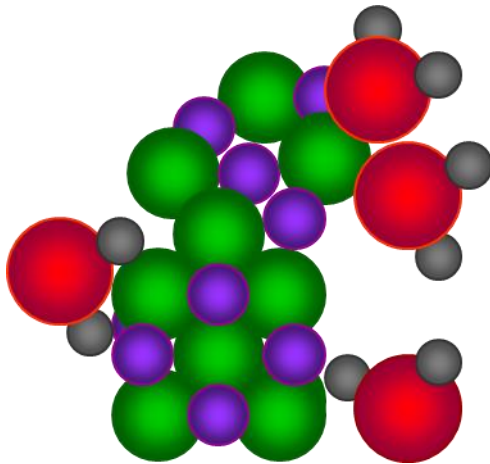
La dissoluzione dell'idrossido di sodio in acqua è un processo esotermico, quella dell'idrossido di ammonio è endotermico

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

# Effetti termici nella dissoluzione di un composto ionico

1) Disgregazione del cristallo

(assorbimento di energia – processo endotermico)

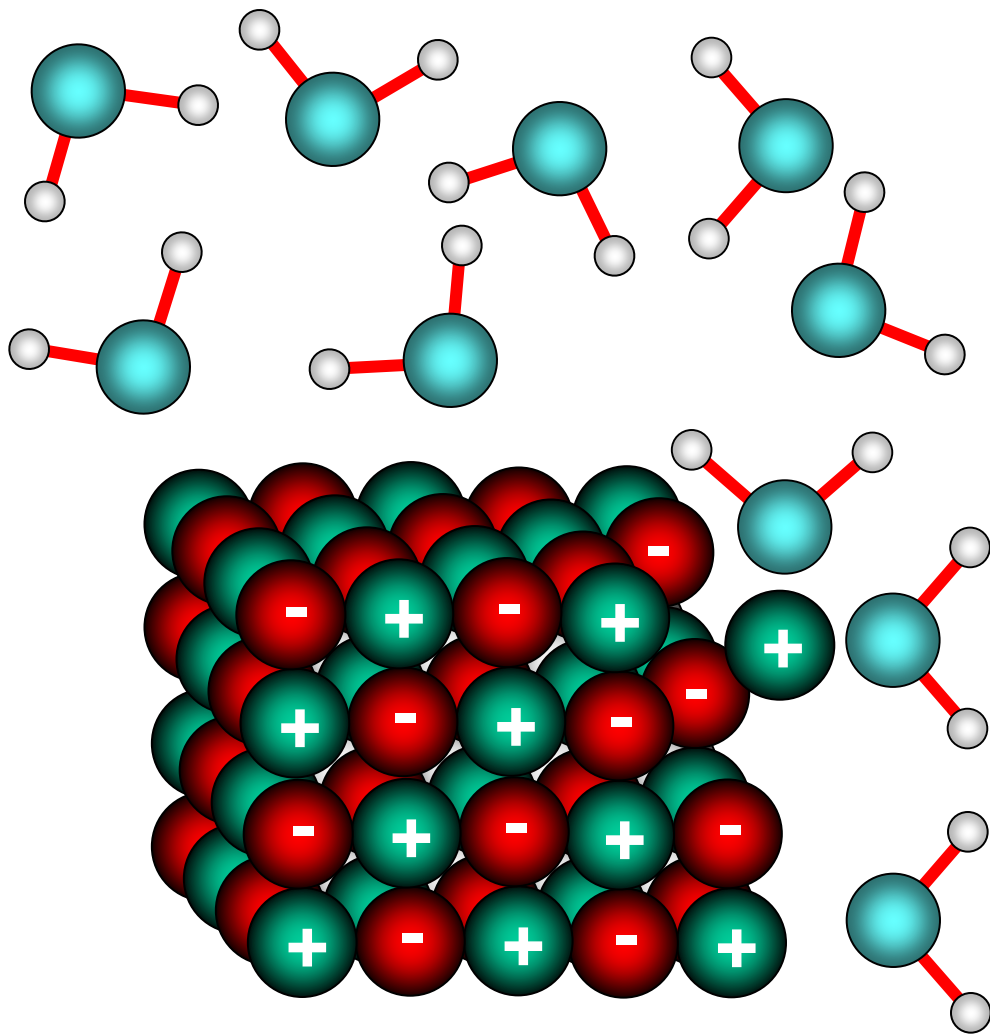


2) Idratazione

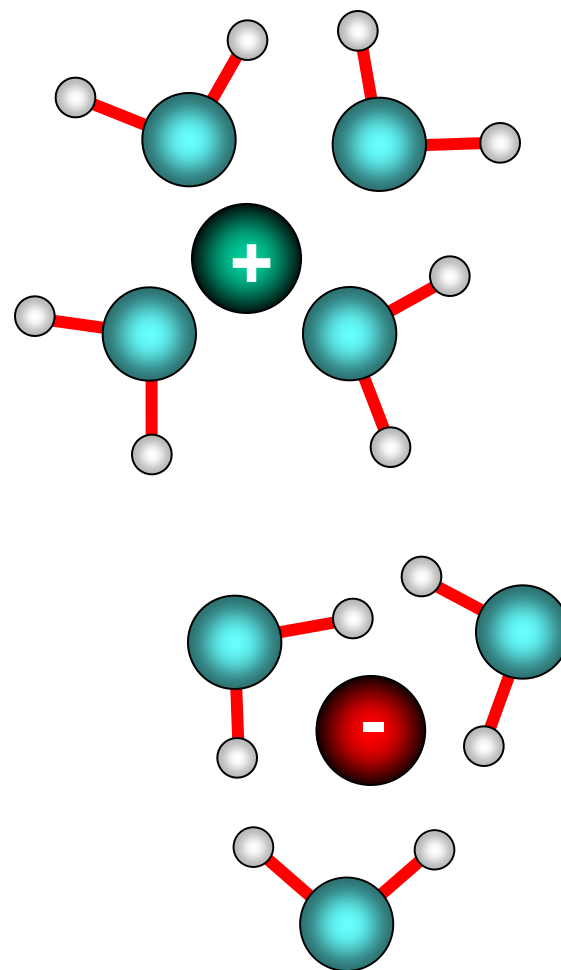
(liberazione di energia – processo esotermico)



## 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  $\text{NH}_4^+$
- nitrati perclorati e acetati

Sono per lo più solubili sali di:

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

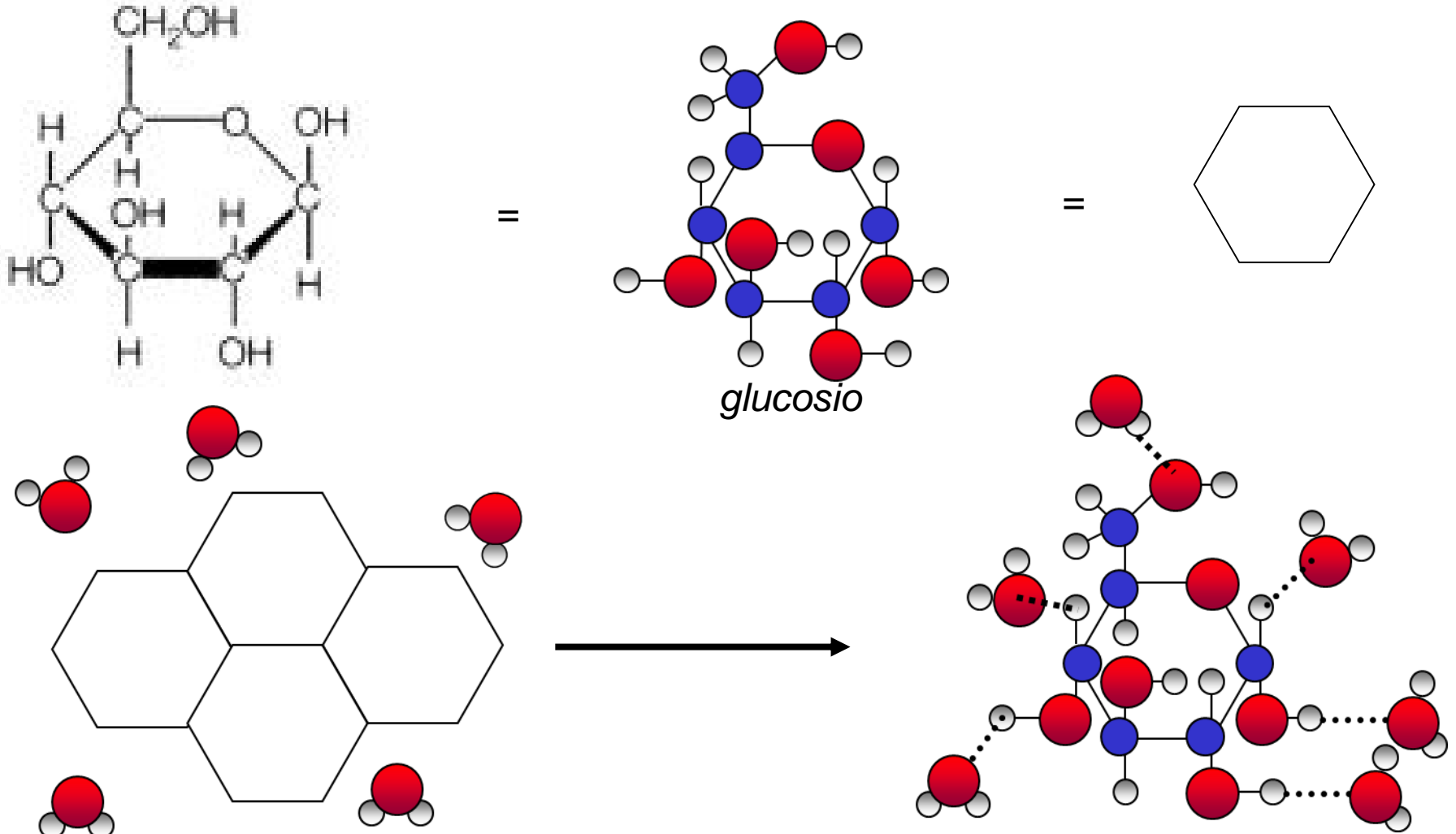
Sono per lo più insolubili sali di:

- solfuri e idrossidi tranne che dei gruppi I-II e  $\text{NH}_4^+$
- carbonati e fosfati tranne che del gruppo I e  $\text{NH}_4^+$

# Solubilità di un solido covalente polare in un solvente polare

Il glucosio forma con l'acqua legami ad idrogeno

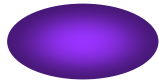
Da un cristallo si separano molecole idratate



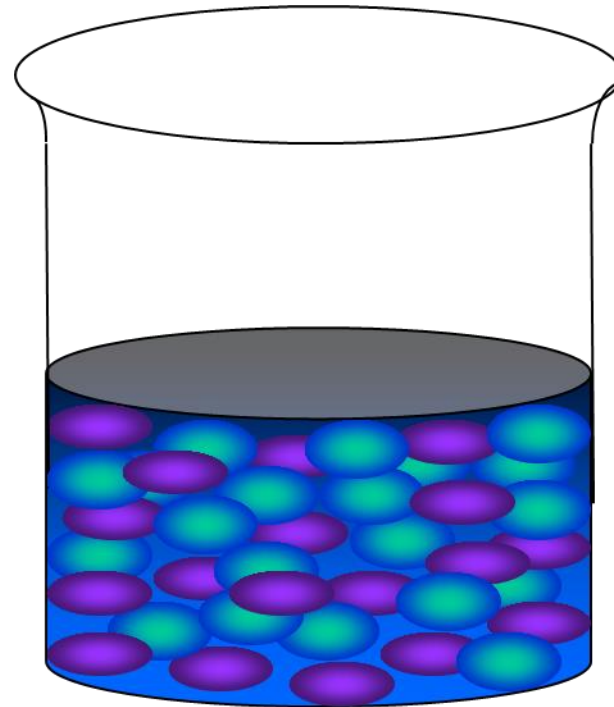
## Soluto apolare in solvente apolare



naftalene



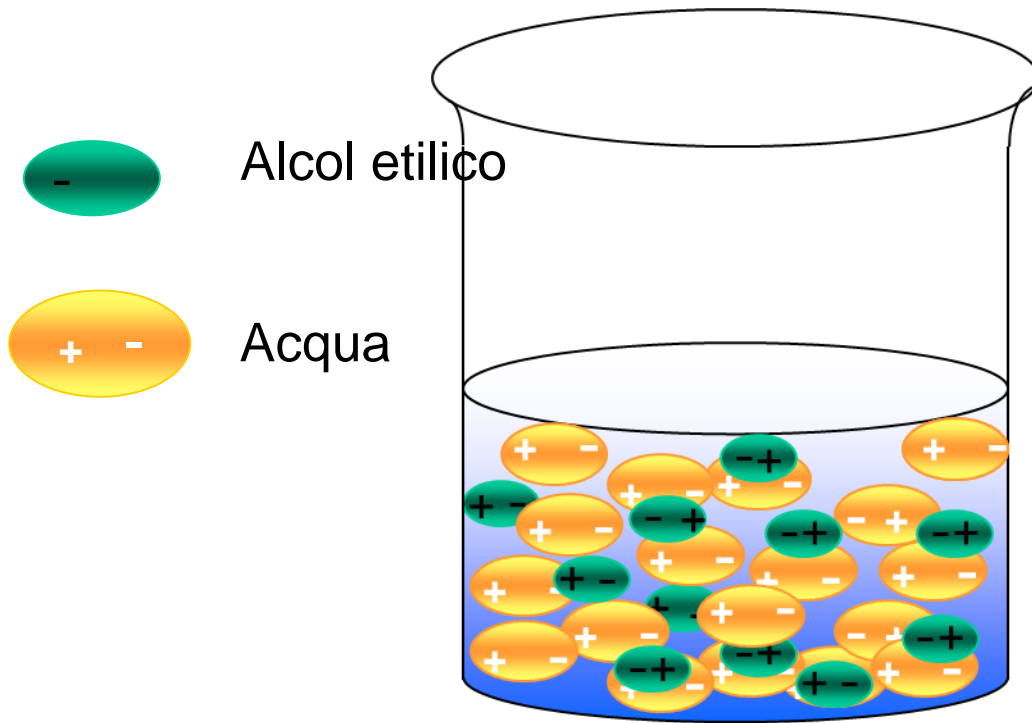
trielina



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



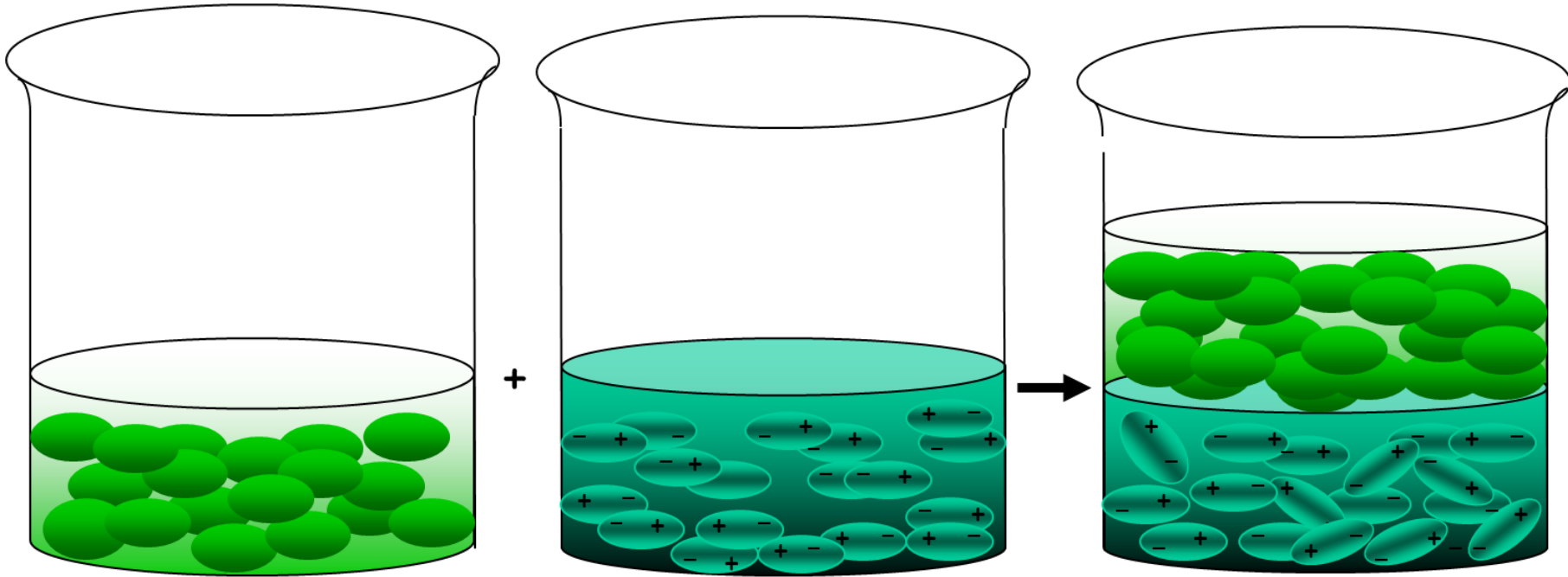
Due o più **liquidi polari** si miscelano tra di loro grazie all'instaurarsi di attrazioni dipolo-dipolo

## Liquidi polari e apolari

*olio*

*acqua*

*miscela*



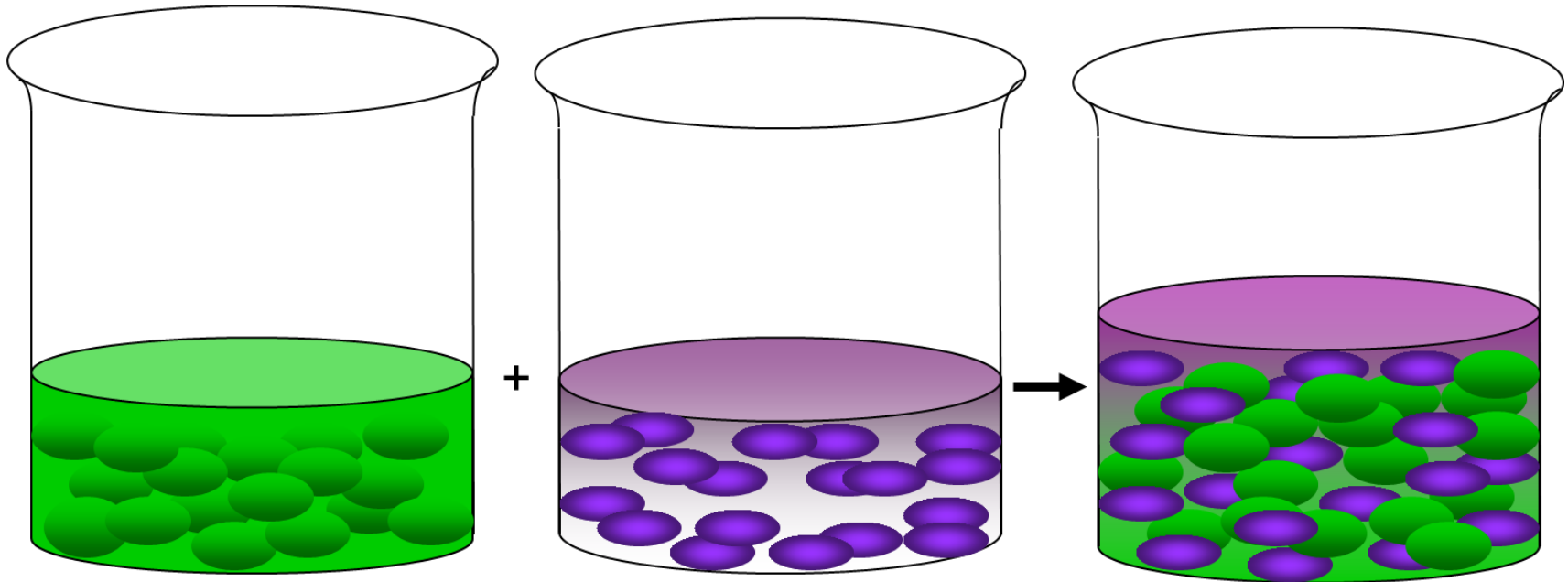
Un liquido **apolare** non potrà miscelarsi con uno **polare**, perché le forze intermolecolari sono diverse

## Liquidi apolari

Tetracloruro  
di carbonio

bromo

miscela



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*

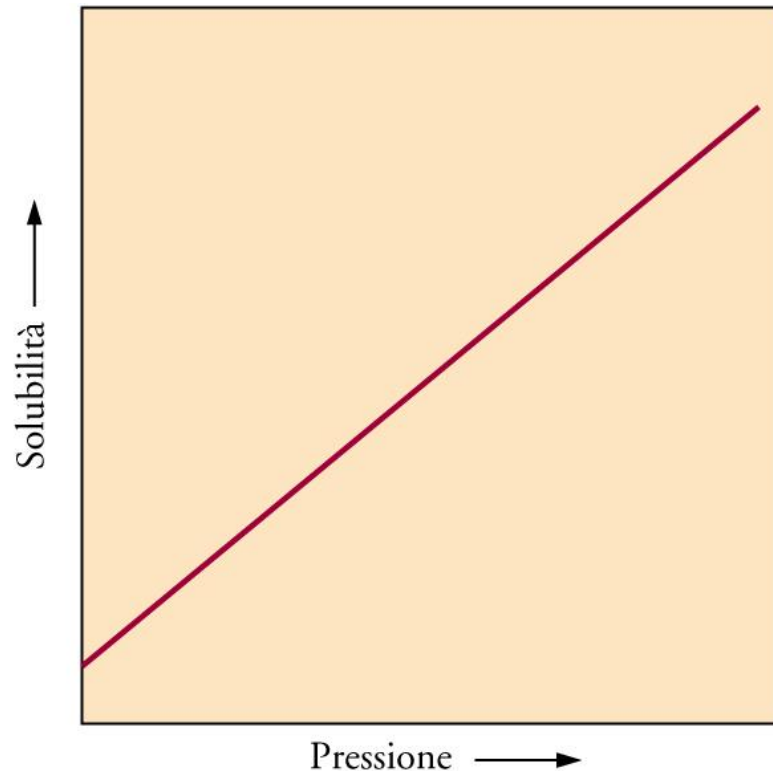
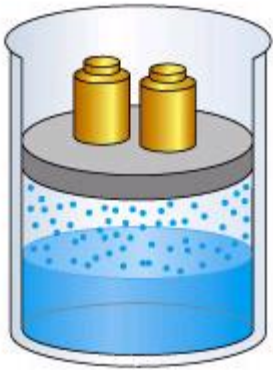
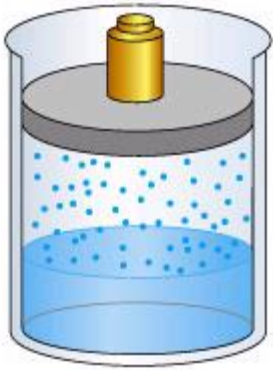
$$s = k_H P$$

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:

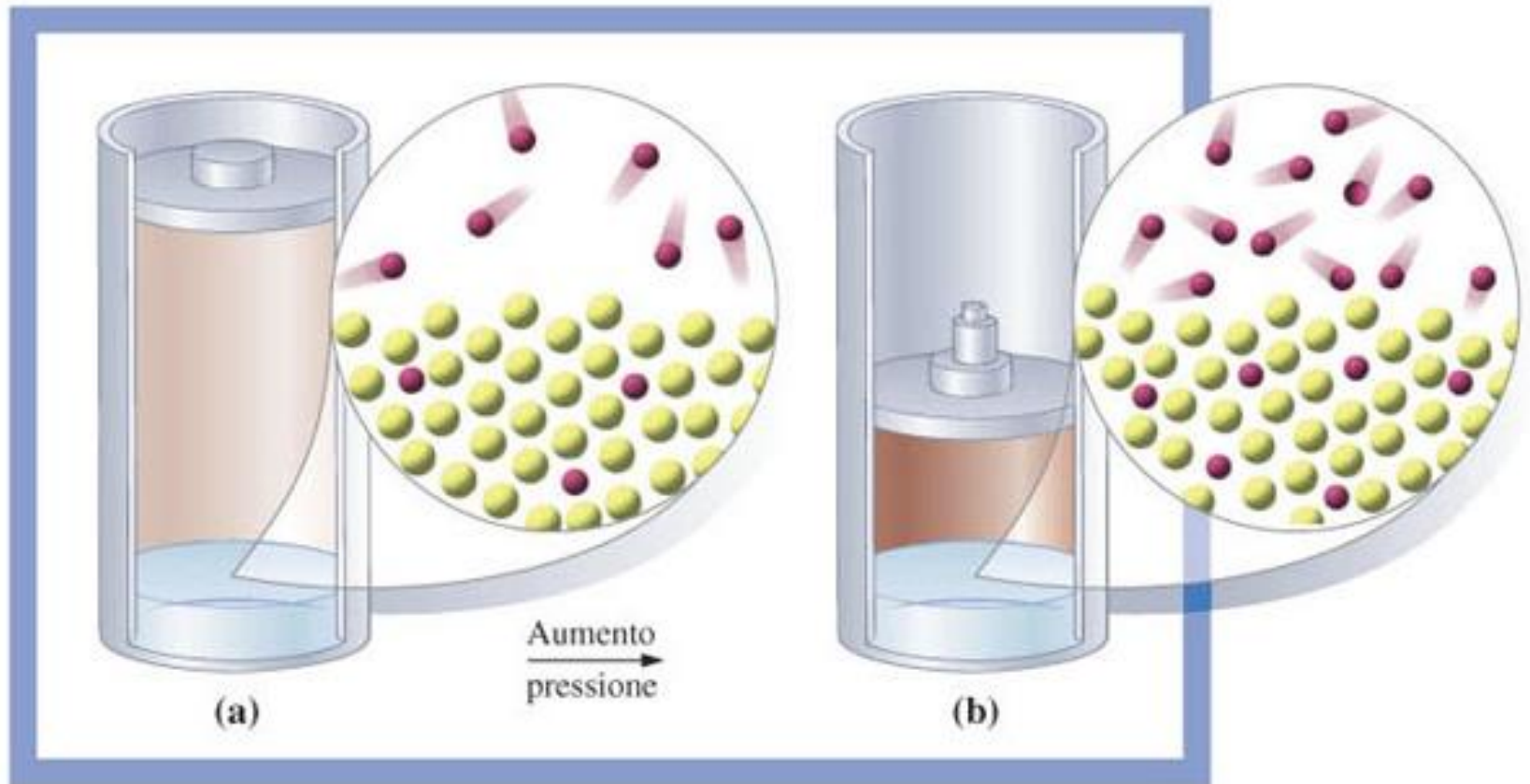
$$s = k_H P$$



*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:

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

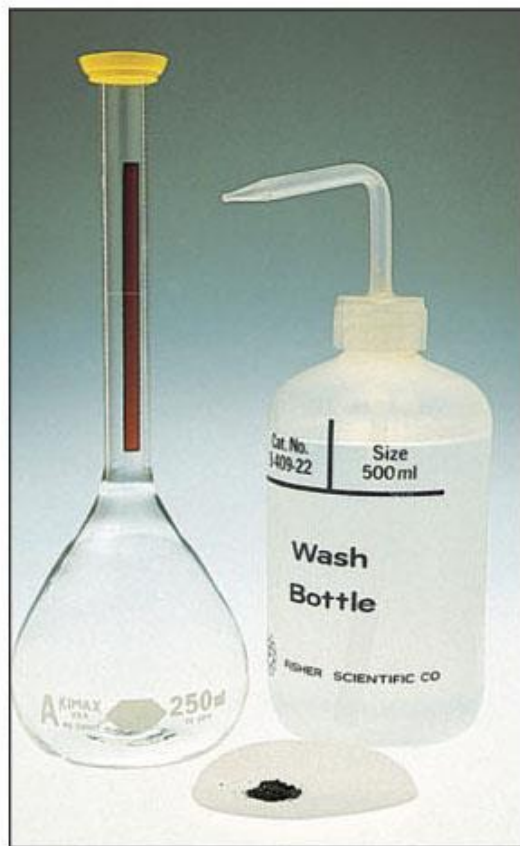
Le unità sono mol/litro ma sono generalmente indicate con **M**

Esempio:

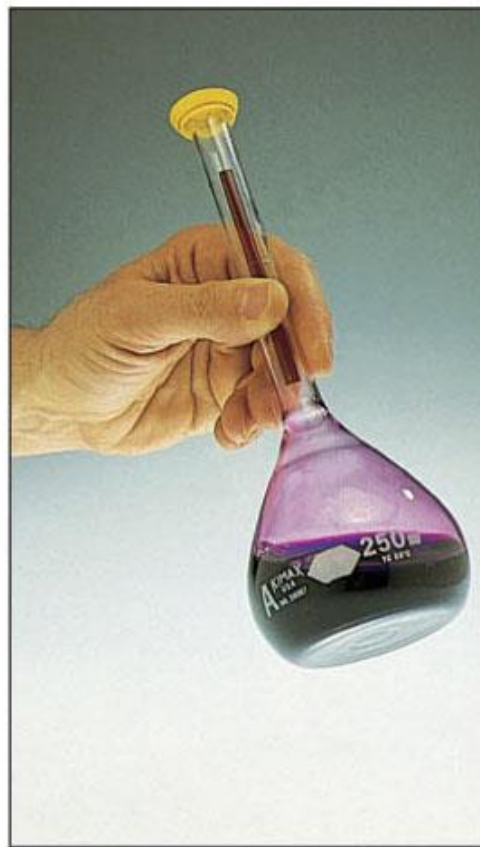
Una soluzione ottenuta sciogliendo 0,20 moli di NaCl in acqua sino ad un volume di 2,0 l ha molarità

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

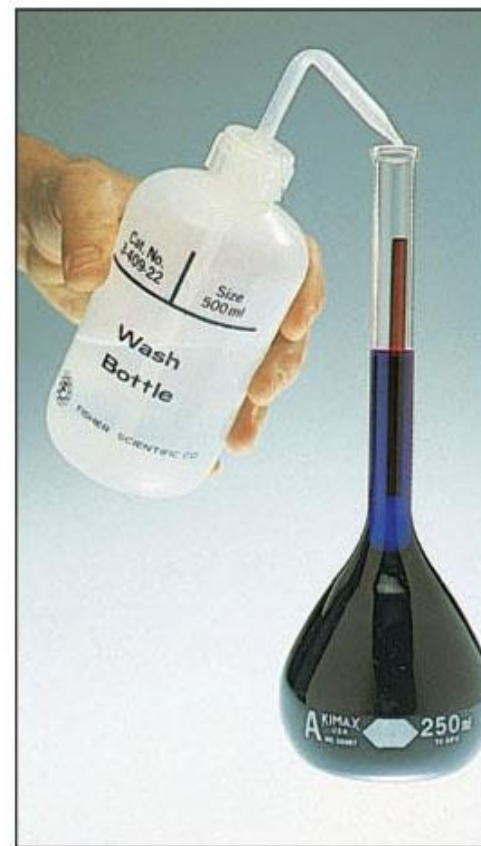
# Preparazione in laboratorio di una soluzione 0,01M di di $K_2MnO_4$ 0,0025 moli (0,395 g) in 250 ml di acqua



(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:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{25,2 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} = 1,40 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \quad x_{\text{glucosio}} = \frac{0,0315}{0,0315 + 1,40} = 0,022$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,40}{0,0315 + 1,40} = 0,978$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{glucosio}} = 1$$

# 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  $1,011 \times 10^3 \text{ g/l}$

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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in acqua, avente densità 1,252 g/ml.

Per 1 litro di soluzione vi sono 0,907 moli di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . 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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  è:

$$\text{massa}_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,907 \text{ mol} \times 331,2 \text{ g/mol} = 300 \text{ g}$$

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:

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

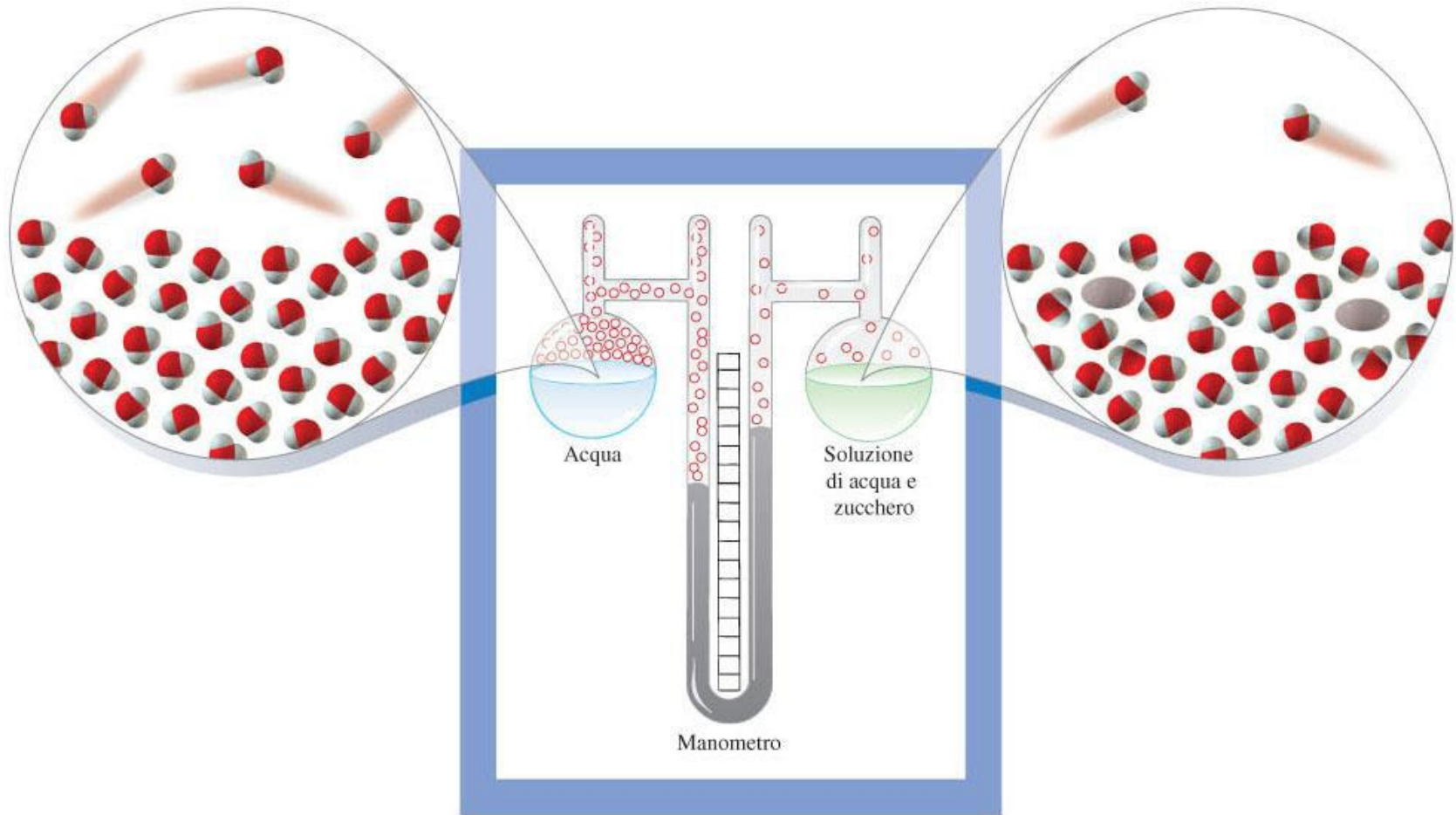


# Proprietà colligative

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,  $P_A^\circ$ , 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:

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

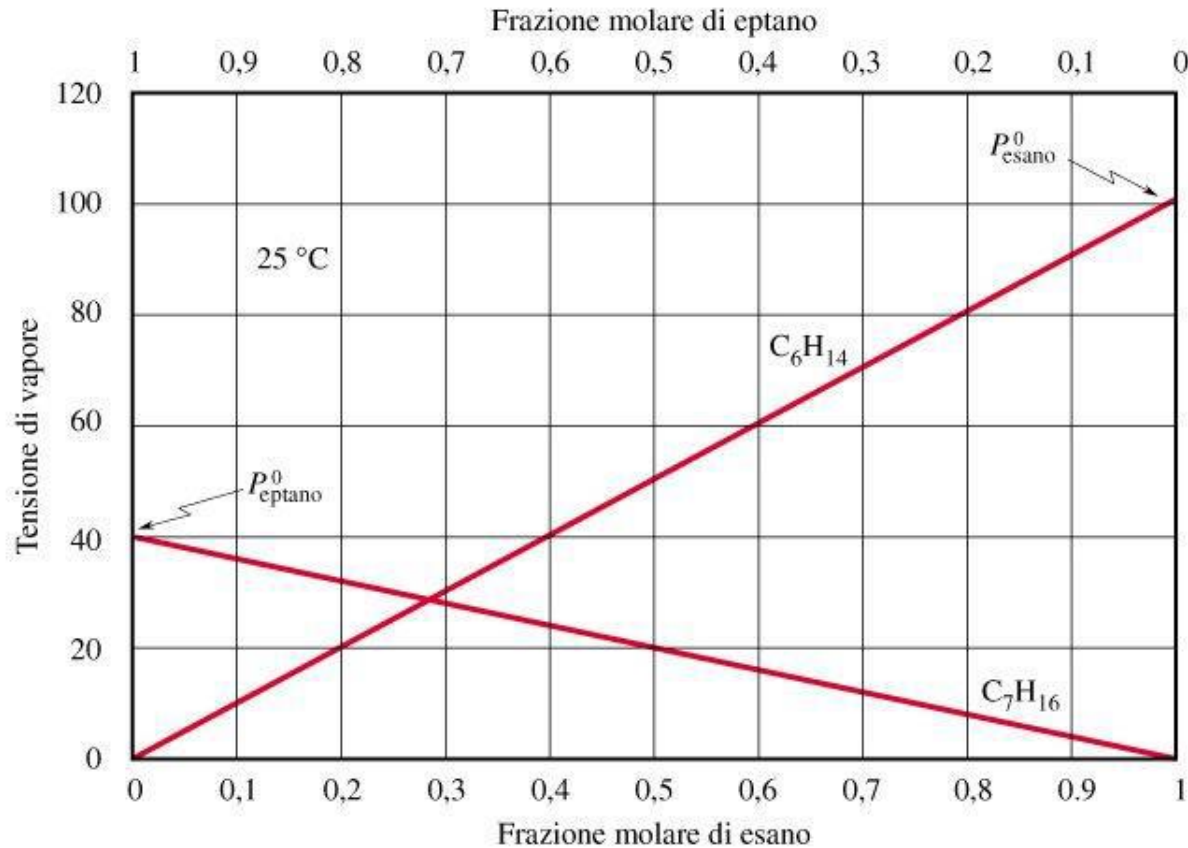
In base alla legge di Raoult

$$\Delta P = P_A^\circ - P_A^\circ x_A = P_A^\circ \underbrace{(1 - x_A)}_{x_B} = P_A^\circ x_B$$

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

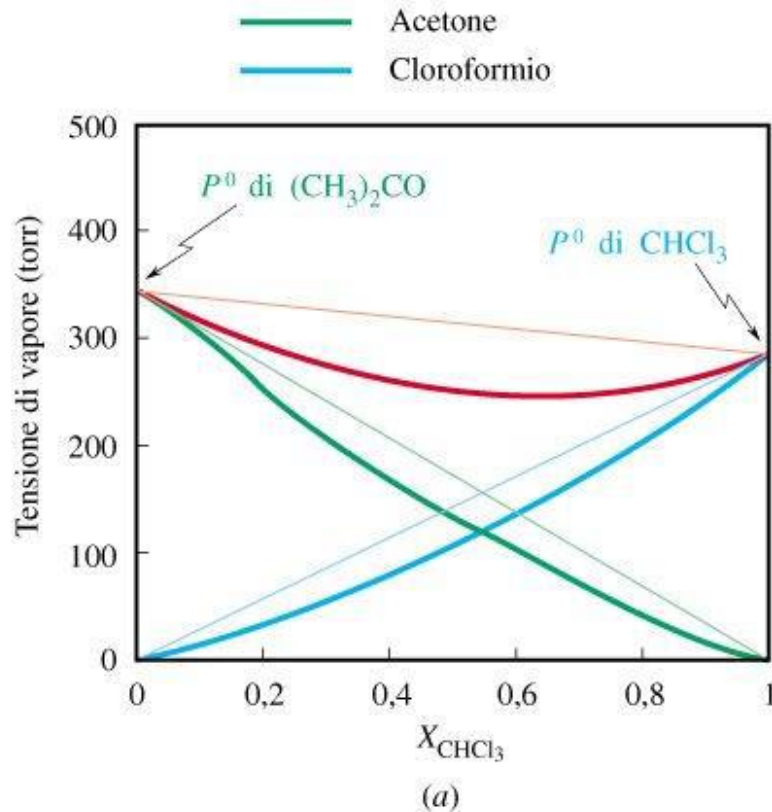
La legge di Raoult vale in genere per soluzioni diluite. Quando essa vale per qualsiasi frazione molare la soluzione è detta **ideale** (ciò accade quando A e B sono simili, es. eptano ed esano)



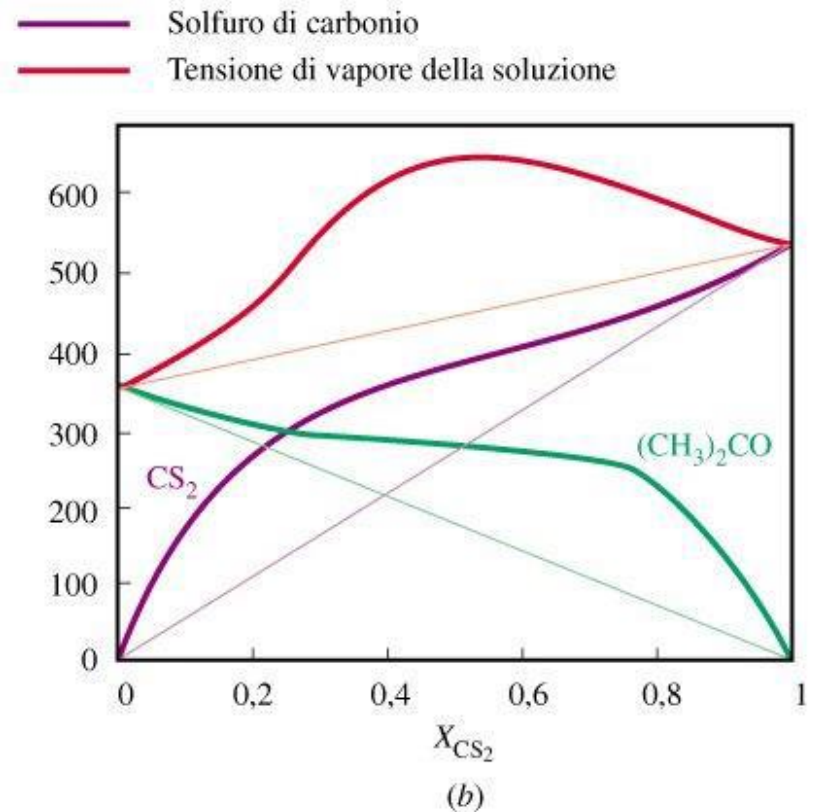
*Una soluzione ideale si ha quando sia A che B seguono la legge di Raoult per ogni valore della frazione molare (oppure quando si mescolano senza sviluppo o assorbimento di calore)*

# 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



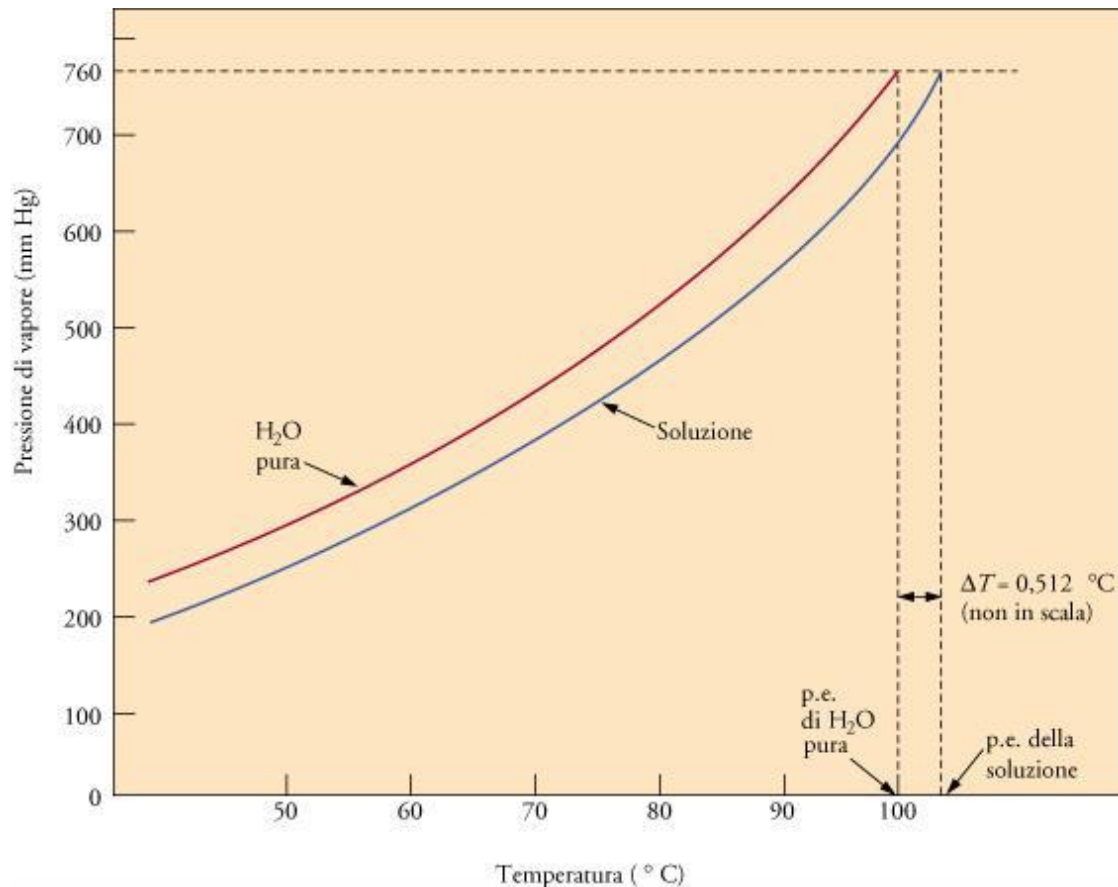
*deviazione negativa*  
*interazioni  $A-B > A-A$  e  $B-B$*



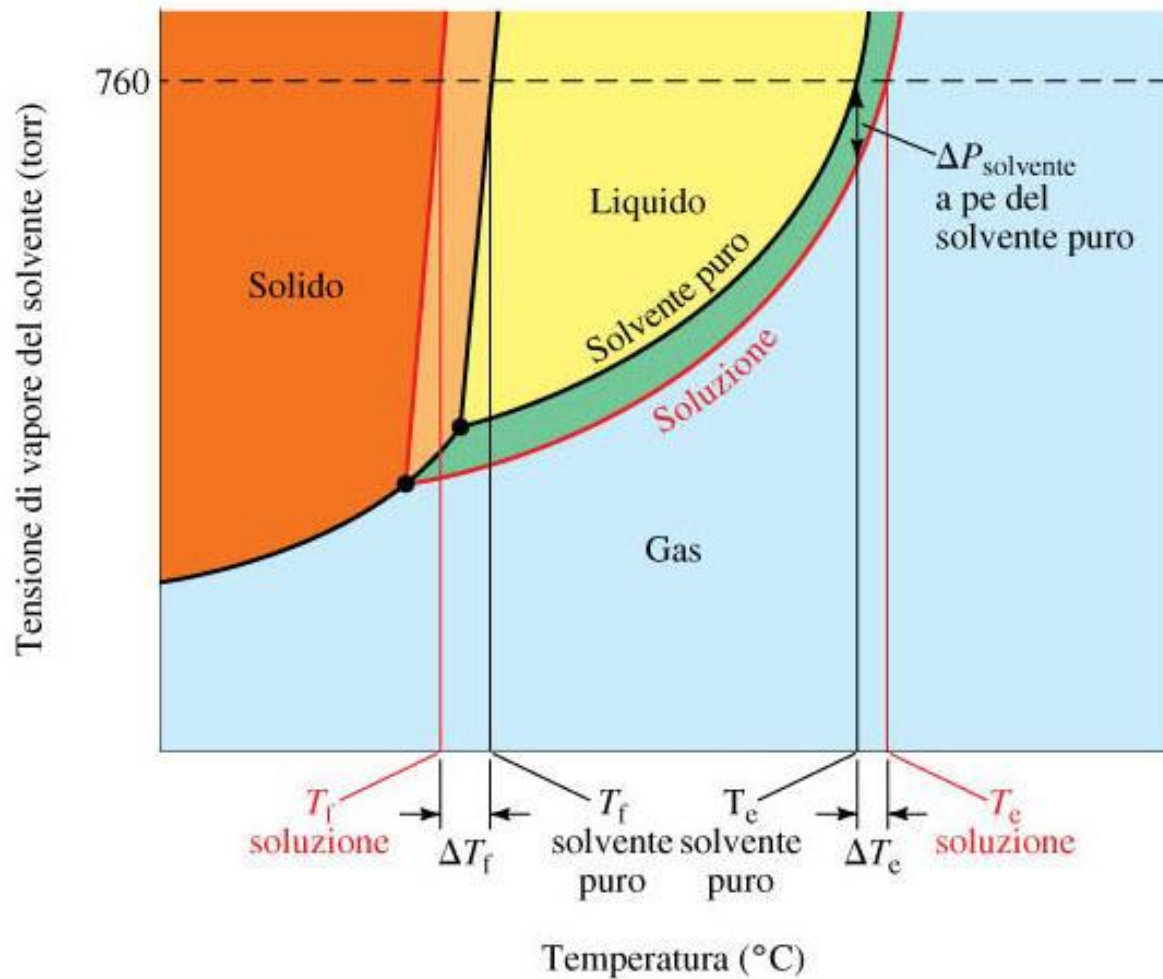
*deviazione positiva*  
*interazioni  $A-B < A-A$  e  $B-B$*

# Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

Un grafico della tensione di vapore in funzione di  $T$  mostra che occorre una temperatura maggiore affinché 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

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

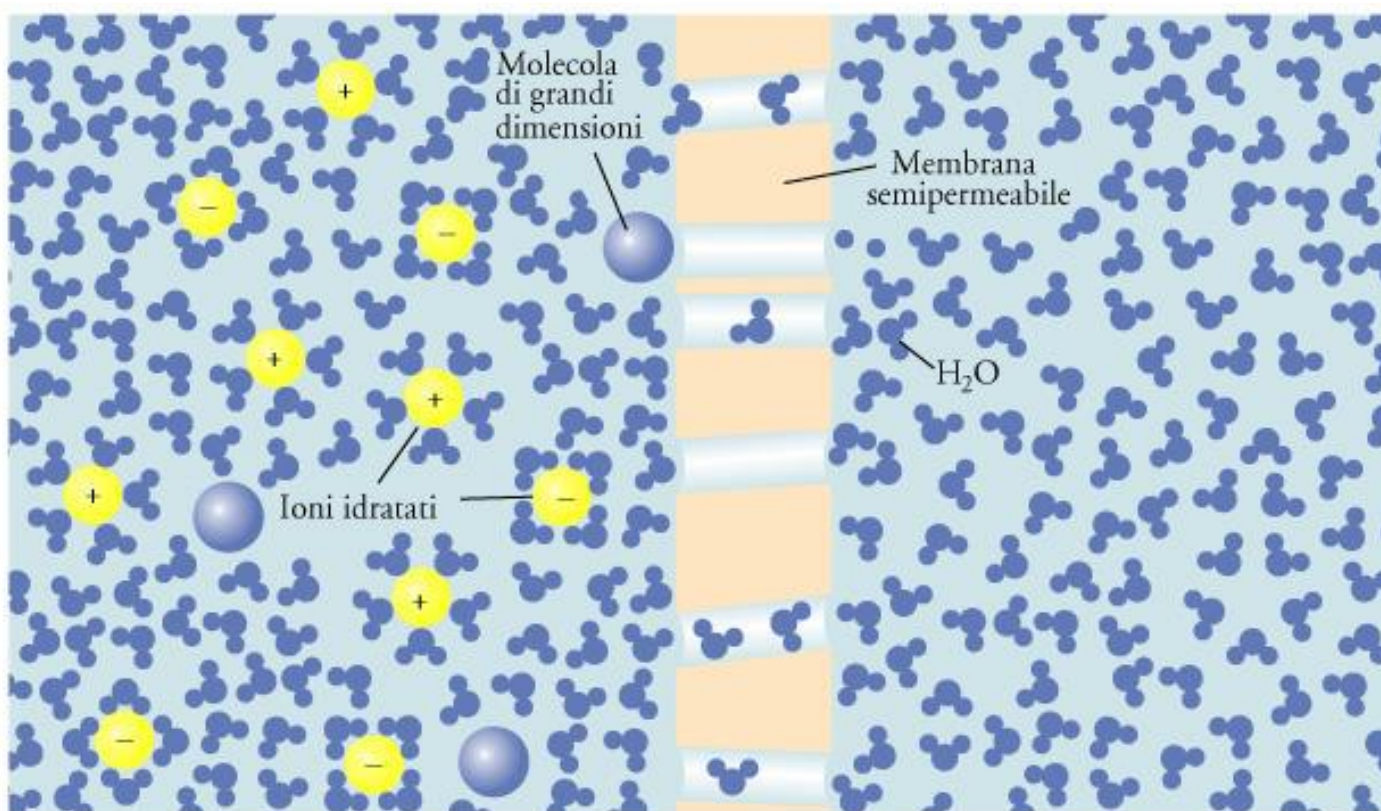
$$\Delta T_f = T_f(\text{solvente}) - T_f(\text{soluzione}) = K_f m$$

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

Esse hanno unità °C/m

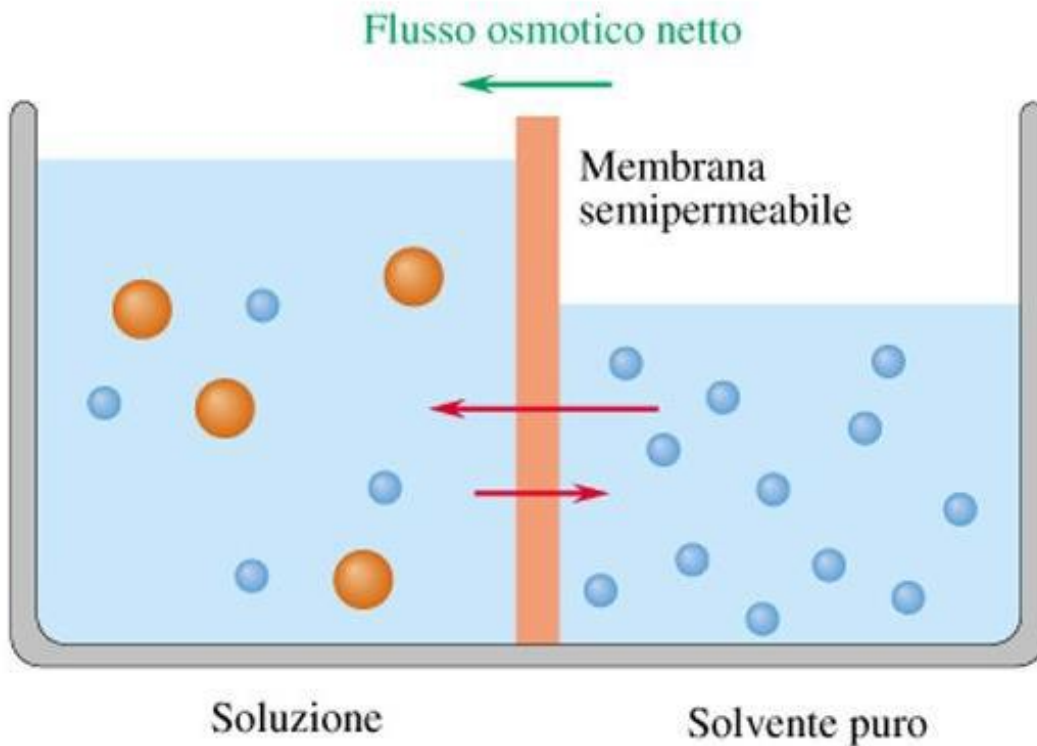
# Osmosi

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

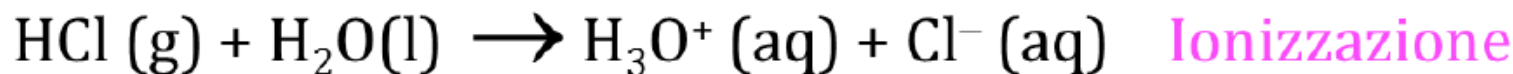
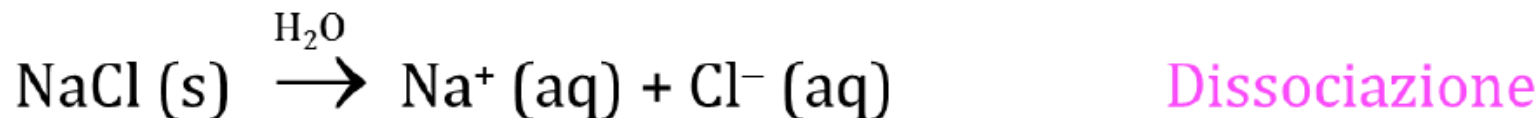
$$\pi = MRT = 0,02 \text{ mol/l} * 0,0821 \text{ l} * \text{atm}/(\text{K mol}) * 298 \text{ K} = 0,5 \text{ atm}$$

## 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  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , cioè in due particelle che contribuiscono entrambe a tale proprietà colligativa

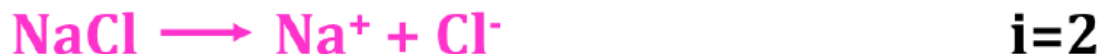
In generale per le principali proprietà colligative si può scrivere:

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi = i M R T$$

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



Questo è rigorosamente vero solo per soluzioni molto diluite