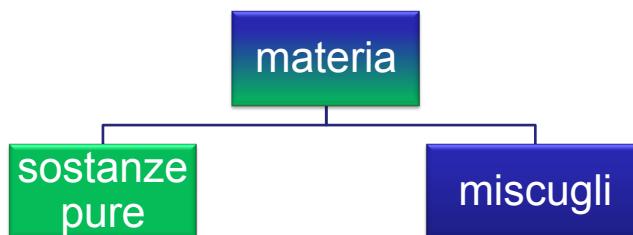
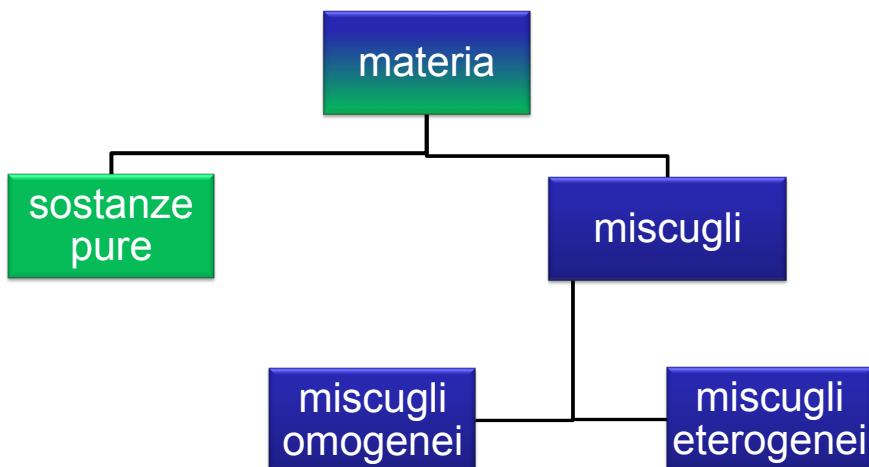


Proprietà delle soluzioni



- Una sostanza **pura** è formata da **una sola sostanza**, identificabile con una sola formula chimica.
- Un miscuglio contiene più sostanze.

Proprietà delle soluzioni



Proprietà delle soluzioni FASI

- Si dice **fase** una porzione di materia fisicamente distinguibile e delimitata, con proprietà intensive **uniformi** in tutte le sue parti.
- L'acqua contenuta nel bicchiere è una fase.

Proprietà delle soluzioni Miscugli omogenei o eterogenei

- Un miscuglio **omogeneo** è costituito da una sola fase.
- Un miscuglio **eterogeneo** è costituito da più fasi. (Un sistema eterogeneo può comunque apparire uniforme)

Proprietà delle soluzioni

Miscugli omogenei = Soluzioni

Un **miscuglio omogeneo** è detto **soluzione** (ad esempio NaCl e H₂O, etanolo e H₂O). La sostanza più abbondante è detta **solvente**, quelle meno abbondanti sono dette **soluti**.

Miscugli eterogenei particolari

- **Schiuma**: dispersione di un gas in un liquido (ad esempio la panna montata ha incorporato aria)
- **Nebbia**: miscuglio acqua-aria (per esempio le nubi)
- **Fumo**: miscuglio di un solido e un gas (il fumo dei camini contiene finissime particelle di carbone).
- **Emulsione**: miscuglio di liquidi immiscibili, ottenuto agitandoli energicamente (la maionese si ottiene agitando olio e tuorlo d'uovo).

Soluzioni semplici

Definizione di **soluzione**:
dispersione **omogenea** di due (o più) specie chimiche in proporzioni variabili ma entro un campo finito di valori

Componente 1	Componente 2	Stato della soluzione risultante	Esempi
Gas	Gas	Gas	Aria
Gas	Liquido	Liquido	Acqua gassata (CO ₂ in acqua)
Gas	Solido	Solido	H ₂ gas nel palladio
Liquido	Liquido	Liquido	Etanolo in acqua
Liquido	Solido	Solido	Amalgama dentale (Hg/Ag e altri metalli)
Soluto	Solvente		
Solido	Liquido	Liquido	NaCl in acqua
Solido	Solido	Solido	Ottone (Cu/Zn), lega per saldature (Sn/Pb)

Soluzioni liquide

Una **soluzione satura** contiene la **massima** quantità di soluto che si scioglie in un dato solvente a una specifica temperatura

Una **soluzione insatura** contiene meno soluto di quello che ha la capacità di sciogliere (a una specifica temperatura)

Una **soluzione sovratasatura** contiene più soluto di quello presente in una soluzione satura (*le soluzioni sovratasurate sono instabili: col passare del tempo, una certa quantità di soluto si separerà dalla soluzione sovratasatura sotto forma di cristalli*)

Solubilità: massima quantità di soluto per unità di volume di soluzione (ad una data temperatura)

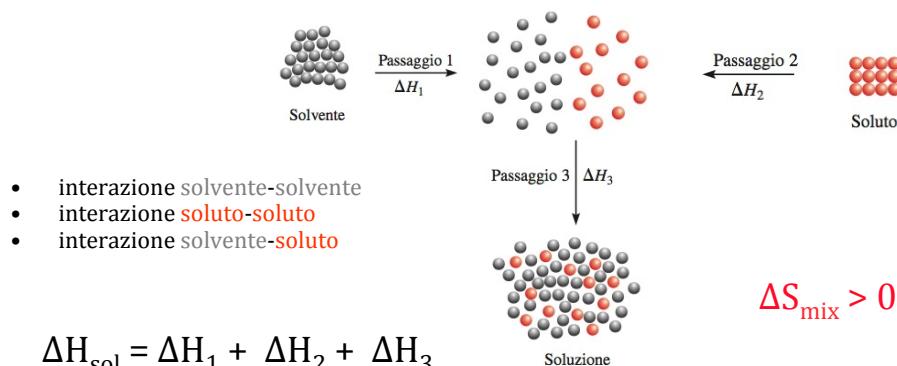
La cristallizzazione è il processo in cui il soluto disciolto si separa dalla soluzione formando dei cristalli

G. Sotgiu

7

Soluzioni liquide meccanismo

Tre tipi di interazioni nel processo di soluzione:



$$\Delta S_{\text{mix}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{sol}} = 0 \quad \text{modello di soluzioni ideali}$$

per due gas $\Delta H_{\text{sol}} \approx 0$ quindi prevale il contributo entropico ($\Delta S_{\text{mix}} > 0$) e $\Delta G_{\text{mix}} < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

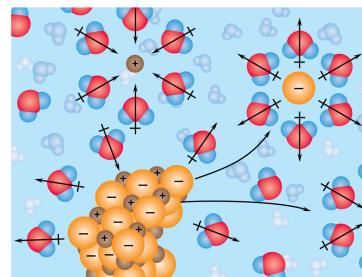
G. Sotgiu

8

Soluzioni liquide meccanismo

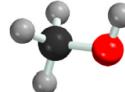
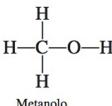
"il simile scioglie il simile"

due sostanze con forze intermolecolari dello stesso tipo e grandezza saranno verosimilmente solubili l'una nell'altra



- molecole non polari sono solubili in solventi non polari CCl_4 in C_6H_6
- molecole polari sono solubili in solventi polari $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in H_2O
- i composti ionici sono più solubili nei solventi polari NaCl in H_2O o NH_3 (liq)

Quando due liquidi sono completamente solubili l'uno nell'altro in tutte le proporzioni si dicono miscibili



alcuni alcooli sono miscibili con l'acqua

La *solvatazione* è il processo in cui uno ione o una molecola è circondato da molecole di solvente disposte in modo specifico.

Il processo è chiamato *idratazione* quando il solvente è l'acqua.

G. Sotgiu

9

Soluzioni liquide Misure di concentrazione

Concentrazione:

- grandezza fisica intensiva
- esprime la quantità relativa di un componente in una miscela

non additiva !!

$$\text{Molarità } M = \frac{n}{V_{\text{soluzione}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \text{moli soluto} \\ V_{\text{soluzione}} = [\text{litti}] \end{array} \right.$$

$$\text{molalità } m = \frac{n}{Q_{\text{solvente}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \text{moli soluto} \\ Q_{\text{solvente}} = [\text{kg}] \end{array} \right.$$

diluire = diminuire concentrazione soluto

$x_i \quad \%_q$

$$M = C = [A]$$

anche detta concentrazione analitica della specie A

G. Sotgiu

11

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**.

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

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

Percentuale in massa di soluto

E' definita come:

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

Ad esempio per una soluzione ottenuta **mescolando 3,5 g di NaCl e 96,5 g di acqua** si ha:

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

Tale 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**.

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

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

Esempio: Calcolare la molalità di una soluzione ottenuta sciogliendo 5,67 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) in 25,2 g di acqua

$$n_{\text{glucosio}} = \frac{5,67 \text{ g}}{180,2 \text{ g/mol}} = 0,0315 \text{ mol}_{\text{glucosio}}$$

$$\text{molalità} = \frac{0,0315 \text{ mol}}{25,2 \times 10^{-3} \text{ Kg}} = 1,25 \text{ m}$$

Frazione molare

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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 → % 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:

$$\text{massa}_{\text{tot}} = \text{massa}_{\text{KCl}} + \text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g} + 20,4 \text{ g} = 1020 \text{ g} = 1,02 \times 10^3 \text{ g}$$

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

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

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

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

*Per soluzioni diluite
spesso si può assumere
molarità ≈ 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:

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

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:

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

Soluzioni Diluite

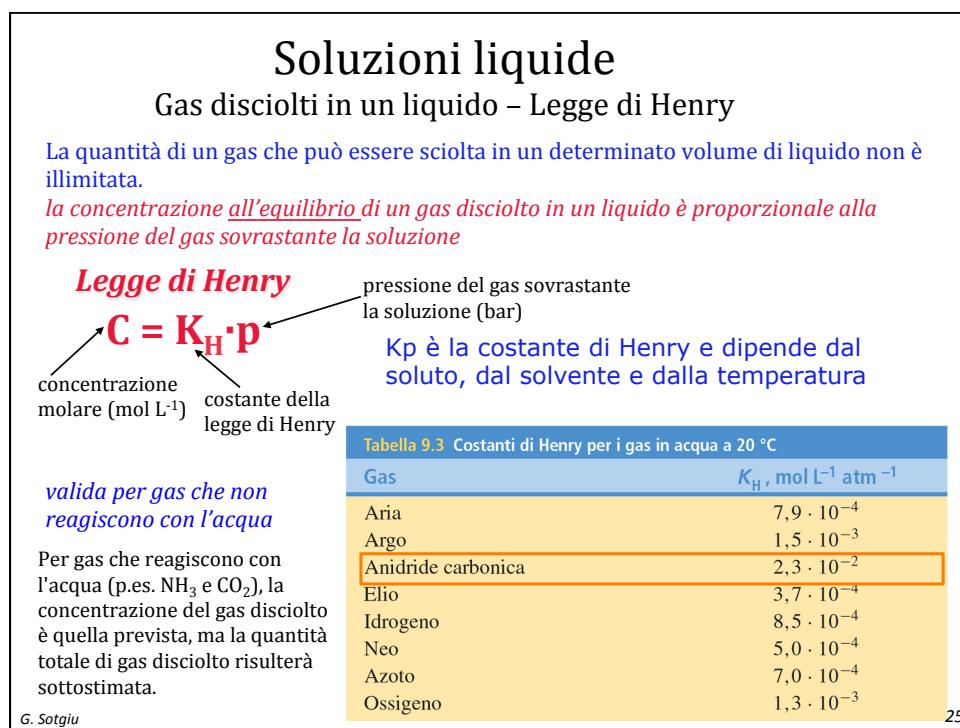
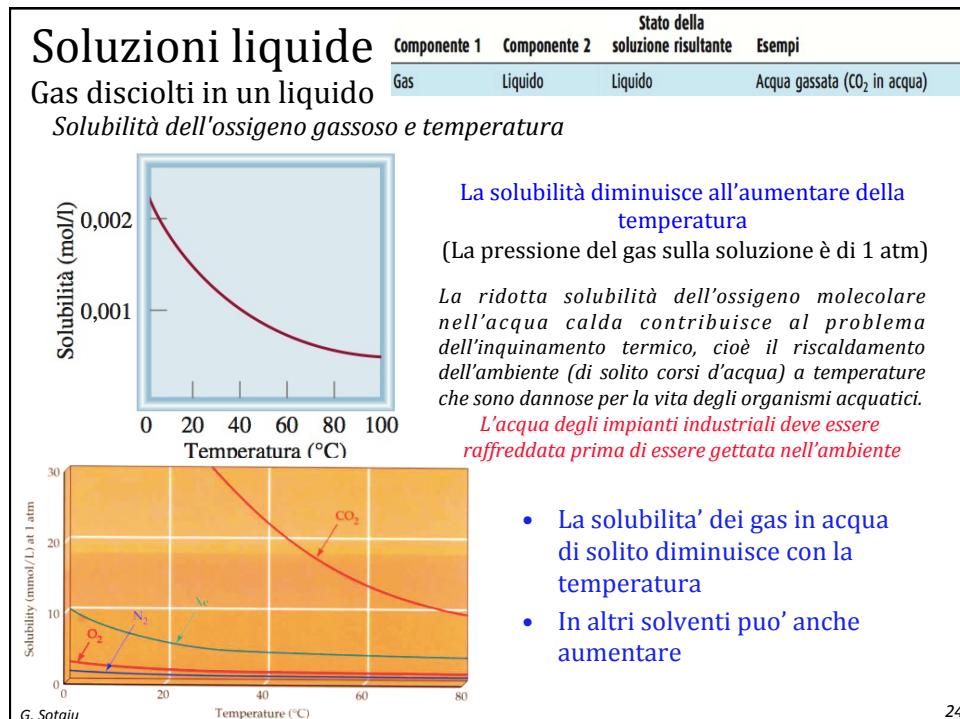
Addizione di solvente

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

Le moli di soluto sono costanti !!

Mescolamento di due soluzioni (stesso soluto e solvente)

$$M_1 V_1 + M_2 V_2 = M_f V_f = M_f (V_1 + V_2)$$



Soluzioni liquide

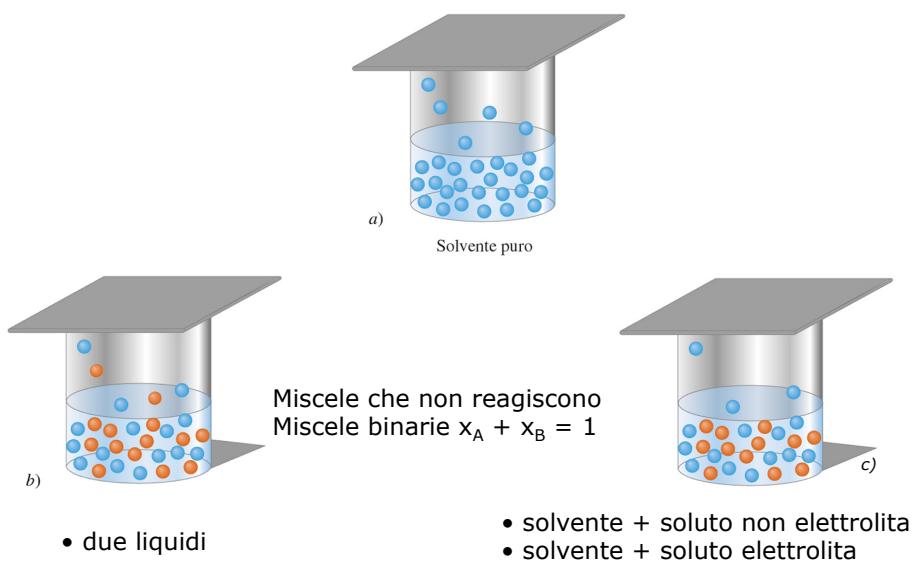
Gas disciolti in un liquido – Legge di Henry

Tabella 9.2 Effetto della temperatura sulla solubilità (S) di O_2 e CO_2 in acqua

T (°C)	S di O_2 in m^3/m^3 (*)	S di CO_2 in m^3/m^3 *
0	0,049	1,716
10	0,038	1,188
20	0,031	0,870
40	0,023	0,502
60	0,019	0,275
80	0,018	0,149
100	0,017	—

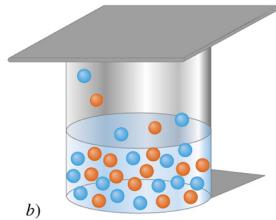
*generalmente la solubilità è espressa col *coefficiente di Bunsen*, che rappresenta la quantità in m^3 di gas dissolto per ogni m^3 di solvente misurata a 1 atm e 0 °C

Proprietà delle miscele semplici



Equilibrio liquido-vapore per soluzioni ideali

Una soluzione liquida che consiste in una miscela di due componenti, A e B, viene detta *miscela liquida binaria* (o *soluzione binaria*).



Idealità della soluzione:

Le interazioni tra molecole nei due liquidi puri sono identiche anche tra molecole in soluzione.

A e B, le interazioni fra molecole diverse (E_{AB}) e tra molecole identiche E_{AA} e E_{BB} devono essere dello stesso grado. $\Delta H_{sol} = 0$

Più le molecole sono chimicamente simili, più la soluzione si avvicinerà ad un comportamento ideale.

Legge di Raoult $p_A = x_A^{(l)} \cdot p_A^*$

$x_A^{(l)}$ = frazione molare di A nella soluzione

p_A^* = pressione di A come liquido puro

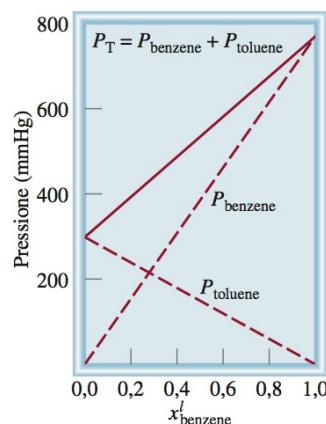
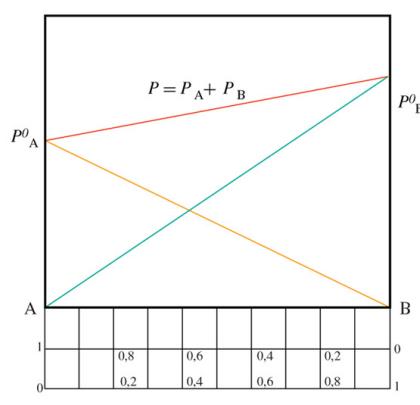
$$p_{TOT} = p_A + p_B = x_A^{(l)} \cdot p_A^* + x_B^{(l)} \cdot p_B^* \quad T = \text{costante}$$

G. Sotgiu

28

Equilibrio liquido-vapore per soluzioni ideali

Legge di Raoult



$$p_{TOT} = p_A + p_B = x_A^{(l)} \cdot p_A^* + x_B^{(l)} \cdot p_B^*$$

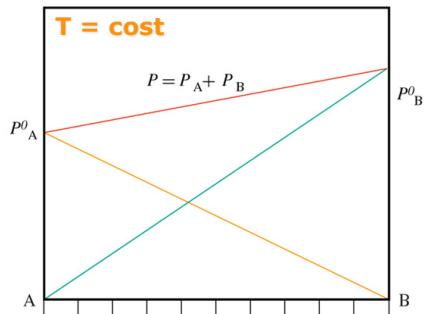
G. Sotgiu

29

Equilibrio liquido-vapore per soluzioni ideali

Composizione del vapore

$$p_{\text{TOT}} = p_A + p_B = x_A^{(l)} \cdot p_A^* + x_B^{(l)} \cdot p_B^*$$



frazioni molare nella miscela gassosa

$$y_A \text{ e } y_B$$

$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad y_B = \frac{P_B}{P} \quad \sum_i y_A + y_B = 1$$

ma $y_A \neq x_A$!

cioè la composizione relativa della fase vapore è, in generale, diversa da quella della fase liquida
(diversa capacità di andare in fase vapore)

$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad y_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{x_A p_A^*}{x_A p_A^* + x_B p_B^*} = \frac{x_A}{x_A + x_B \frac{p_B^*}{p_A}}$$

$y_A = x_A$
solo se

$$p_A^* = p_B^*$$

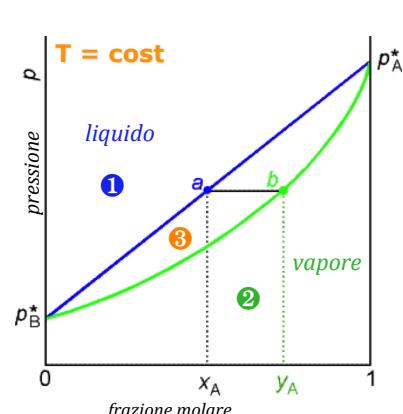
se $p_A^* < p_B^*$ allora $y_A < x_A$ (A è meno volatile di B)

G. Sotgiu

30

Equilibrio liquido-vapore per soluzioni ideali

Composizione del vapore



$$y_A = \frac{x_A}{x_A + x_B \frac{p_B^*}{p_A^*}} \quad \text{se } p_A^* > p_B^* \text{ allora } y_A > x_A$$

A è più volatile

La dipendenza della tensione di vapore totale di una soluzione ideale per la frazione molare di A.

Un punto fra le due linee corrisponde alla contemporanea presenza all' equilibrio sia di liquido che di vapore; al di fuori di tale regione vi è una sola fase presente.

$$V = C - F + 1$$

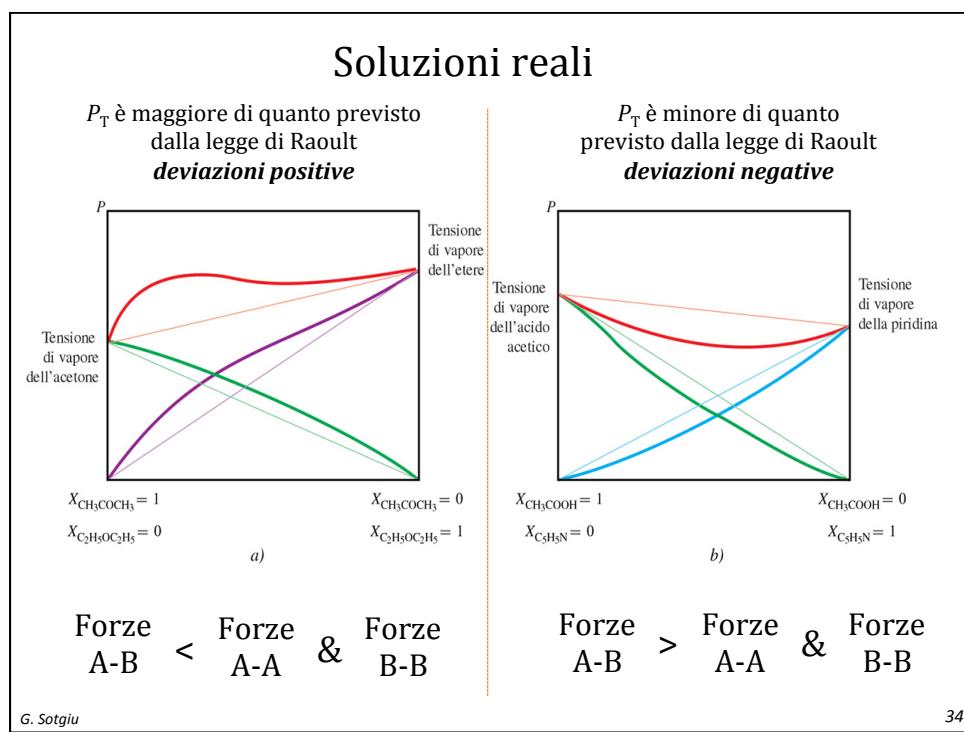
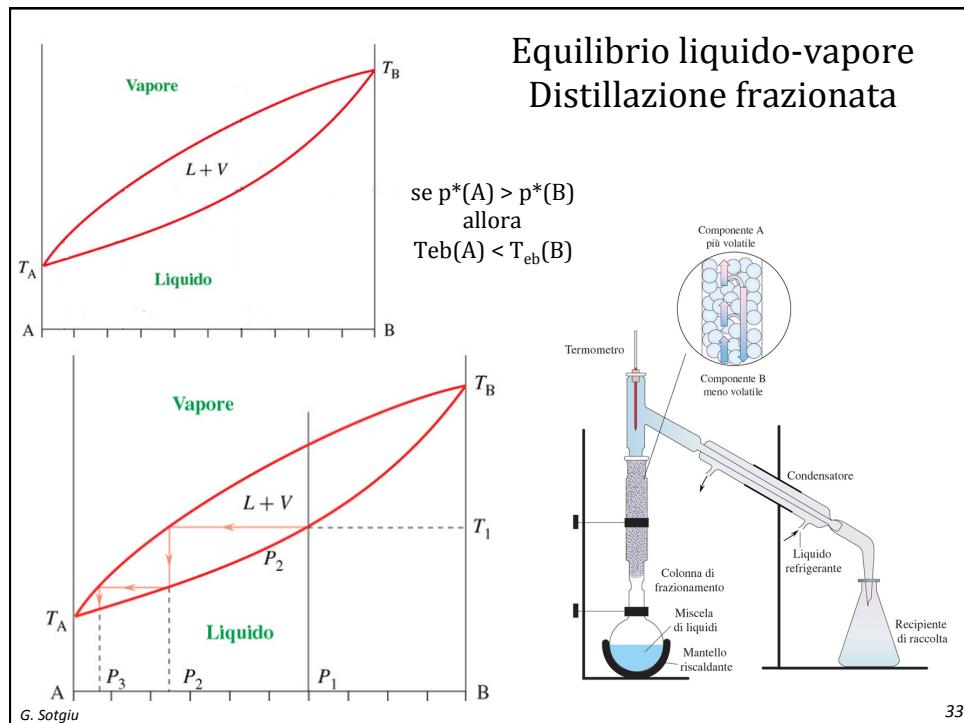
$$V_1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

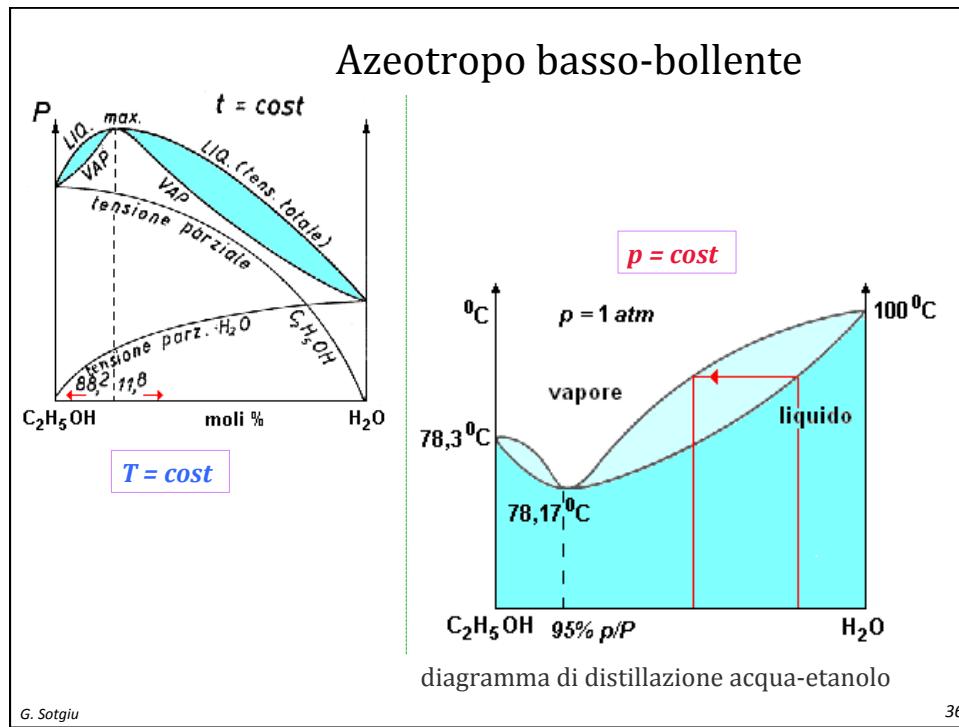
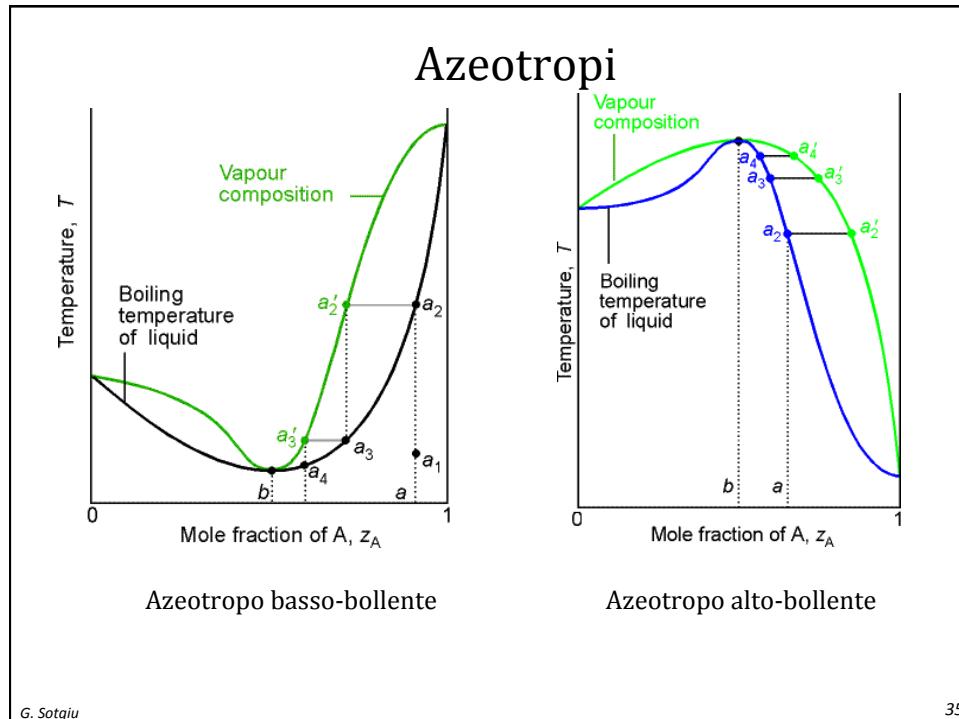
$$V_2 = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$V_3 = 2 - 2 + 1 = 1$$

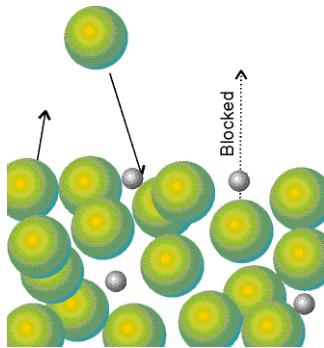
G. Sotgiu

31





Proprietà colligative



Aggiungendo un soluto in un solvente, le proprietà del liquido (soluzione) cambiano

Quattro proprietà delle soluzioni liquide diluite:

- ◆ abbassamento della pressione di vapore
- ◆ innalzamento del punto di ebollizione (*innalzamento ebulioscopico*)
- ◆ abbassamento del punto di congelamento (*abbassamento crioscopico*)
- ◆ *pressione osmotica*

proprietà colligative

dipendono *solo* dal numero di molecole di soluto presenti nella soluzione e non dalla loro natura (dimensioni, massa molecolare ecc.).

Solvente puro p_A^*

Soluzione: x_A = fraz. mol. solvente
 x_B = fraz. mol. soluto

Per Raoult $p_{\text{soluz}} = p_A + p_B = x_A \cdot p_A^* + x_B \cdot p_B^* = 0$

$$p_{\text{soluz}} = x_A \cdot p_A^* < 1$$

◆ *abbassamento della pressione di vapore* $\Rightarrow p_{\text{soluz}} < p_A^*$

G. Sotgiu

39

Proprietà colligative

Soluzione: A = solvente
B = soluto

$$p_{\text{soluz}} = x_A \cdot p_A^* \quad p_{\text{soluz}} = (1 - x_B) \cdot p_A^* = p_A^* - p_A^* \cdot x_B$$

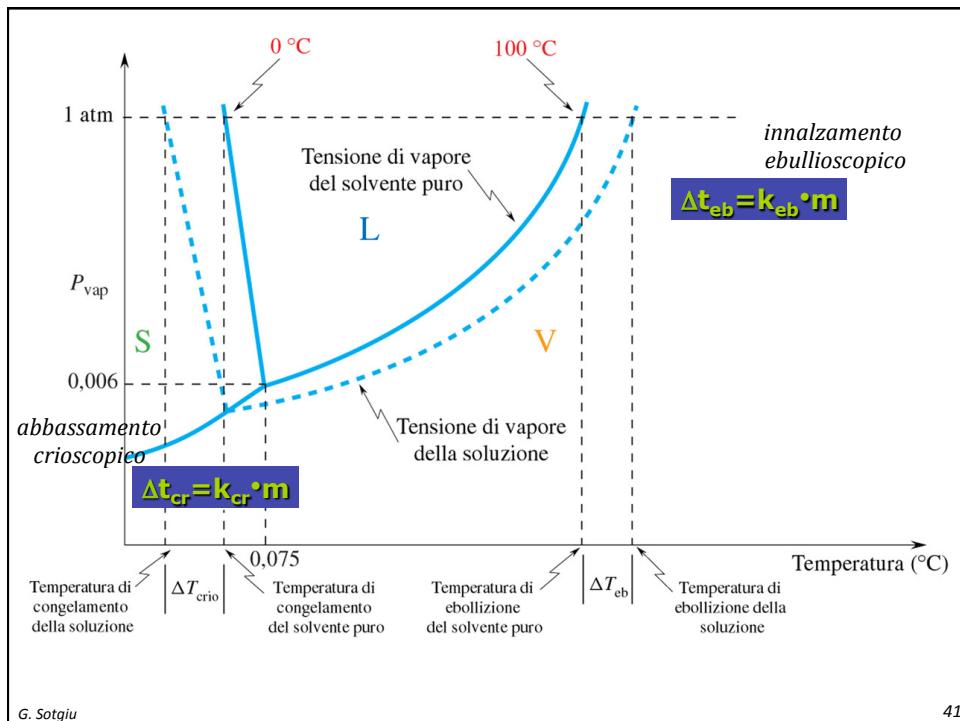
$$p_A^* - p_{\text{soluz}} = p_A^* \cdot x_B \quad \frac{p_A^* - p_{\text{soluz}}}{p_A^*} = x_B \quad \frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B$$

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \begin{aligned} &\text{Se } x_B \ll 1 \text{ (soluzioni molto diluite)} \\ &\text{allora } n_B \ll n_A \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{q_A / PF_A}$$

G. Sotgiu

40



Proprietà colligative

Innalzamento della temperatura di ebollizione

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

$$T_{eb(soluzione)} = T_{eb(solvente puro)} + \Delta T_{eb}$$

il vapore è formato solo da molecole di solvente

Abbassamento della temperatura di congelamento

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

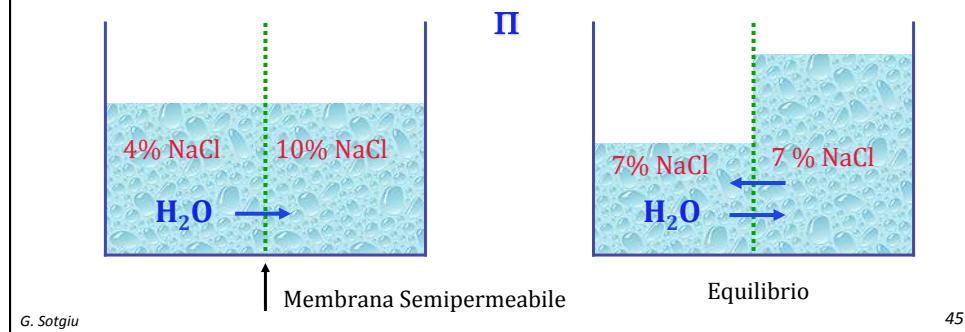
$$T_{congelamento} = T_{cong(solvente puro)} - \Delta T_{cr}$$

il solido è formato solo da molecole di solvente

Proprietà colligative

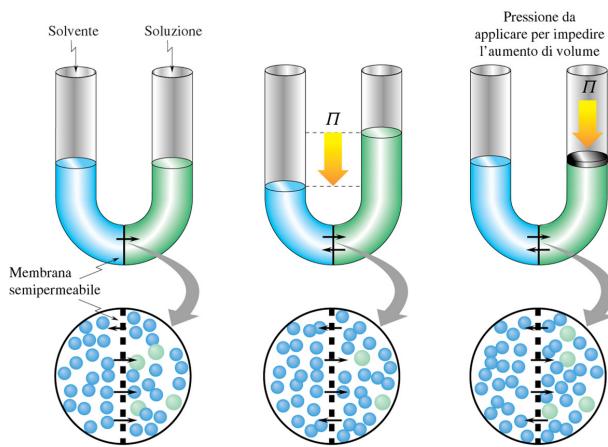
Osmosi

- **L'Osmosi** e' il passaggio spontaneo di un solvente puro verso una soluzione (in generale dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata), separata da una membrana semipermeabile
- Una membrana semipermeabile permette il passaggio del **solvente** ma non del **soluto**
- Il solvente passa dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata



Proprietà colligative

Osmosi



pressione osmotica

$$\Pi = M_{\text{soluto}} RT$$

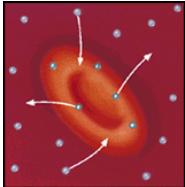
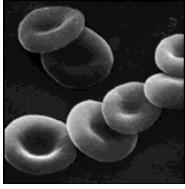
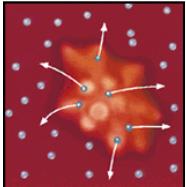
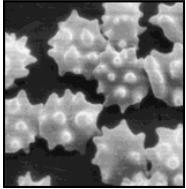
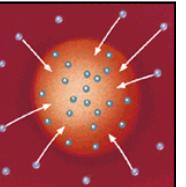
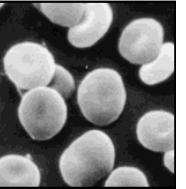
$$\Pi = [\text{soluto}] RT$$

G. Sotgiu

46

Proprietà colligative osmosi

$\Pi = [B]RT$

<p>Soluzione Isotonica I Globuli Rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante</p>   <p>G. Sotgiu</p>	<p>Soluzione Ipertonica la concentrazione esterna e' piu' alta Raggrinzimento</p>  	<p>Soluzione Ipotonica la concentrazione esterna e' piu' bassa Emolisi</p>  
--	--	---

49

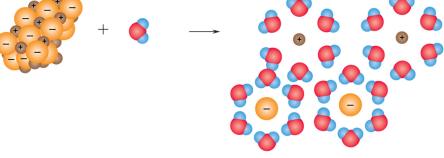
Proprietà Colligative Soluzioni Elettrolitiche

Elettroliti (sostanze che, in soluzione, si dissociano in ioni)

fattore di van't Hoff

$$i = \frac{\text{numero effettivo di particelle in soluzione dopo dissociazione}}{\text{numero di unità di formula inizialmente disciolte in soluzione}}$$


 $\Delta T_{eb} = i \cdot K_{eb} \cdot m$
 $\Delta T_{cr} = i \cdot K_{cr} \cdot m$
 $\Pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$


 $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad \nu = 2$
 $\text{Ca}_2\text{NO}_3 \longrightarrow \text{Ca}^{+2} + 2 \text{NO}_3^- \quad \nu = 3$
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow 2\text{Fe}^{+3} + 3 \text{SO}_4^{-2} \quad \nu = 5$

non elettroliti: $i = 1$
 elettroliti forti $i = \nu$
 elettroliti deboli (parziale dissociazione) $i = [1 + \alpha(\nu - 1)]$

G. Sotgiu

50

Proprietà colligative

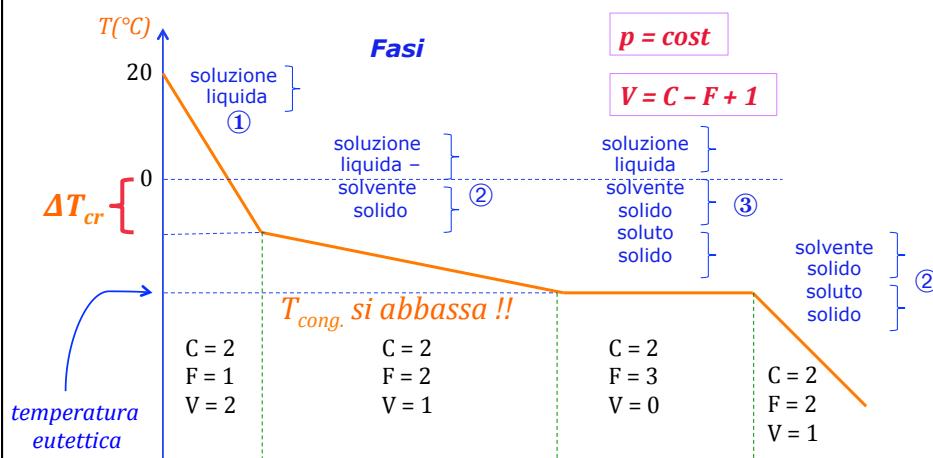
Tabella 9.5 Le leggi che regolano le proprietà colligative delle soluzioni nel caso il soluto sia un non elettrolita o un elettrolita

Proprietà colligativa	Non elettroliti	Elettroliti Forti	Elettroliti Deboli
Innalzamento ebulliciосcopico	$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m$	$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot v$	$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m[1 + (v - 1)\alpha]$
Abbassamento crioscopico	$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m$	$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot v$	$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m[1 + (v - 1)\alpha]$
Pressione osmotica	$\Pi V = nRT$ $\Pi = CRT$ $C = M$	$\Pi V = nRT \cdot v$ $\Pi = CRTv$	$\Pi V = nRT \cdot [1 + (v - 1)\alpha]$ $\Pi = CRT[1 + (v - 1)\alpha]$

G. Sotgiu

51

Raffreddamento di soluzioni liquide (esempio: solvente acqua, soluto glucosio)



eutettico: miscela di sostanze con punto di fusione più basso delle singole sostanze pure che compongono la miscela stessa

IQI

G. Sotgiu

52