

LE SOLUZIONI

SOLUZIONI

Miscela fisicamente omogenea, cioè un insieme di due o più componenti che costituiscono un'unica fase.

Componente in eccesso: solvente

Componente in minore quantità: soluto

Soluzioni gassose, liquide e solide

Soluzione	Descrizione	Tipo di soluzione
Aria	O ₂ e altri gas in N ₂	Gassosa
Acqua di mare	NaCl e altri sali solidi in acqua	Liquida
Soluzione alcolica	Alcol liquido in acqua	Liquida
Acqua di seltz	CO ₂ gassosa in acqua	Liquida
Amalgama odontoiatrico	Hg liquido in Ag solido	Solida
Ottone	Zn solido in Cu solido	Solida
Catalizzatori	H ₂ gassoso in Pd solido	Solida

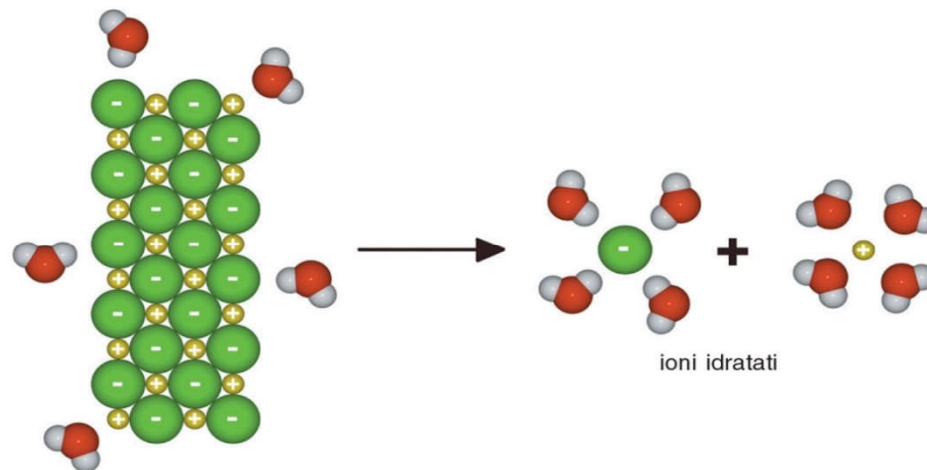
Solventi polari

Solventi apolari

SIMILE SCIoglie IL SIMILE

Soluzioni elettrolitiche

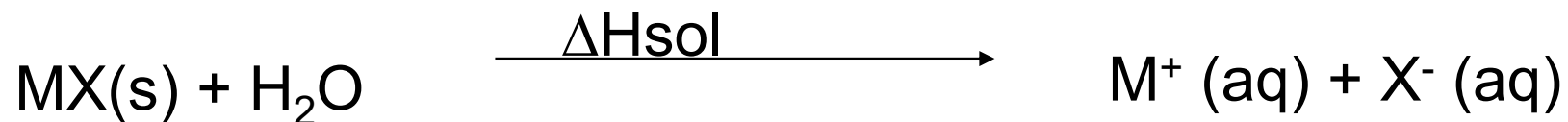
Solvatazione/idratazione



ENTALPIA di SOLUZIONE

- Processo esotermico
- Processo endotermico

Processo di dissoluzione di un solido ionico



ΔH_{sol} : entalpia di soluzione

1. Allontanamento degli ioni: (E_{ret})
2. Solvatazione: ΔH_{solvat}

$$\Delta H_{\text{sol}} = E_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{solvat}}$$

$E_{\text{ret}} > \Delta H_{\text{solvat}}$: processo endotermico

$E_{\text{ret}} < \Delta H_{\text{solvat}}$: processo esotermico

CONCENTRAZIONE della SOLUZIONE

La soluzione è un sistema omogeneo formato da un solvente e uno o più soluti. La quantità relativa di un soluto in un solvente è detta **concentrazione del soluto**

Modi di esprimere la concentrazione di una soluzione:

1. Massa % del soluto rispetto alla soluzione

% p/p = grammi soluto in 100 g soluzione

2. Massa di soluto nell'unità di volume di soluzione o di solvente

Molarità (M) = n. moli soluto in 1 dm³ di soluzione

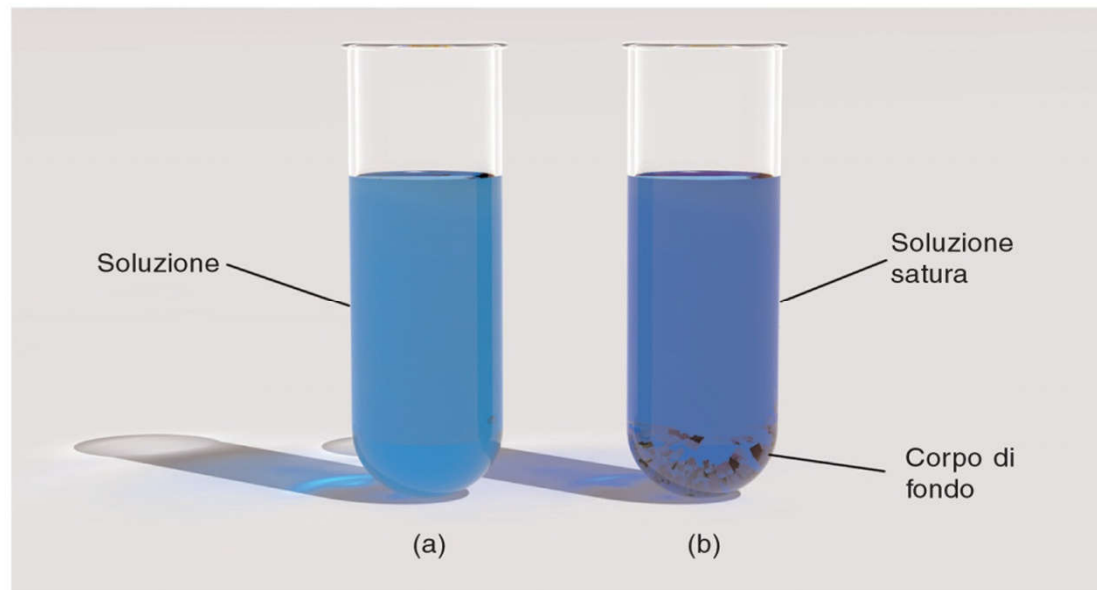
Molalità (m) = n. moli di soluto in 1 Kg di solvente

Normalità (N) = n. equivalenti di soluto in 1 dm³ di soluzione

Frazione molare (x) del soluto = rapporto tra il n.moli soluto e il (n.moli di soluto + n.moli solvente)

SOLUBILITA' e SOLUZIONI SATURE

Solubilità: quantità massima di sostanza che, a una certa T, si scioglie in una certa quantità di solvente dando origine ad un sistema stabile (concentrazione di una soluzione satura)



SOLUBILITA' dei GAS

LEGGE di HENRY: la solubilità di un gas in un liquido a temperatura costante, è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas sopra la soluzione

$$S = kP$$

k = costante di Henry

La solubilità di un gas, a pressione costante, diminuisce con l'aumento della temperatura

Tensione di vapore delle soluzioni

LEGGE di RAOULT: Nelle soluzioni liquide ideali le pressioni parziali dei costituenti volatili della soluzione sono proporzionali alla loro frazione molare nella miscela liquida

$$P_i = x_i P_i^\circ$$

P_i : tensione di vapore del componente i nella soluzione = pressione parziale del componente i nella miscela gassosa

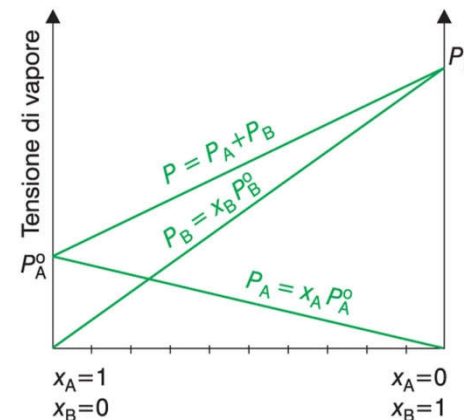
P_i° : tensione di vapore del componente i puro

x_i : frazione molare del componente i nella soluzione

Legge di Dalton: $P = P_A + P_B$

Legge di Raoult: $P_A = x_A P_A^\circ$ $P_B = x_B P_B^\circ$

$$P = x_A P_A^\circ + x_B P_B^\circ$$



Esercizi

Concentrazioni delle soluzioni

1. Calcolare quanti grammi di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sono contenuti in 250 cm^3 di una sua soluzione acquosa al 25% in peso (la densità della soluzione è 1.25 g/cm^3).
2. La soluzione di H_2SO_4 usata per la carica degli accumulatori ha una densità di 1.260 g/cm^3 ed è al 35.5% in peso. Calcolare quanti grammi e quante moli di H_2SO_4 puro sono contenuti in 0.500 dm^3 della soluzione.
3. 125.0 g di KOH solido sono sciolti in acqua e la soluzione portata a 500 cm^3 . Calcolare la concentrazione molare della soluzione.
4. 0.250 g di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sono sciolti in acqua e la soluzione portata a 150 cm^3 . Calcolare la concentrazione dello ione Zn^{2+} e dello ione NO_3^- in soluzione.
5. 0.550 g di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sono sciolti in 225 g di acqua. Calcolare la molalità della soluzione.
6. 15.0 g di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sono sciolti in tanta acqua da avere 0.500 dm^3 di soluzione. Si calcoli il peso equivalente del sale e la normalità della soluzione quando il bicromato funziona da ossidante in ambiente acido.

7. Calcolare il volume di acqua che si deve aggiungere a 0.500 dm^3 di una soluzione $1.78 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di HCl per ottenere una soluzione $3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dell'acido. I volumi si considerano additivi.
8. Per preparare 2.00 dm^3 di una soluzione 0.50 M di H_2SO_4 si diluisce con acqua una soluzione dell'acido al 96% ($d=1.835 \text{ g/cm}^3$). Si calcoli il volume dell'acido al 96% che deve essere diluito con acqua.
9. Calcolare la massa di KOH necessaria per neutralizzare 50.0 cm^3 di una soluzione 2.10 M di HCl.
10. 12.5 cm^3 di una soluzione acquosa di NH_3 sono titolati con 22.0 cm^3 di una soluzione 0.555 M di HCl. Calcolare la concentrazione della soluzione di ammoniacca.
11. HCl gassoso fu sciolto in 100.0 cm^3 di una soluzione $5.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di NaOH. La soluzione risultante, che conteneva ancora un eccesso di NaOH, fu titolata con 10.2 cm^3 di H_2SO_4 $1.21 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Si calcoli il volume (misurato alle c.n.) di HCl che è stato sciolto nella soluzione.

LE PROPRIETÀ COLLIGATIVE

Le soluzioni diluite presentano alcune proprietà fisiche la cui variazione risulta sperimentalmente essere indipendente dalla natura del soluto e solo dipendente dal numero di particelle di soluto presenti nella soluzione.

Tali proprietà sono dette

proprietà colligative

abbassamento della tensione di vapore

innalzamento ebullioscopico (cioè del punto di ebollizione)

abbassamento crioscopico (cioè del punto di congelamento)

pressione osmotica

In generale se con Δ indichiamo la generica variazione di tali proprietà possiamo scrivere

$$\Delta \text{ proprietà} = K \cdot c$$

vi è una *proporzionalità diretta* tra una *proprietà colligativa* e la *concentrazione c* del soluto nella soluzione in esame.

Il modo di esprimere c deve essere opportunamente scelto in base alla proprietà considerata.

Molalità

Molarità

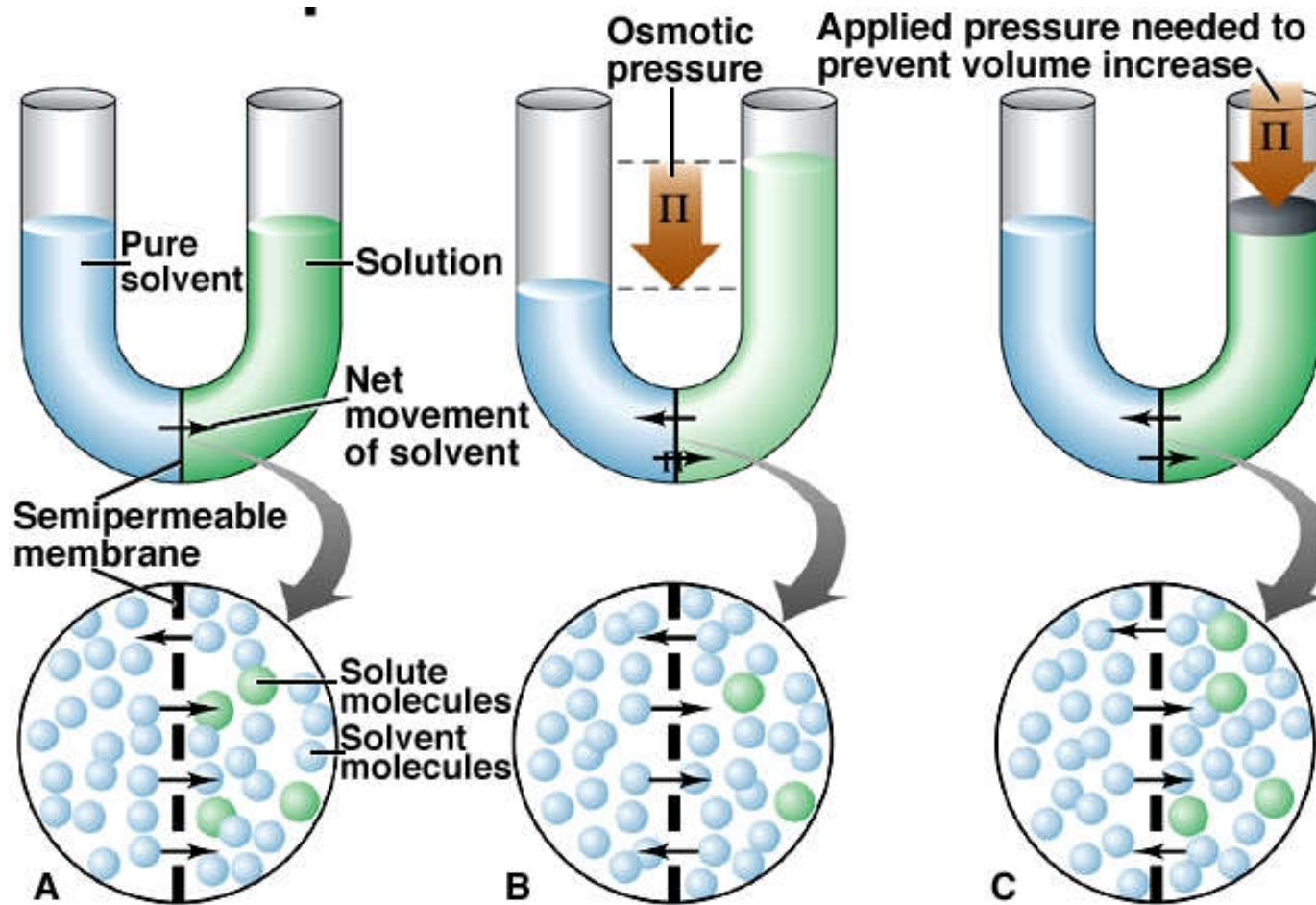
Frazione molare

PRESSIONE OSMOTICA

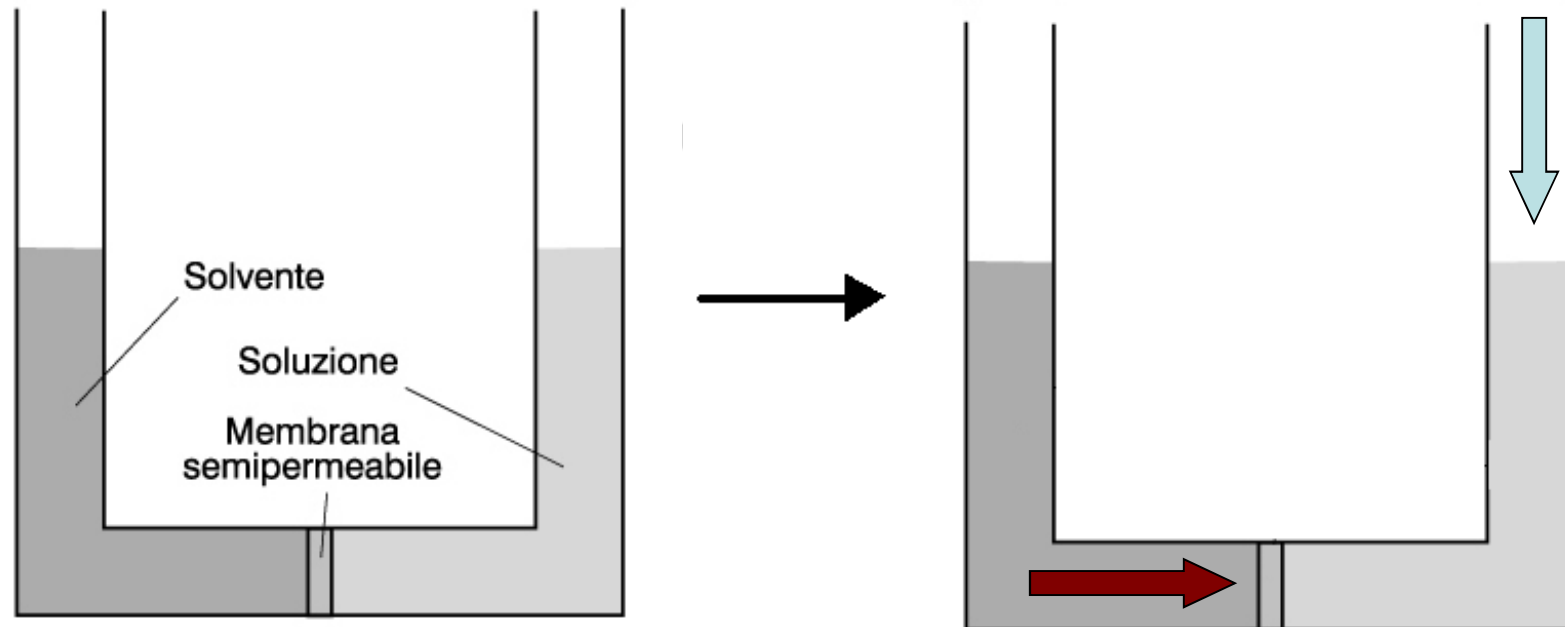
Consideriamo la dissoluzione di una certa sostanza in un solvente.

Le molecole, ovverosia gli ioni, diffondono nel solvente anche contro la gravità tendendo ad occupare tutto il volume che hanno a disposizione.

Questo moto di diffusione genera una pressione detta *pressione osmotica* π che può essere messa in evidenza se a contatto con la soluzione viene messa una membrana permeabile alle molecole del solvente ma impermeabile alle particelle di soluto.



Quando una *membrana semipermeabile* viene frapposta tra un solvente puro e una soluzione (solvente + soluto) si manifesta il fenomeno *osmotico*



Si definisce *pressione osmotica* π di una soluzione:

la pressione che si deve esercitare al di sopra della soluzione per prevenire il diffondere di solvente puro nella soluzione attraverso una membrana semipermeabile

Legge di van't Hoff

La legge che governa la *pressione osmotica* di soluzioni *diluite*



Jacobus Henricus van 't Hoff
Rotterdam (1852) - Steglitz (1911)
Premio Nobel per la Chimica 1901

$$\pi V = n RT$$

da cui:

$$\pi = RT c \text{ (} c = \text{molarità)}$$

$$\pi = \text{pressione osmotica}$$

c = concentrazione specie in soluzione

**la pressione osmotica di una soluzione è proporzionale
alla sua molarità**

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

i vari parametri hanno il medesimo significato che avevano
nell'equazione di stato dei gas **ideali**

$$\pi = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \qquad \pi = M \cdot R \cdot T$$

Per 2 stati diversi della soluzione vale

$$\frac{\pi_1 V_1}{T_1} = \frac{\pi_2 V_2}{T_2}$$

**Volumi uguali di soluzioni diverse ma aventi tutte la stessa
pressione osmotica contengono alla stessa temperatura lo stesso
numero di particelle di soluto.**

Due soluzioni aventi uguale pressione osmotica si dicono isotoniche e se non si verificano fenomeni di dissociazione o associazione presentano la stessa molarità.

Se il soluto è un elettrolita forte che si dissocia in v ioni, allora il numero di particelle presenti è v volte la concentrazione molare. Perciò:

$$\begin{array}{l} \text{Elettrolita} \\ \text{FORTE} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \pi \cdot V = n \cdot v \cdot R \cdot T \\ \pi = M \cdot v \cdot R \cdot T \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Elettrolita} \\ \text{DEBOLE} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \pi V = n [1+(v-1)\alpha]RT \\ \pi = M [1+(v-1)\alpha]RT \end{array} \right.$$

α : grado di dissociazione; n : n. di moli iniziali;

$n(1-\alpha)$: n. di moli indissociate; $n\alpha v$: n. di moli dissociate

Esempio 1. Calcolare la pressione osmotica di una soluzione 0,30 M di zucchero ad una temperatura di 20°C.

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$R = 0,0821 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

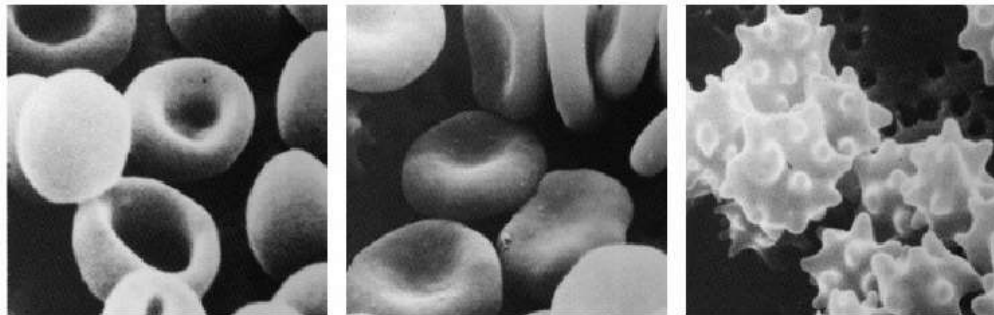
$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 20 + 273,15 = 293 \text{ K}$$

$$\pi = 0,30 \text{ mol/l} \cdot 0,0821 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K} = 7,2 \text{ atm}$$

Osmosi nei processi biologici

- La differenza di concentrazione dentro e fuori della cellula genera una pressione osmotica.
- L'acqua passa nella soluzione più concentrata, mantenendo la cellula turgida.



Pressione Osmotica e Sangue

- Le pareti cellulari sono membrane semipermeabili
- La pressione osmotica non puo' cambiare, altrimenti le cellule vengono danneggiate
- Il flusso di acqua da un globulo rosso verso l'ambiente deve essere all'equilibrio

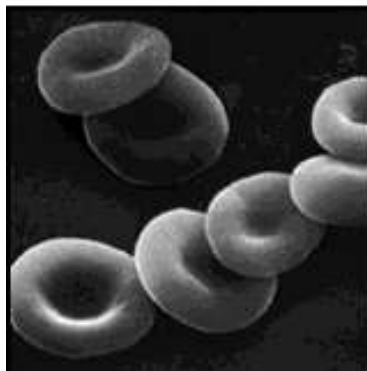
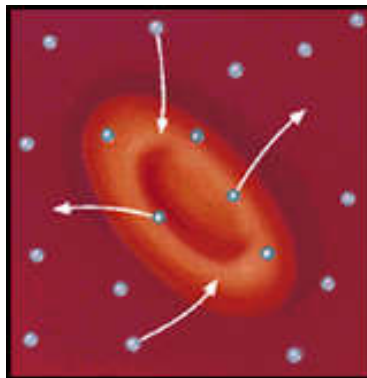


5% glucosio e 0.9% NaCl

Osmosi e Globuli Rossi

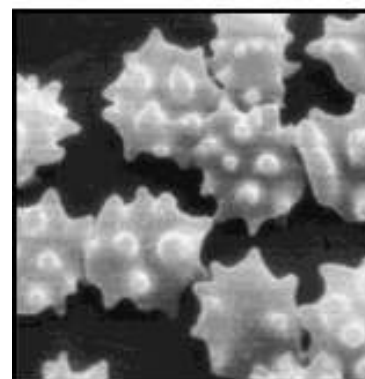
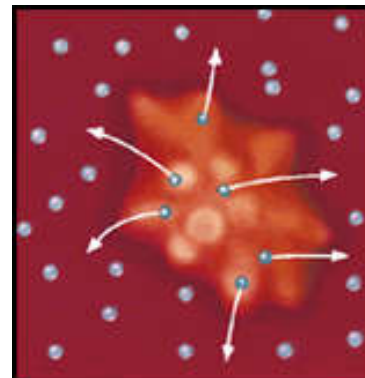
Soluzione Isotonica

La soluzione esterna ha la stessa concentrazione dei globuli rossi



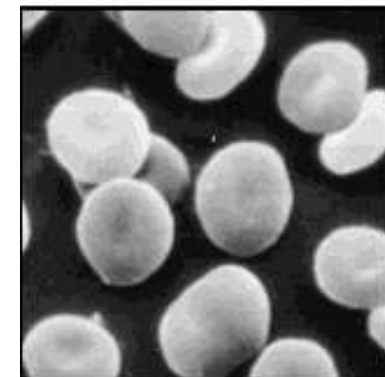
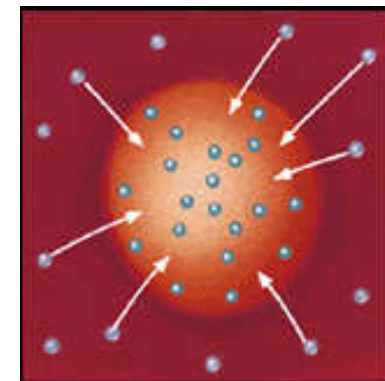
Soluzione Iperotonica

La concentrazione della soluzione esterna e' piu' alta
Raggrinzimento



Soluzione Ipotonica

La concentrazione della soluzione esterna e' piu' bassa
Emolisi



Il Caso del Marinaio Naufrago



Un marinaio naufraga su un'isola deserta senza acqua dolce da bere. Sa che i soccorsi arriveranno in 8 giorni, ma che senz'acqua puo' sopravvivere solo per 7 giorni.

Con il vento a favore tuttavia, la nave di salvataggio arriva già' dopo 5 giorni, ma trova il marinaio morto sulla spiaggia.

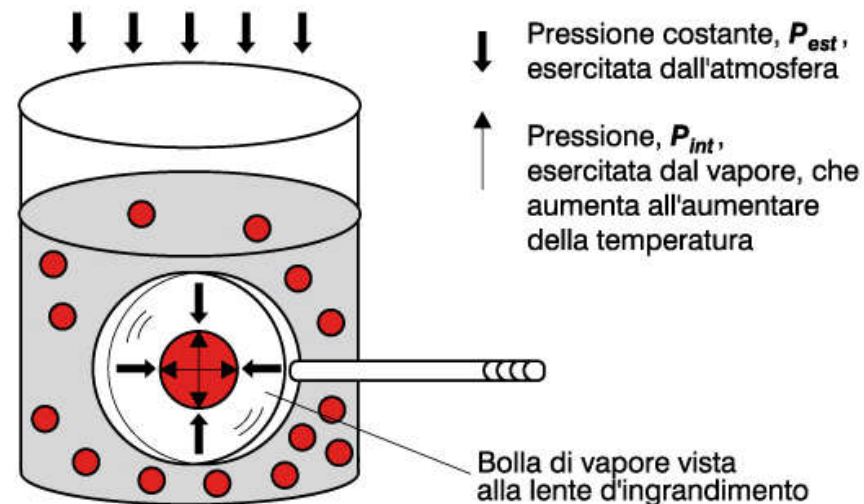
Cosa e' successo?

Sperando di sopravvivere piu' a lungo, il marinaio ebbe la pessima idea di bere acqua del mare

ABBASSAMENTO della TENSIONE di VAPORE

Sopra la superficie di ogni liquido e solido sono presenti molecole allo stato di vapore in equilibrio dinamico con il liquido stesso.

La pressione del vapore è detta *tensione di vapore*, è caratteristica di ogni sostanza ed aumenta con la temperatura.



Quando la tensione di vapore raggiunge il valore della pressione atmosferica il liquido bolle e la temperatura corrispondente è la temperatura di ebollizione.

Miscele ideali di 2 liquidi

La tensione di vapore della miscela è data dalla somma dei prodotti delle tensioni di vapore dei 2 componenti puri per le rispettive frazioni molari

Legge di Raoult

$$P = X_A \cdot P_A^\circ + X_B \cdot P_B^\circ$$

P tensione di vapore della soluzione

P_A°, P_B° tensione di vapore rispettivamente dei componente A e B puri

X_A, X_B frazioni molari di A e B

Abbassamento della tensione di vapore

Quando la tensione di vapore di uno dei 2 componenti è trascurabile, se ad es. il soluto è un solido e il solvente un liquido, allora

$$P = X_{\text{solvente}} \cdot P^{\circ}_{\text{solvente}} + X_{\text{soluto}} \cdot P^{\circ}_{\text{soluto}}$$

$$P^{\circ}_{\text{soluto}} \sim 0$$

$$P = X_{\text{solvente}} \cdot P^{\circ}_{\text{solvente}}$$

$$X_{\text{solvente}} + X_{\text{soluto}} = 1$$

$$X_{\text{solvente}} = 1 - X_{\text{soluto}}$$

$$P = (1 - X_{\text{soluto}}) \cdot P^{\circ}_{\text{solvente}} = P^{\circ}_{\text{solvente}} - P^{\circ}_{\text{solvente}} \cdot X_{\text{soluto}}$$

$$\Delta P = P^{\circ}_{\text{solvente}} - P = P^{\circ}_{\text{solvente}} \cdot X_{\text{soluto}}$$

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

Conseguenze dell'abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni sono *l'abbassamento del punto di congelamento e l'innalzamento del punto di ebollizione.*

Queste variazioni sono indipendenti dalla natura del soluto e dipendono dal numero di particelle presenti, nel caso di soluzioni diluite di non-elettroliti sono direttamente proporzionali alla molalità m del soluto.

$$\Delta T_{cr} = k_{cr} \cdot m \quad \Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot m$$

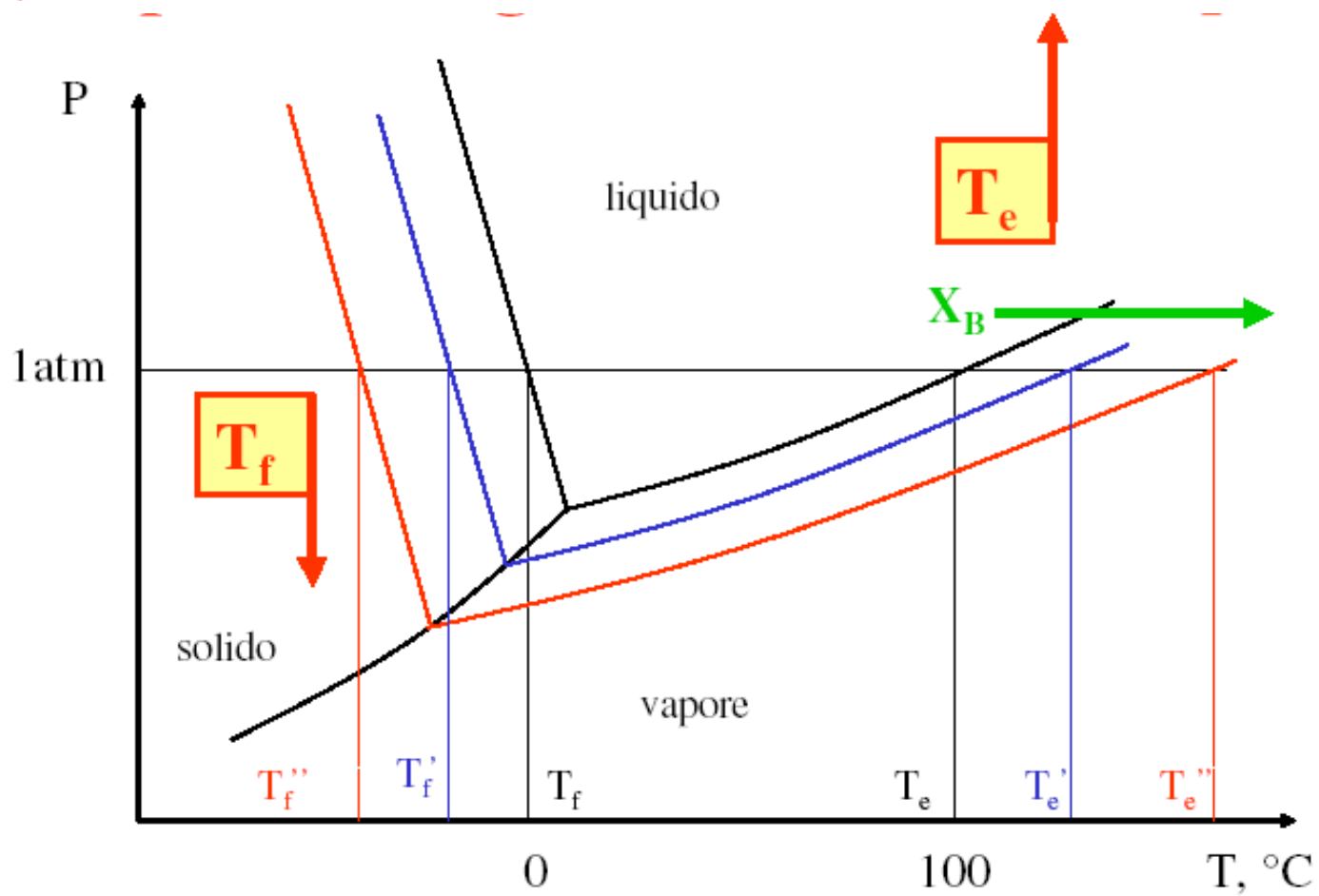
ΔT_{cr} variazione del punto di congelamento

ΔT_{eb} variazione del punto di ebollizione

m molalità

k_{cr} costante crioscopica o abbassamento molale del punto di congelamento

k_{eb} costante ebullioscopica o innalzamento molale del punto di ebollizione



Diagrammi a composizione costante

k_{cr} costante crioscopica
 k_{eb} costante ebullioscopica

- ✓ Variazione dovuta ad una mole di soluto per 1000 g di solvente puro.
- ✓ Sono caratteristiche di ciascun solvente. Es: H₂O $k_{cr} = 1.86 \text{ }^\circ\text{Ckg/mol}$ e $k_{eb} = 0.52 \text{ }^\circ\text{Ckg/mol}$

$$\Delta T_{cr} = T_{\text{solvente}} - T_{\text{soluzione}}$$

variazione del punto di congelamento

$$\Delta T_{eb} = T_{\text{soluzione}} - T_{\text{solvente}}$$

variazione del punto di ebollizione

Elettroliti
forti

$$\Delta T_{cr} = ik_{cr} \cdot m \quad \Delta T_{eb} = ik_{eb} \cdot m$$

i : indice di Van't Hoff \rightarrow n° moli di ioni che si formano per dissociazione

Esempio 2. Una soluzione ottenuta sciogliendo 3,0 g di un non elettrolita in 120 g di acqua congela a $-0,801^{\circ}\text{C}$. L'abbassamento molale del punto di congelamento dell'acqua è di $1,86^{\circ}\text{C}$. Calcolare il peso molecolare del non elettrolita.

$$\Delta T_{\text{cr}} = k_{\text{cr}} \cdot m \quad m = \frac{\Delta T_{\text{cr}}}{k_{\text{cr}}}$$

$$k_{\text{cr}} = 1,86^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$$

$$\Delta T_{\text{cr}} = (0 - (-0,801))^{\circ}\text{C} = 0,801^{\circ}\text{C}$$

$$m = \frac{0,801^{\circ}\text{C}}{1,86^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}} = 0,431 \text{ mol/kg} \quad m = \frac{n_{\text{soluta}}}{1000 \text{ gr solvente}}$$

$$m = \frac{n_{\text{soluta}}}{1000 \text{ gr solvente}} = \frac{g_{\text{soluta}}}{\text{g.mole} \cdot 1000 \text{ gr solvente}}$$

$$= \frac{3,0 \text{ g soluto} \cdot 1000 \text{ g solvente}}{\text{g.mole} \cdot 120 \text{ g solvente}} = \frac{25,0 \text{ g soluto}}{\text{g.mole}}$$

$$\text{g.mole} = \frac{25,0 \text{ g soluto}}{0,431 \text{ mol}} = 58 \text{ g/mol}$$

$$\Delta P = P^{\circ}_{\text{solvente}} - P = P^{\circ}_{\text{solvente}} \cdot X_{\text{soluto}} ; \quad P = X_A \cdot P^{\circ}_A + X_B \cdot P^{\circ}_B$$

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T ;$$

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

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

$$\Delta T_{\text{cr}} = T_{\text{solvente}} - T_{\text{soluzione}}$$

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

$$\Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{soluzione}} - T_{\text{solvente}}$$

Dissociazione e associazione

abbassamento della pressione parziale di vapore $P = i P^{\circ} X$

innalzamento della temperatura di ebollizione $\Delta T_{\text{eb}} = i k_{\text{eb}} m$

abbassamento della temperatura di congelamento $\Delta T_{\text{cr}} = i k_{\text{cr}} m$

pressione osmotica $\pi = i RT M$

$i > 1$: dissociazione

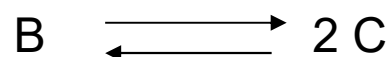
$i < 1$: associazione

Esercizi

Proprietà colligative

1. Calcolare la tensione di vapore a 30°C di una soluzione acquosa contenente un composto organico ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$) all'11.2 % in peso.
2. Calcolare il numero di molecole di acqua contenute in un recipiente di 5.0 dm^3 saturo di vapor d'acqua a 25°C .
3. Calcolare l'abbassamento della tensione di vapore a 20°C di una soluzione 0.100 M in cloroformio di un composto organico di PM 248.5 (densità della soluzione a $20^{\circ}\text{C} = 1.519\text{ g/cm}^3$). La tensione di vapore del CHCl_3 a 20°C è $6.46 \cdot 10^3\text{ Pa}$.
4. L'analisi di un composto organico ha dato i seguenti risultati: C = 18.3%; H = 0.51%; Br = 81.2%. 0.795 g di questa sostanza sono sciolti in 23.7 g di cloroformio e la soluzione bolle a 61.53°C a $1.01 \cdot 10^5\text{ Pa}$. Trovare la formula molecolare del composto.
5. Calcolare di quanto si abbassa la temperatura di congelamento dell'acqua quando in 100 g di acqua sono sciolti rispettivamente 25 g di CH_3OH , 25 g di glicerolo [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] e 25 g di NaCl.

6. Sciogliendo 0.860 g di Lil in 50 g di acido acetico glaciale il punto di congelamento dell'acido si abbassa di 0.25°C . Calcolare il PM medio di Lil.
7. Una soluzione acquosa di acido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) al 10% in peso ha una densità di 1.050 g/cm^3 . Calcolare la pressione osmotica della soluzione a 22°C .
8. Una soluzione 0.112 M in benzene di una sostanza A è isotonica, alla medesima temperatura, con una soluzione in benzene 0.083 M di un composto B che si dissocia parzialmente secondo la reazione:



Si calcoli il coefficiente i di Vant'Hoff per il composto B.

9. Si deve preparare una soluzione fisiologica di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) in acqua che abbia la stessa pressione osmotica del sangue a 37°C (7.50 atm). Si calcoli quanti grammi di glucosio occorre sciogliere per ogni litro di soluzione.
10. Calcolare la differenza di pressione osmotica esistente tra una soluzione 0.125 M di glucosio e una 0.086 M di cloruro di sodio a 298 K .