

# Soluzioni

## Definizione

miscela omogenea di due o più specie chimiche. È usuale chiamare il componente in maggiore quantità solvente e gli altri soluti.

Nel caso in cui le specie chimiche siano in stati di aggregazione diversa è uso parlare di dispersioni omogenee. In questo caso il solvente rappresenta il componente disperdente e i soluti i componenti dispersi.

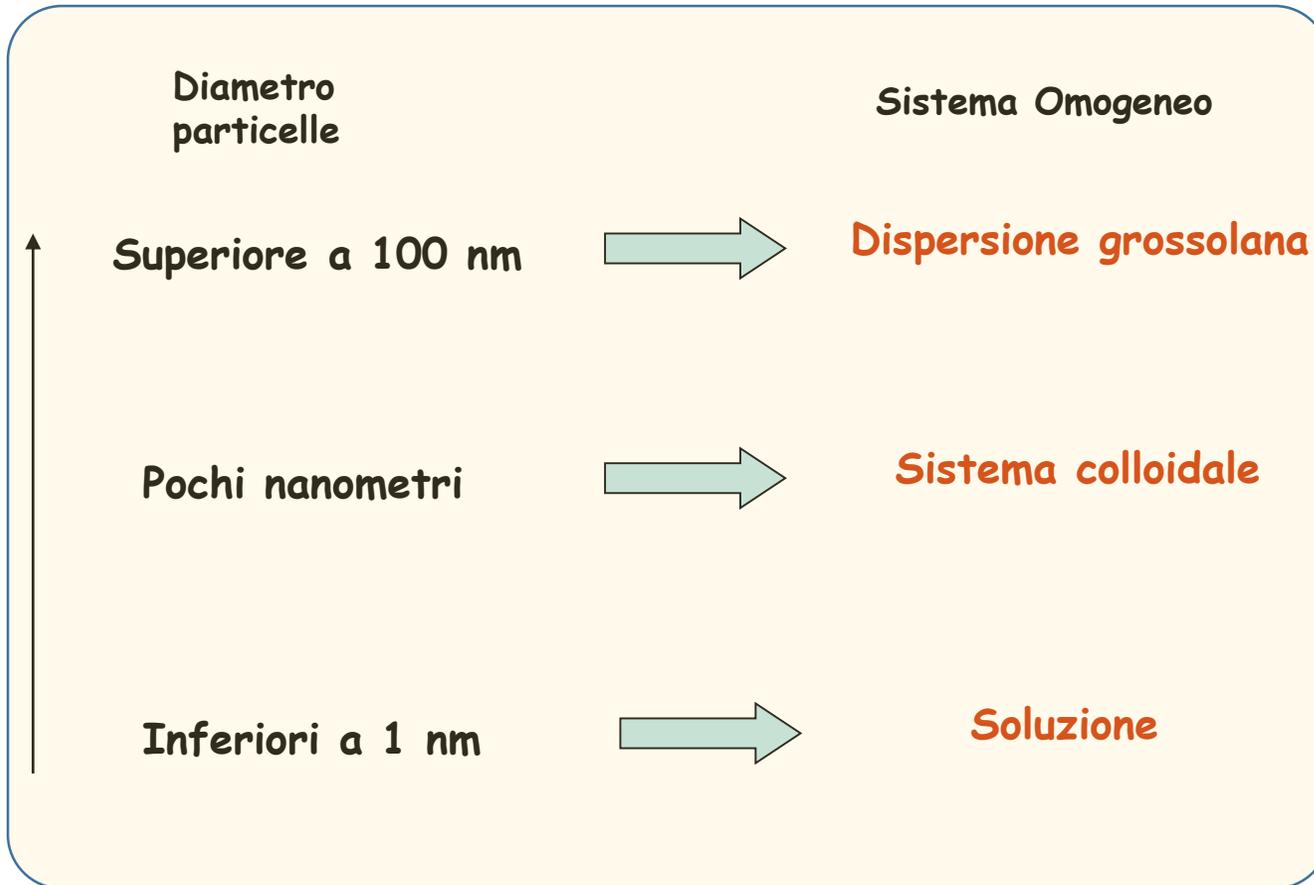
## Esempi

Aria.....	miscela di gas ( $N_2$ , $O_2$ , $CO_2$ )
etanolo in acqua (vino).....	miscela di liquidi
Leghe metalliche Ag-Au (oreficeria).....	miscela di solidi
bevande gassate.....	dispersione di gas in liquido
Sale o zucchero in acqua.....	dispersione di solido in liquid
idrogeno in palladio.....	dispersione di gas in solido
mercurio in argento.....	dispersione di liquido in solic



# Omogeneità?

Nelle soluzioni il concetto di omogeneità è strettamente legato alle dimensioni delle particelle disperse.



La nebbia e le nuvole, il fumo, la schiuma da barba, il polistirolo, il budino, il formaggio, la maionese sono sistemi omogenei, ma non sono soluzioni, sono invece sistemi colloidali.

# Fase del soluto, del solvente e della soluzione

**TABELLA 13.1** Tipi comuni di soluzioni

Fase della soluzione	Fase del soluto	Fase del solvente	Esempio
Soluzione gassosa	Gas	Gas	Aria (principalmente ossigeno e azoto)
Soluzione liquida	Gas	Liquido	Soda e acqua gassata (CO <sub>2</sub> e acqua)
	Liquido	Liquido	Vodka (etanolo e acqua)
	Solido	Liquido	Acqua di mare (sale ed acqua)
Soluzione solida	Solido	Solido	Ottone (rame e zinco) ed altre leghe

**In una soluzione, il componente presente in maggiore quantità è chiamato SOLVENTE ed è responsabile dello stato di aggregazione della soluzione. I componenti presenti in minore quantità sono chiamati SOLUTI**

# Come si misura la composizione di una soluzione. La concentrazione

Unità basate sui rapporti ponderali indipendenti dalla temperatura

## Frazione molare

$$x_j = \frac{n_j}{n_t}$$

La somma delle frazioni molari di tutti i componenti è, per definizione, uguale all'unità. Questa unità di misura è di uso soprattutto nelle miscele di gas, liquidi e solidi quando cioè non si distingue il ruolo del soluto e quello del solvente.

## Percentuale in massa

$$\%(m/m) = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluzione}}} \times 100$$

È spesso usata per esprimere la concentrazione di soluti gassosi, come nel caso dell'HCl.

Nel caso di soluzioni molto diluite: ppm o ppb. Usata per esempio per misurare la concentrazione degli inquinanti nell'aria o nell'acqua.

$$ppm = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluzione}}} \times 10^6$$

$$ppb = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluzione}}} \times 10^9$$

## Molalità

$$m = \frac{n \text{ moli soluto}}{\text{kg di solvente}}$$

Questa unità di misura è comoda quando si analizzano le proprietà di un solvente in funzione della quantità di soluto in esso disperso (Proprietà Colligative).

# Come si misura la composizione di una soluzione. La concentrazione

Unità basate sui rapporti volumetrici dipendenti dalla temperatura

## Percentuale in volume

$$\%(V / V) = \frac{V_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}} \times 100$$

esprime il rapporto (in %) tra il volume di un componente e quella della soluzione. È usata nel caso di miscele liquide. Ad esempio il grado alcolico di una bevanda.

## Molarità

$$M = \frac{n}{V}$$

Questa unità di misura è di larghissimo impiego nel caso di soluzioni di solidi in liquidi. È comoda essenzialmente perché per misurare la quantità di un componente è sufficiente prelevare un certo volume di soluzione: operazione semplice e di routine in laboratorio.

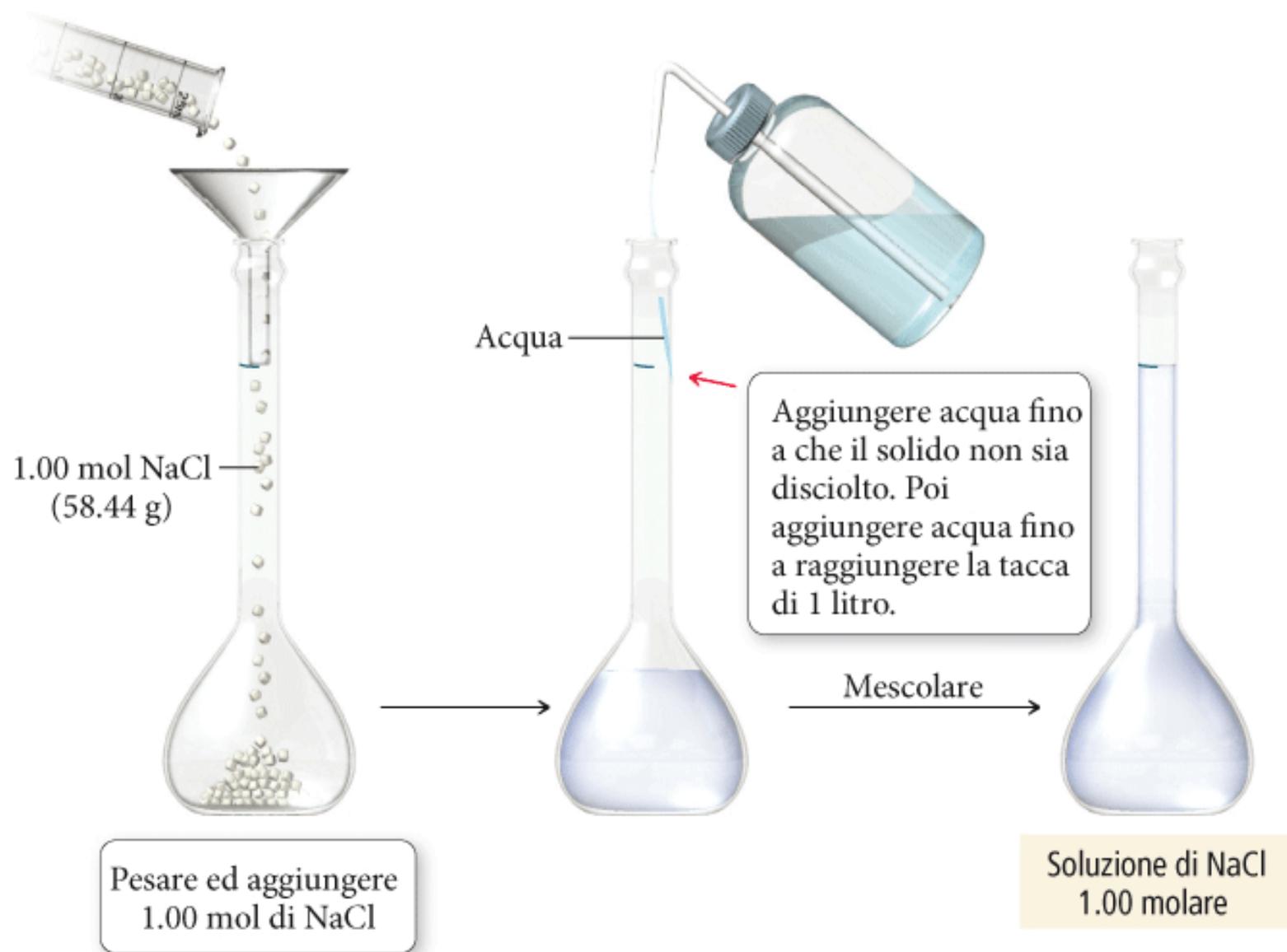
Le unità di misura fin qui viste sono tra loro tutte interconvertibili. In particolare, però, per passare da quelle basate su rapporti ponderali a quelle basate su rapporti volumetrici e viceversa bisogna conoscere la densità della soluzione.

**TABELLA 13.5 Modi per esprimere la concentrazione delle soluzioni**

Nome	Definizione	Unità di misura
Molarità (M)	$\frac{\text{quantità di soluto (in mol)}}{\text{volume di soluzione (in L)}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Molalità (m)	$\frac{\text{quantità di soluto (in mol)}}{\text{massa di solvente (in kg)}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
Frazione molare ( $\chi$ )	$\frac{\text{quantità di soluto (in mol)}}{\text{quantità totale di soluto e solvente (in mol)}}$	nessuna
Percentuale in moli (mol %)	$\frac{\text{quantità di soluto (in mol)}}{\text{quantità totale di soluto e di solvente (in mol)}} \times 100$	%
Parti in massa	$\frac{\text{massa di soluto}}{\text{massa di soluzione}} \times \text{fattore moltiplicativo}$	
Percentuale in massa (%)	Fattore moltiplicativo = 100	%
Parti per milione in massa (ppm)	Fattore moltiplicativo = $10^6$	ppm
Parti per miliardo in massa (ppb)	Fattore moltiplicativo = $10^9$	ppb
Parti in volume (% , ppm, ppb)	$\frac{\text{volume di soluto}}{\text{volume di soluzione}} \times \text{fattore moltiplicativo}^*$	

\*I fattori moltiplicativi per le parti in volume e le parti in massa sono gli stessi.

## Preparazione di una soluzione ad una data concentrazione



### Esempio 4.5 Calcolo della concentrazione di una soluzione

Qual è la molarità di una soluzione in cui 25.5 g di KBr sono disciolti in acqua a sufficienza per ottenere 1.75 L di soluzione?

**PREMESSA** È fornita la massa di KBr e il volume della soluzione e si chiede di trovare la sua molarità.

**DATI:** 25.5 g di KBr, 1.75 L di soluzione

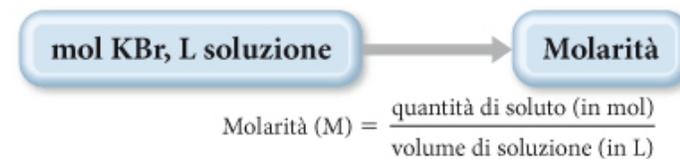
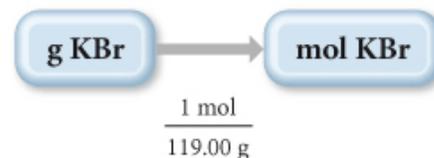
**INCOGNITE:** molarità (M)

**STRATEGIA** Quando si imposta il piano concettuale, si pensi alla definizione di molarità, la quantità di soluto *in moli* per litro di soluzione.

È data la massa di KBr, quindi prima si utilizza la massa molecolare di KBr per convertire i g di KBr in moli di KBr.

Poi si utilizzano le moli di KBr ed i litri di soluzione per calcolare la molarità.

#### IMPOSTAZIONE



#### RELAZIONI UTILIZZATE

massa molecolare KBr = 119.00 g/mol

**RISOLUZIONE** Seguire il piano concettuale. Iniziare con i g di KBr e convertirli in moli di KBr; poi utilizzare le moli di KBr ed i L di soluzione per calcolare la molarità.

#### RISULTATO

$$25.5 \text{ g KBr} \times \frac{1 \text{ mol KBr}}{119.00 \text{ g KBr}} = 0.21429 \text{ mol KBr}$$

$$\text{molarità (M)} = \frac{\text{quantità di soluto (in mol)}}{\text{volume di soluzione (in L)}}$$

$$= \frac{0.21429 \text{ mol KBr}}{1.75 \text{ L soluzione}}$$

$$= 0.122 \text{ M}$$

## Esempio 4.6 Utilizzo della molarità nei calcoli

Quanti litri di una soluzione 0.125 M di NaOH contengono 0.255 mol di NaOH?

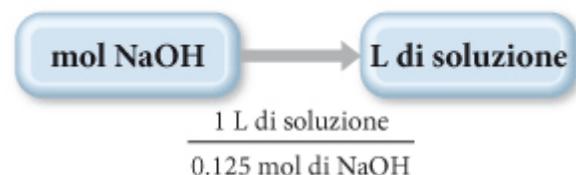
**PREMESSA** È data la concentrazione di una soluzione di NaOH. È richiesto di calcolare il volume di soluzione che contiene una data quantità (in moli) di NaOH.

**DATI:** soluzione di NaOH 0.125 M, 0.255 mol di NaOH

**INCOGNITE:** volume della soluzione di NaOH (in L)

**STRATEGIA** Il piano concettuale parte dalle moli di NaOH e mostra la conversione in L di soluzione utilizzando la molarità come fattore di conversione.

**IMPOSTAZIONE**



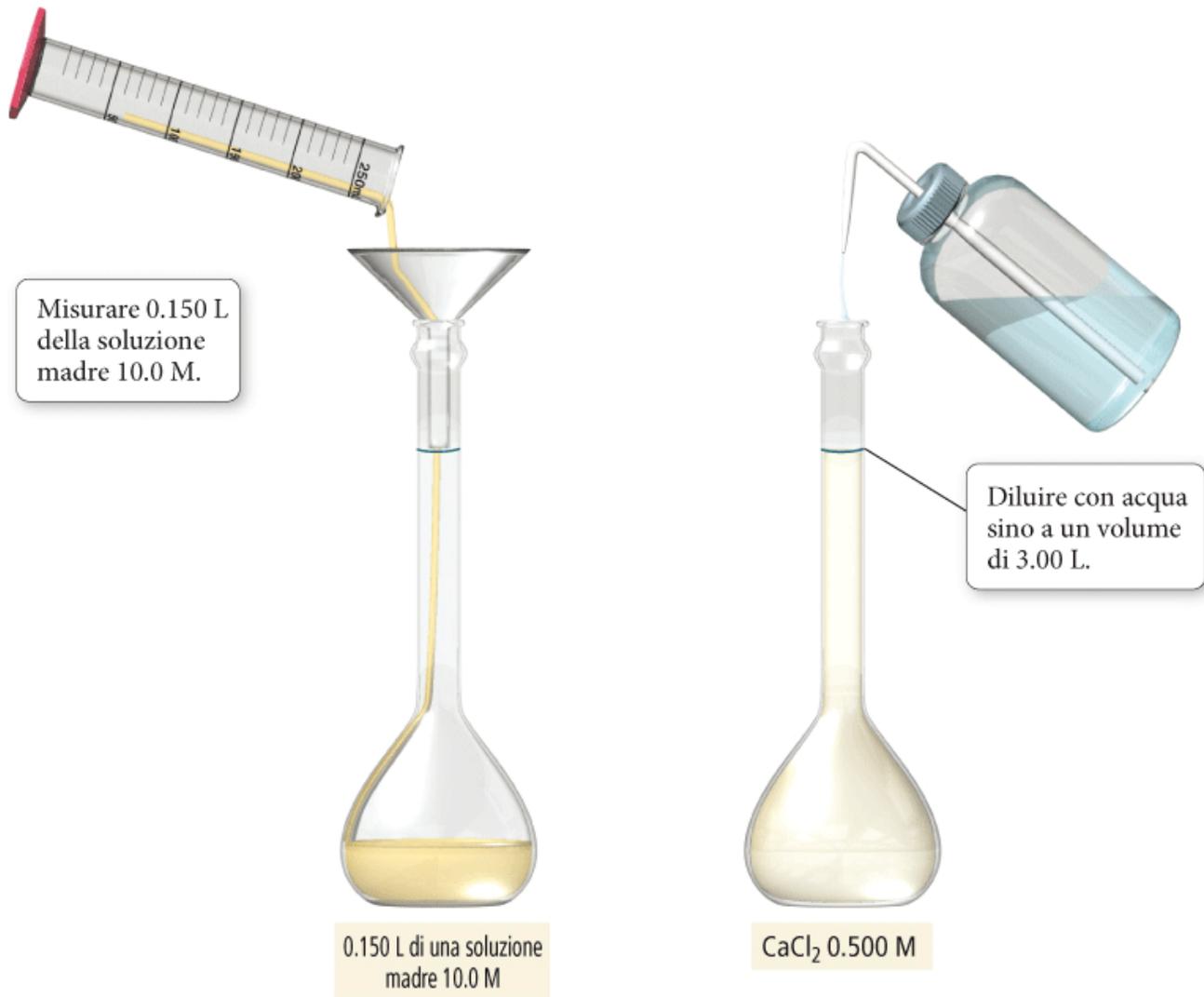
**RELAZIONI UTILIZZATE** NaOH 0.125 M =  $\frac{0.125 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L di soluzione}}$

**RISOLUZIONE** Seguire l'impostazione. Iniziare con le moli di NaOH e convertirle in L di soluzione.

**RISULTATO**

$$0.255 \text{ mol NaOH} \times \frac{1 \text{ L di soluzione}}{0.125 \text{ mol NaOH}} = 2.04 \text{ L di soluzione}$$

## Diluire una soluzione



$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$
$$\frac{10.0 \text{ mol}}{\cancel{\text{L}}} \times 0.150 \cancel{\text{L}} = \frac{0.500 \text{ mol}}{\cancel{\text{L}}} \times 3.00 \cancel{\text{L}}$$
$$1.50 \text{ mol} = 1.50 \text{ mol}$$

## Esempio 4.7 Diluizione di una soluzione

A che volume è necessario diluire 0.200 L di una soluzione 15.0 M di NaOH per ottenere una soluzione 3.00 M di NaOH?

**PREMESSA** Sono dati il volume iniziale, la concentrazione iniziale e la concentrazione finale della soluzione e bisogna determinare il volume finale.

**DATI:**

$$V_1 = 0.200 \text{ L}$$

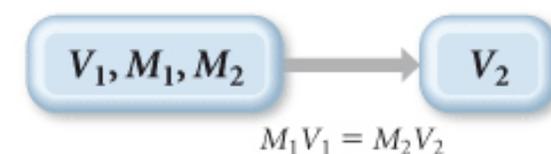
$$M_1 = 15.0 \text{ M}$$

$$M_2 = 3.00 \text{ M}$$

**INCOGNITE:**  $V_2$

**STRATEGIA** L'Equazione 4.1 correla i volumi iniziali e finali e le concentrazioni delle soluzioni nei problemi di diluizione. È richiesto di trovare  $V_2$ . Le altre quantità ( $V_1$ ,  $M_1$  e  $M_2$ ) sono tutte date dal problema.

**IMPOSTAZIONE**



**RELAZIONI UTILIZZATE**  $M_1V_1 = M_2V_2$

**RISOLUZIONE** Iniziare con l'equazione per la diluizione delle soluzioni e ricavare  $V_2$ . Sostituire le quantità richieste e calcolare  $V_2$ .

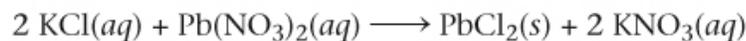
Preparare la soluzione diluendo 0.200 L della soluzione madre ad un volume totale di 1.00 L ( $V_2$ ). La soluzione risultante avrà una concentrazione 3.00 M.

**RISULTATO**

$$\begin{aligned} M_1V_1 &= M_2V_2 \\ V_2 &= \frac{M_1V_1}{M_2} \\ &= \frac{15.0 \text{ mol/L} \times 0.200 \text{ L}}{3.00 \text{ mol/L}} \\ &= 1.00 \text{ L} \end{aligned}$$

## Esempio 4.8 Stechiometria delle soluzioni

Che volume (in L) di una soluzione 0.150 M di KCl reagirà completamente con 0.150 L di una soluzione 0.175 M di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  secondo la seguente equazione chimica bilanciata?



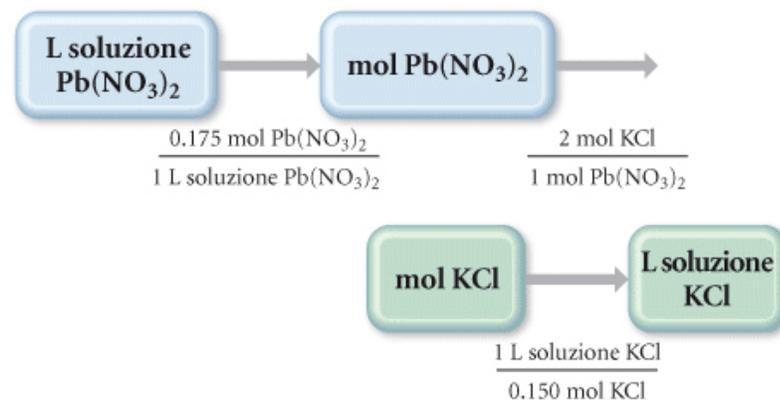
**PREMESSA** Sono dati il volume e la concentrazione di una soluzione di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Si chiede di trovare il volume della soluzione di KCl (ad una data concentrazione) necessario per reagire con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

**STRATEGIA** L'impostazione segue il seguente schema: volume di A  $\rightarrow$  quantità A (in moli)  $\rightarrow$  quantità di B (in moli)  $\rightarrow$  volume di B. Le concentrazioni molari delle soluzioni di KCl e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  possono essere utilizzate come fattori di conversione fra le moli dei reagenti in queste soluzioni ed i loro volumi. I coefficienti stechiometrici dell'equazione

**DATI:** 0.150 L di una soluzione di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , soluzione 0.175 M di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; soluzione 0.150 M di KCl

**INCOGNITE:** volume della soluzione di KCl (in L)

### IMPOSTAZIONE

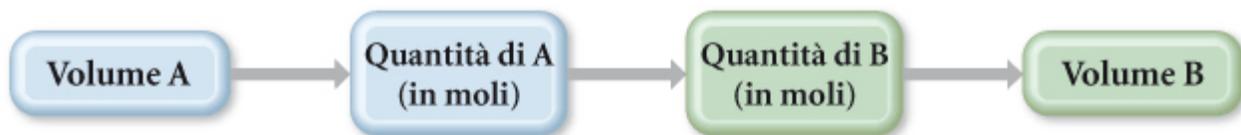


### RELAZIONI UTILIZZATE

$$M \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 = \frac{0.175 \text{ mol } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ L soluzione } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$$

$$2 \text{ mol KCl} : 1 \text{ mol } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$$

$$M \text{ KCl} = \frac{0.150 \text{ mol KCl}}{1 \text{ L soluzione KCl}}$$



### RISULTATO

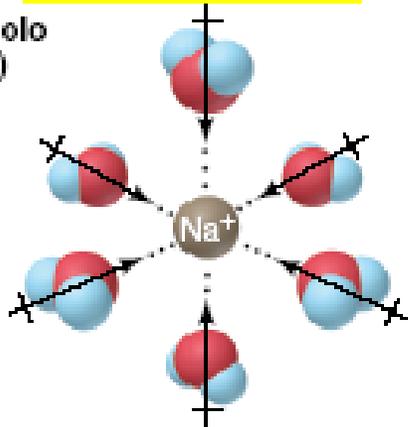
$$0.150 \text{ L soluzione } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \times \frac{0.175 \text{ mol } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ L soluzione } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{2 \text{ mol KCl}}{1 \text{ mol } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{1 \text{ L soluzione KCl}}{0.150 \text{ mol KCl}} = 0.350 \text{ L soluzione KCl}$$

# Forze esistenti tra i componenti di una soluzione

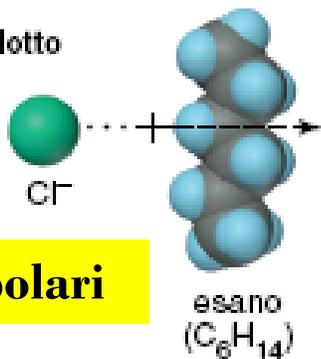
Se scioglio un composto ionico

in acqua

forza ione-dipolo  
(40–600)



forza ione-dipolo indotto  
(3–15)

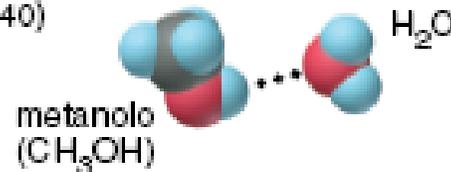


In solventi apolari

Se scioglio un composto molecolare polare

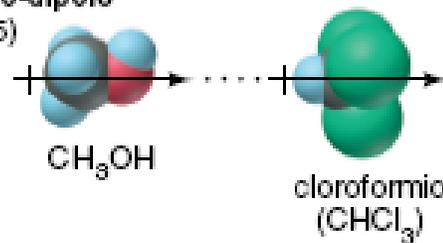
In solventi protici

legame idrogeno  
(10–40)



In solventi aprotici

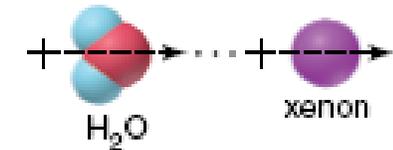
forza dipolo-dipolo  
(5–25)



Se scioglio un composto molecolare apolare

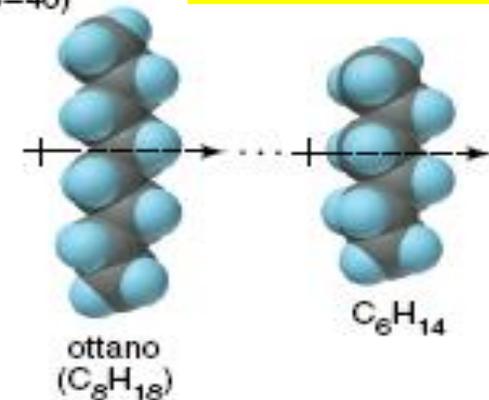
Gas in acqua

forza dipolo-dipolo indotto  
(2–10)



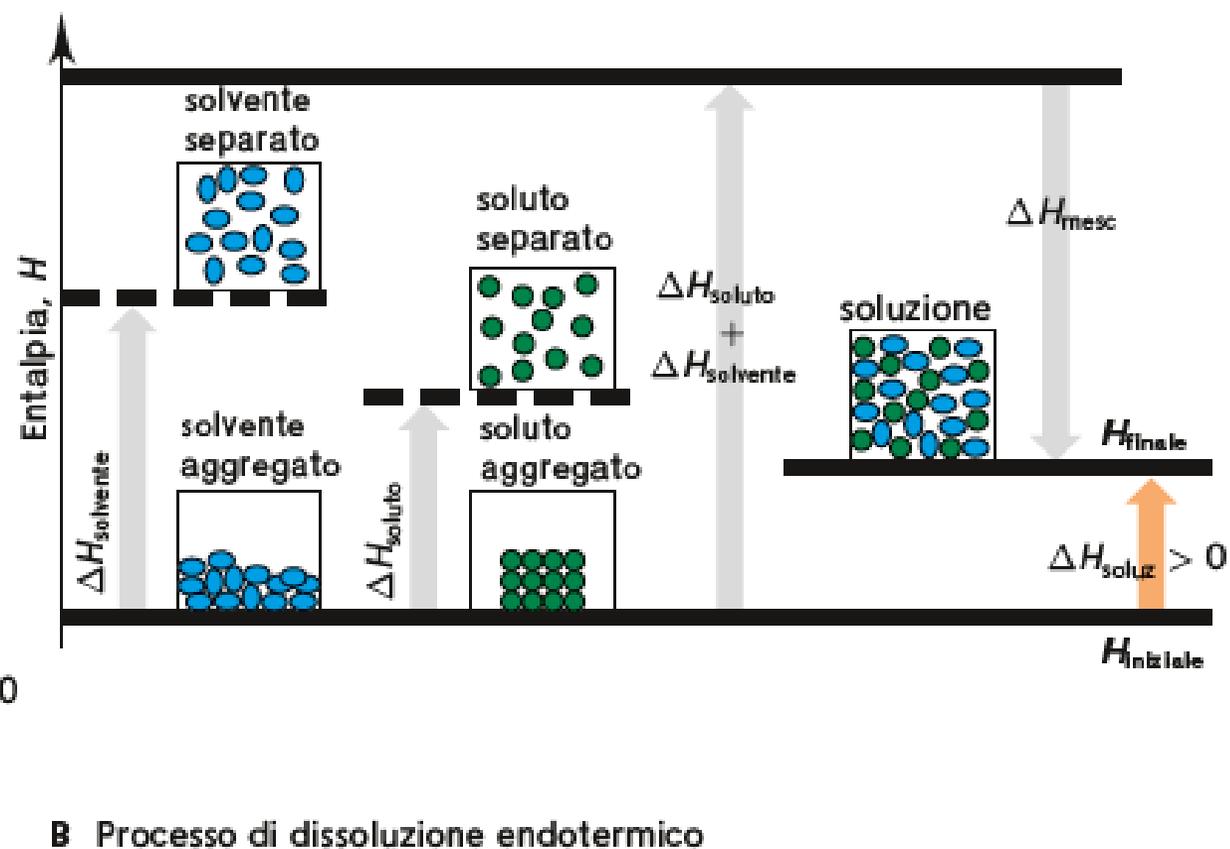
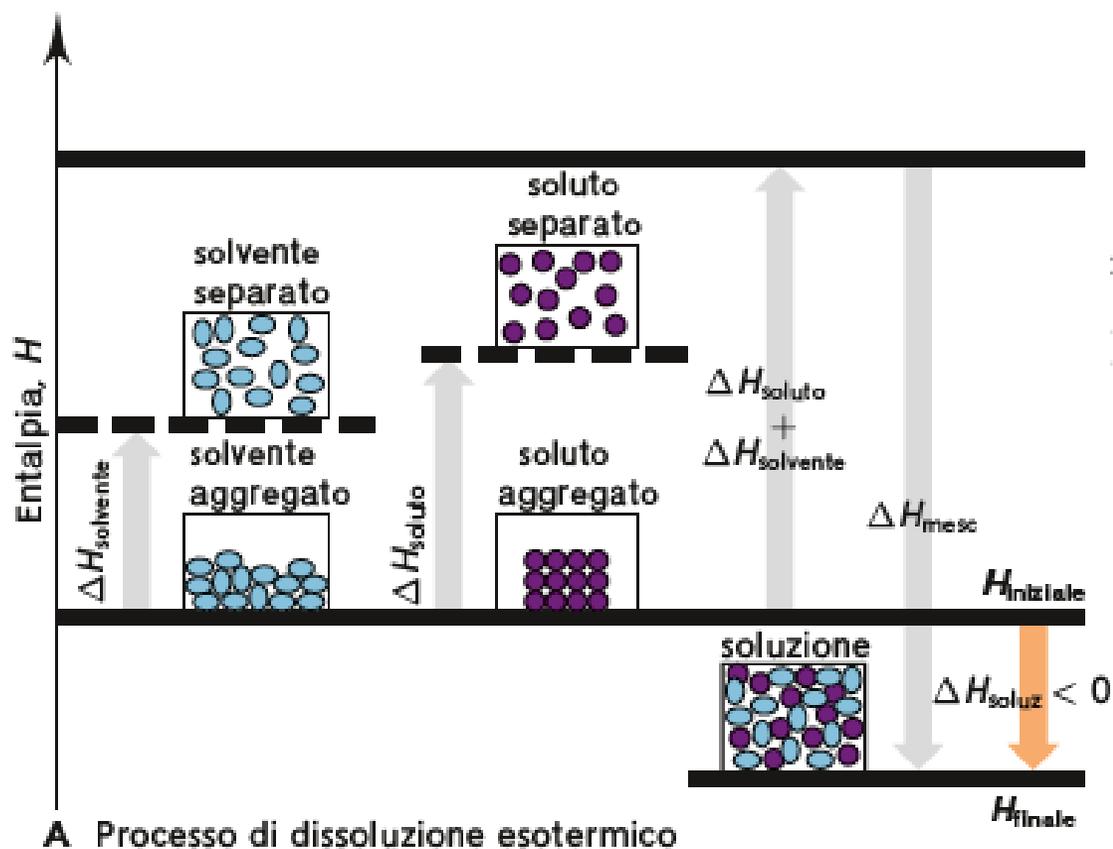
forza di dispersione  
(0,05–40)

Liquidi apolari

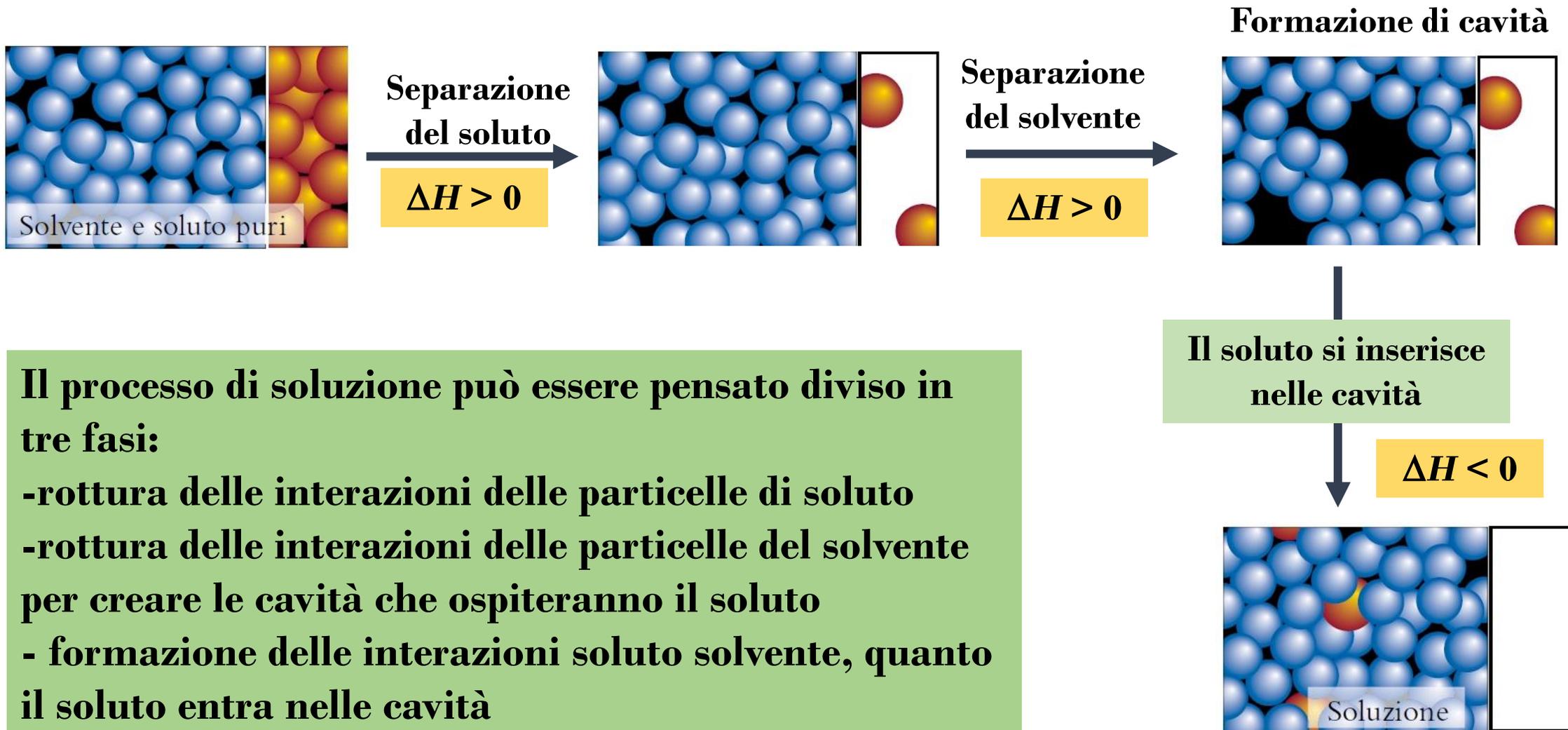


# Termochimica di soluzione

L'entalpia di soluzione ( $\Delta H_{sol}$ ) è definita come il calore che si sviluppa (processo esotermico) o che si assorbe (processo endotermico) quando si scioglie una mole di soluto in una «grande quantità» di solvente (formazione di una soluzione altamente diluita)



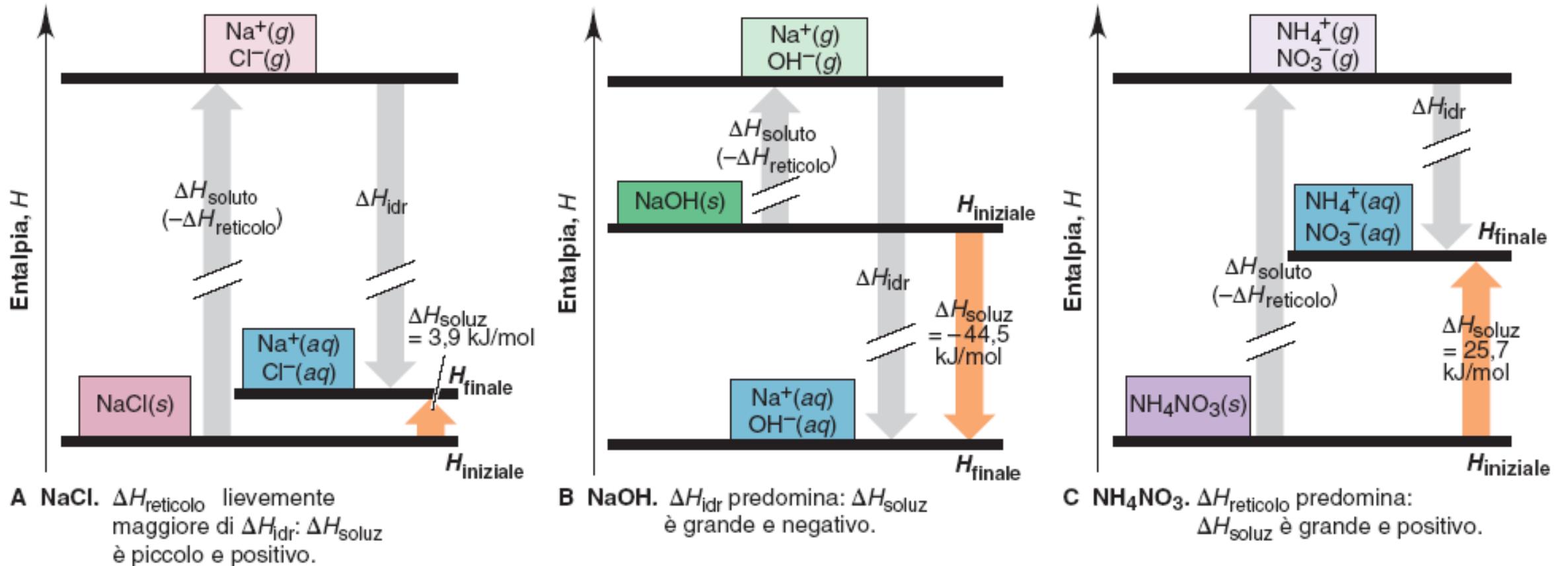
# meccanismo di dissoluzione in liquido



**Il processo di soluzione può essere pensato diviso in tre fasi:**

- rottura delle interazioni delle particelle di soluto
- rottura delle interazioni delle particelle del solvente per creare le cavità che ospiteranno il soluto
- formazione delle interazioni soluto solvente, quanto il soluto entra nelle cavità

# Termochimica di soluzione di cristalli in acqua



Quando il solvente è l'acqua si considera un unico processo chiamato **IDRATAZIONE** che ingloba sia la formazione delle cavità nell'acqua, che la formazione delle interazioni soluto solvente, quando il soluto entra nelle cavità

# Stechiometria nel processo di soluzione in acqua

Si distinguono due casi

**Non elettroliti**

Si dissolvono, ma non si dissociano

Succede solo per composti  
molecolari che andando in soluzione  
non perdono la loro identità



**Elettroliti**

Si dissolvono dissociandosi in ioni

Succede ad alcuni composti  
molecolari molto polari e ai solidi  
ionici

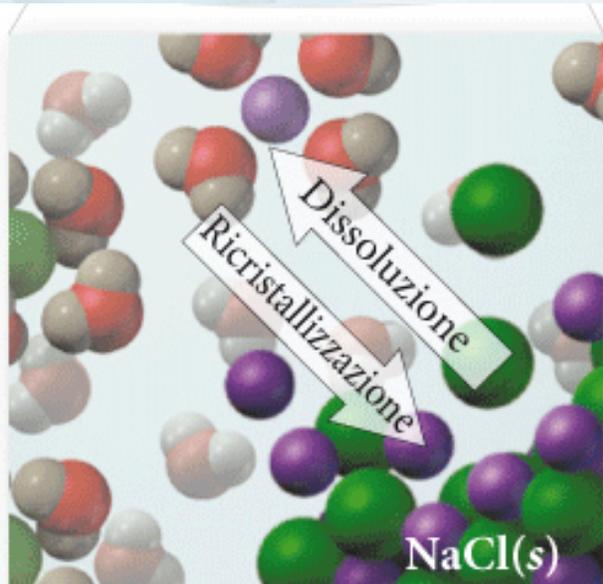


# Solubilità di un solido in liquido



Quando per aggiunta di soluto compare il corpo di fondo, si dice che la soluzione è **SATURA**.

La soluzione arriva a saturazione quando si stabilisce l'equilibrio tra il processo di dissoluzione e quello di ricristallizzazione.



A saturazione, la quantità di soluto disciolto è la massima possibile nel volume di liquido considerato e il rapporto tra il soluto disciolto e il volume di soluzione prende il nome di **solubilità**

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \frac{\text{moli}}{\text{litro}} \\ \text{oppure} \\ S = \frac{\text{gr}}{100\text{ml}} \end{array} \right.$$

Velocità di dissoluzione = Velocità di ricristallizzazione

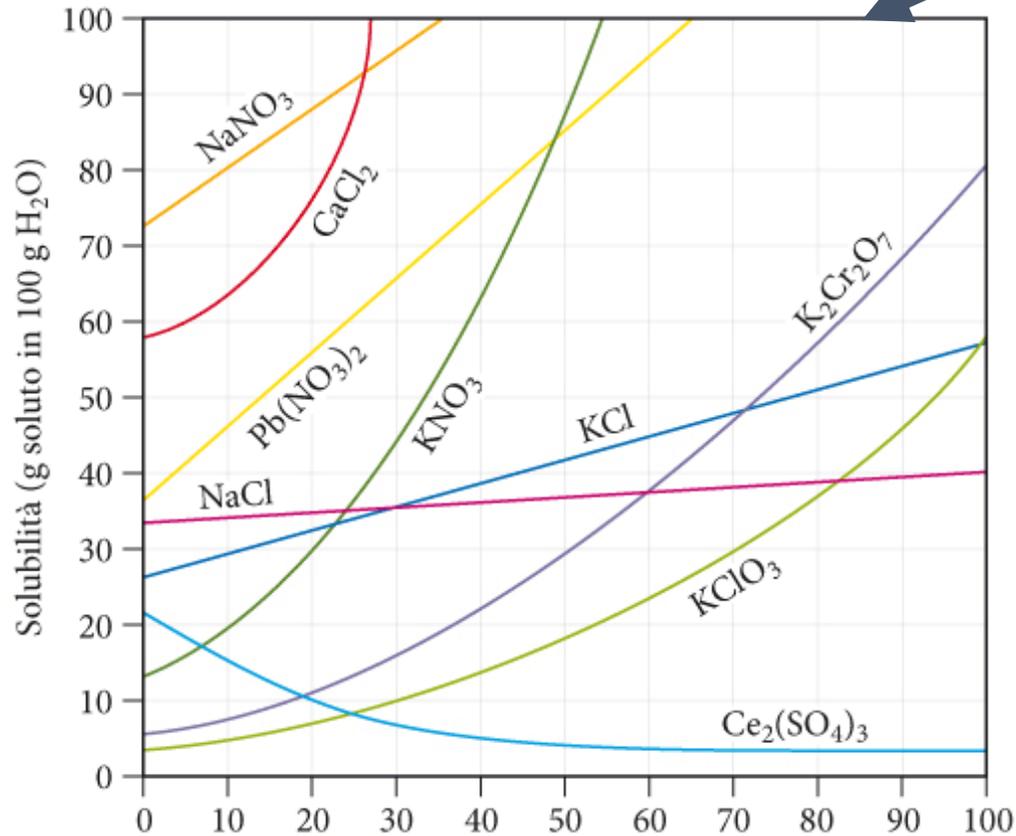
(c) Equilibrio dinamico

# Termodinamica e solubilità

Se la solubilità aumenta con la temperatura, allora il processo è endotermico  $\Delta H_{sol} > 0$

Se la solubilità diminuisce con la temperatura, allora il processo è esotermico  $\Delta H_{sol} < 0$

Curva di solubilità



$$\Delta S_{sol} = \Delta S_{soluto} + \Delta S_{solvente}$$

Quando una sostanza va in soluzione, il  $\Delta S$  del soluto è sempre positivo (si disperde l'energia cinetica delle particelle, come accade per il passaggio da fase condensata a fase vapore).

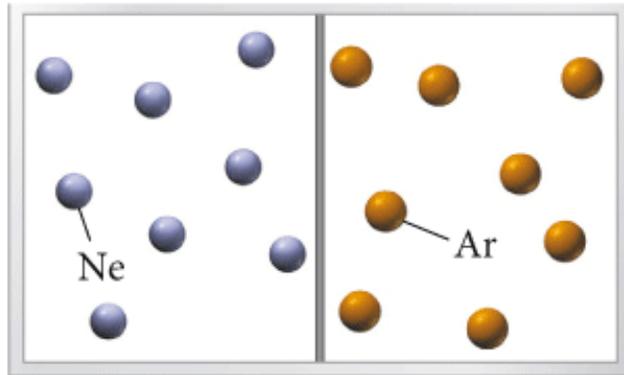
Il valore del  $\Delta S$  del solvente invece dipende dai vincoli che il soluto crea alle molecole di solvente legate ad esso

**Tabella 9.3** • Valori molari di  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , relativi al passaggio in soluzione acquosa di alcuni sali ( $T = 25^\circ\text{C}$ ; 1 mole di sale in  $\sim 200$  moli di acqua [9.14]).

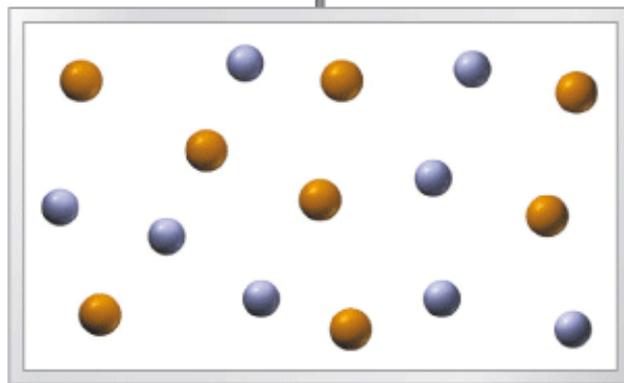
Specie chimica	$\Delta H^\circ$ (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ (J $\cdot$ K $^{-1}$ $\cdot$ mol $^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ )
AgNO <sub>3</sub>	22,5	79,5	-1,2
KNO <sub>3</sub>	34,9	157,9	-12,2
RbBr	21,9	96,7	-6,9
KCl	17,2	75,0	-5,2
SrCl <sub>2</sub>	-52,0	-46,4	-38,2
ZnBr <sub>2</sub>	-66,9	-82,4	-42,3

**Nei casi in cui il processo di soluzione è esotermico, si osserva una diminuzione complessiva di entropia. In questi casi, le forti interazioni tra il soluto e il solvente da un lato spiegano l'esotermicità, dall'altro sono responsabili della diminuzione di entropia del solvente (perdita di gradi di libertà delle molecole)**

# termodinamica delle soluzioni gassose



(a)



(b)

$$\Delta H = 0$$

non ci sono legami da rompere né da formare

$$\Delta S > 0$$

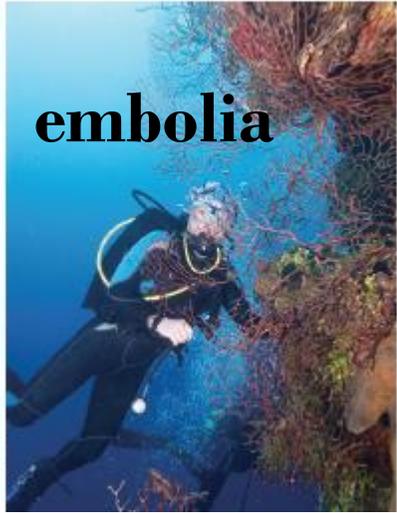
Le pressioni parziali dei gas si abbassano passando da puro a soluzione

$$\Delta G < 0$$

Il processo quindi è sempre spontaneo

$$\Delta G_{sol} = -T\Delta S_{sol} = nRT \cdot (\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2)$$

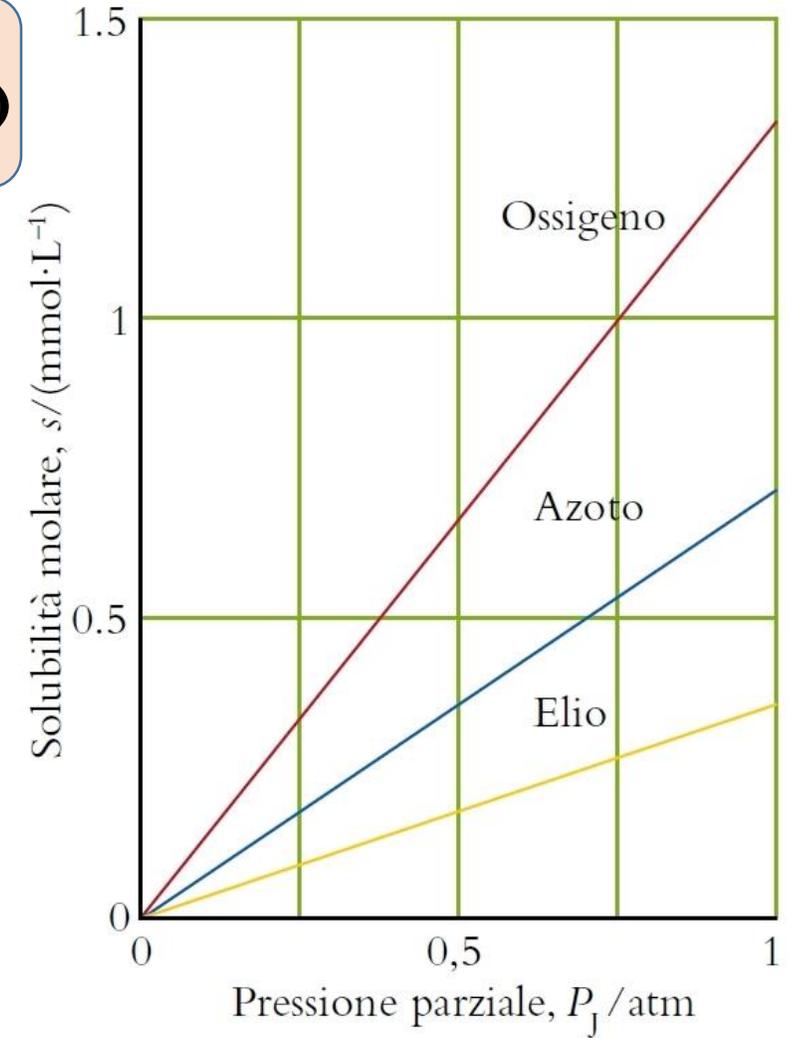
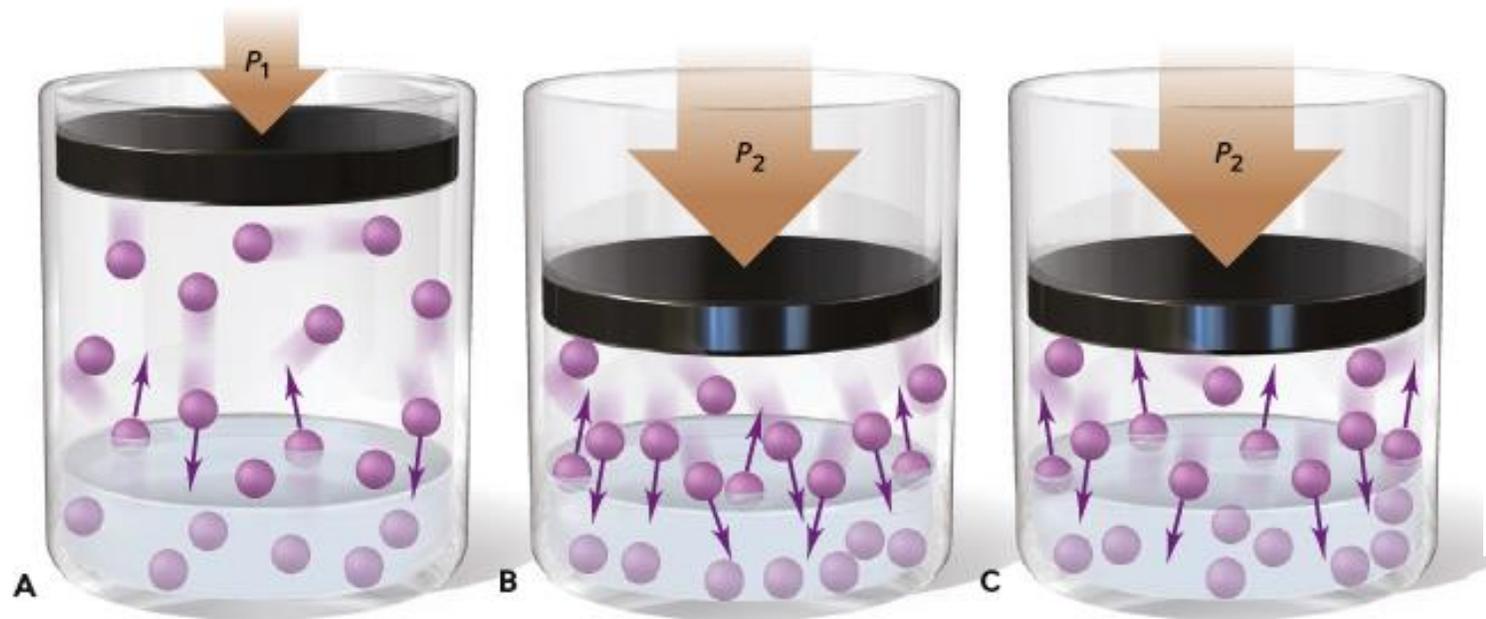
# La legge di Henry



Stechiometria  
di dissoluzione



$$S_i = k_H \cdot P_i$$



# Solubilità tra liquidi

Due liquidi possono essere:  
**totalmente miscibili**, **totalmente immiscibili** o **parzialmente miscibili**

## Liquidi immiscibili

Acqua/olio



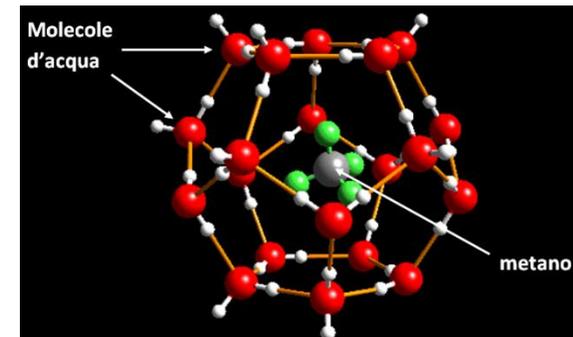
$\Delta H_{\text{sol}}$  generalmente positivo

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

$$\Delta S_{\text{acqua}} \ll 0$$

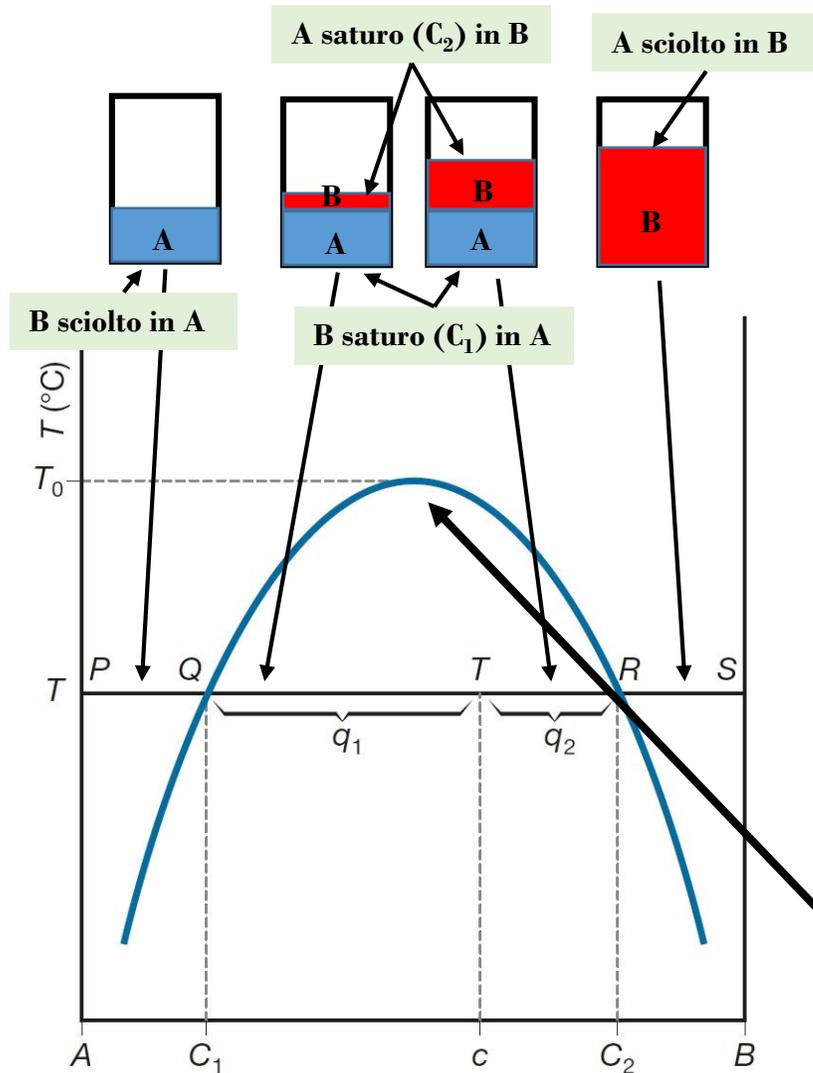
$$\Delta S_{\text{sol}} = \Delta S_{\text{olio}} + \Delta S_{\text{acqua}} < 0$$

formazione di «gabbie»  
(clatrati) che irrigidiscono  
localmente la struttura  
dell'acqua



**EFFETTO IDROFOBICO**

# Liquidi parzialmente miscibili



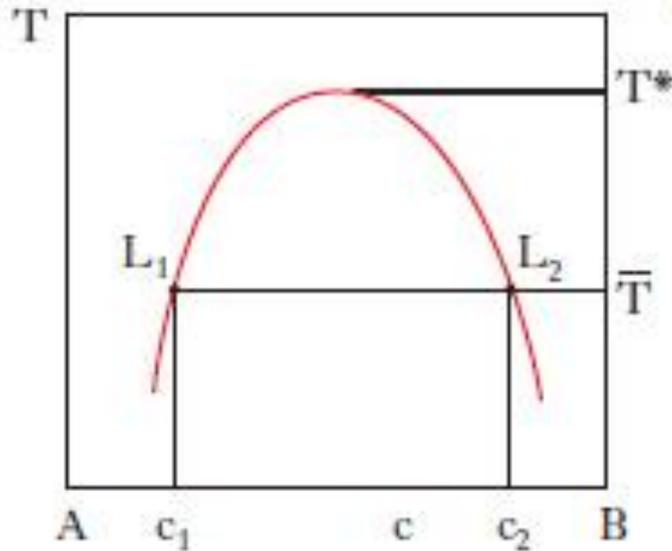
Partiamo da A puro alla temperatura  $T$ . aggiungiamo B, fino alla composizione  $C_1$  (tratto PQ), si ha un'unica fase in cui B è sciolto in A.  $C_1$  rappresenta la solubilità di B in A. Infatti, un'ulteriore aggiunta di B non si scioglie in A, ma forma una fase separata, in cui B rappresenta il solvente e A il soluto. La concentrazione di A in questa nuova fase è  $C_2$ .  $C_2$  rappresenta la solubilità di B in A. Continuando ad aggiungere B (tratto QR) le concentrazioni delle due fasi rimane la stessa, semplicemente aumenta il volume della fase in cui B è solvente. Quando per aggiunta di B si supera la composizione  $C_2$  (tratto RS), si ha un'unica fase di A sciolto in B.

Sopra la temperatura  $T_0$  i liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni.

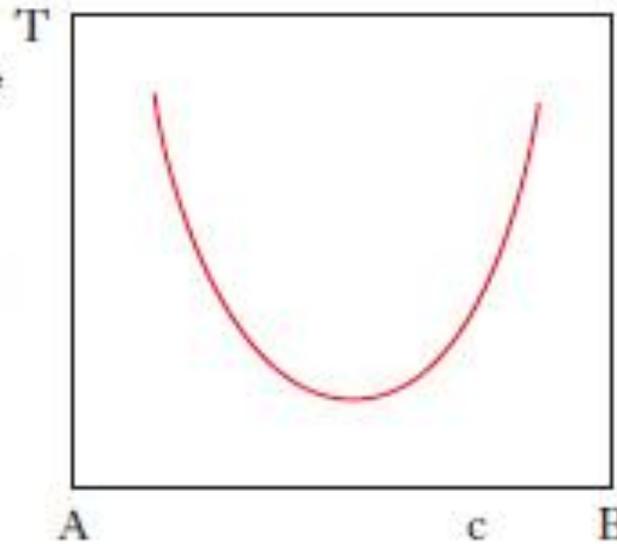
Sopra la temperatura  $T_0$  i liquidi sono **TOTALMENTE MISCIBILI** a tutte le composizioni

# Liquidi parzialmente miscibili

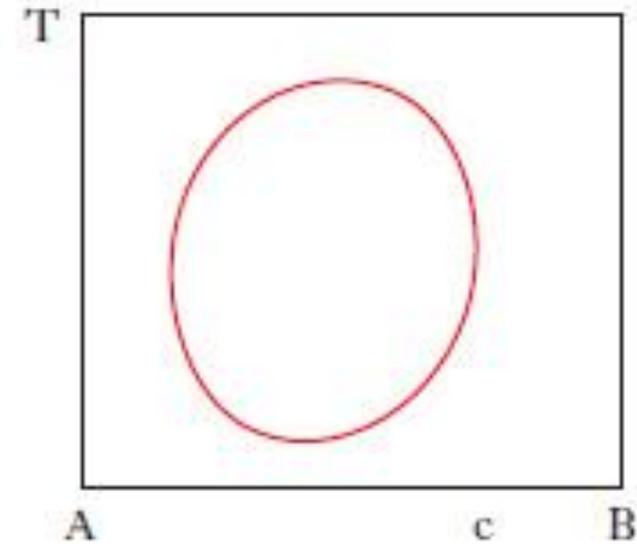
## Lacune di miscibilità



**Metanoalo/cicloesano**  
 **$T=45.6^{\circ}\text{C}$**



**Acqua/trietilammina**  
 **$T=20^{\circ}\text{C}$**



**Acqua/2-etilpiridina**  
 **$T_1=-2^{\circ}\text{C}$**   
 **$T_2=240^{\circ}\text{C}$**

le lacune che presentano una temperatura inferiore - più rare di quelle che presentano una temperatura superiore - si manifestano quando tra i due liquidi esiste la possibilità di formare legami ad idrogeno che diventano più efficaci abbassando la temperatura).

# Proprietà delle soluzioni

- Consideriamo una soluzione di un soluto non volatile e non elettrolita in acqua
- La presenza del soluto altera le proprietà dell'acqua?

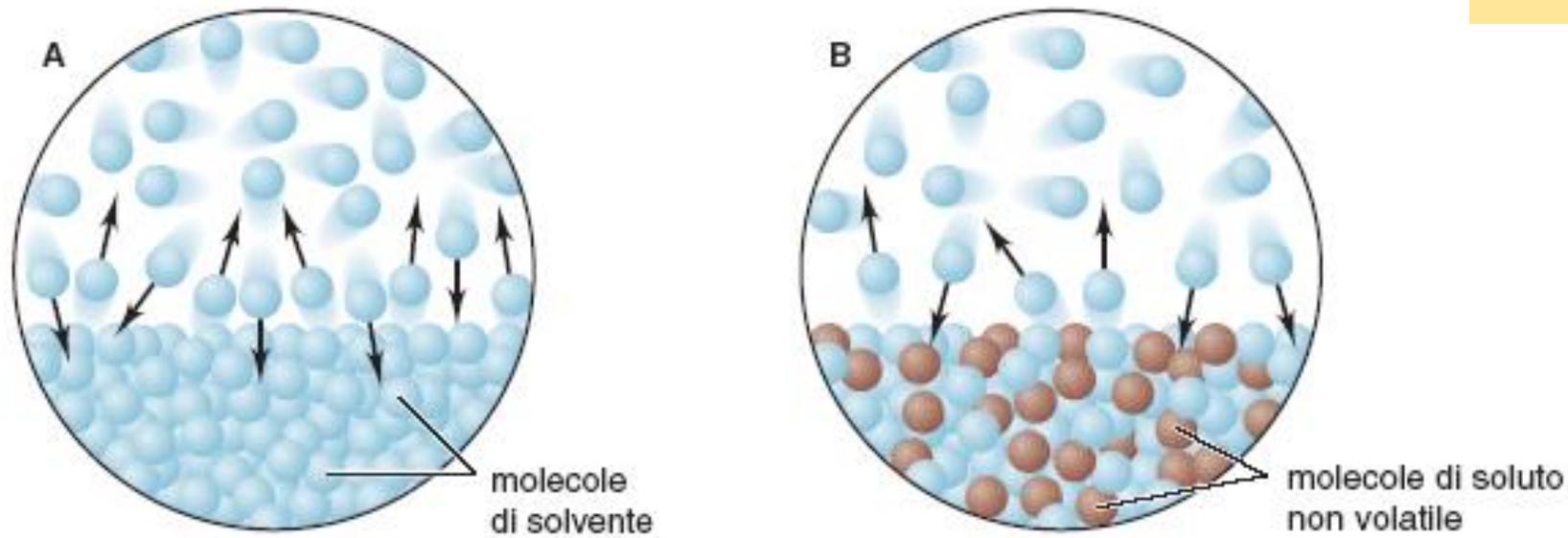
## Legge di Raoult

$$P_s = \chi_A P_A^\circ$$

La pressione di vapore del solvente diminuisce in misura proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione

- La legge di Raoult è rigorosamente valida per soluzioni ideali
- Una soluzione è definita ideale quando  $\Delta H_{sol} = 0$ ,
- In questo caso come per i gas:  $\Delta G_{sol} = -T\Delta S_{sol} = nRT \cdot (\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2)$
- La diluizione del soluto (basse concentrazioni) favorisce la idealità della soluzione (in maniera analoga all'idealità di un gas che è favorita dalle basse pressioni)

# Interpretazione molecolare



Solvente puro

Soluzione



- **L'evaporazione è un processo che avviene sulla superficie del liquido. Il soluto presente sulla superficie ostacola l'evaporazione del solvente diminuendone la sua pressione di vapore**

# Proprietà colligative delle soluzioni (che dipendono solo dal numero delle particelle disciolte)

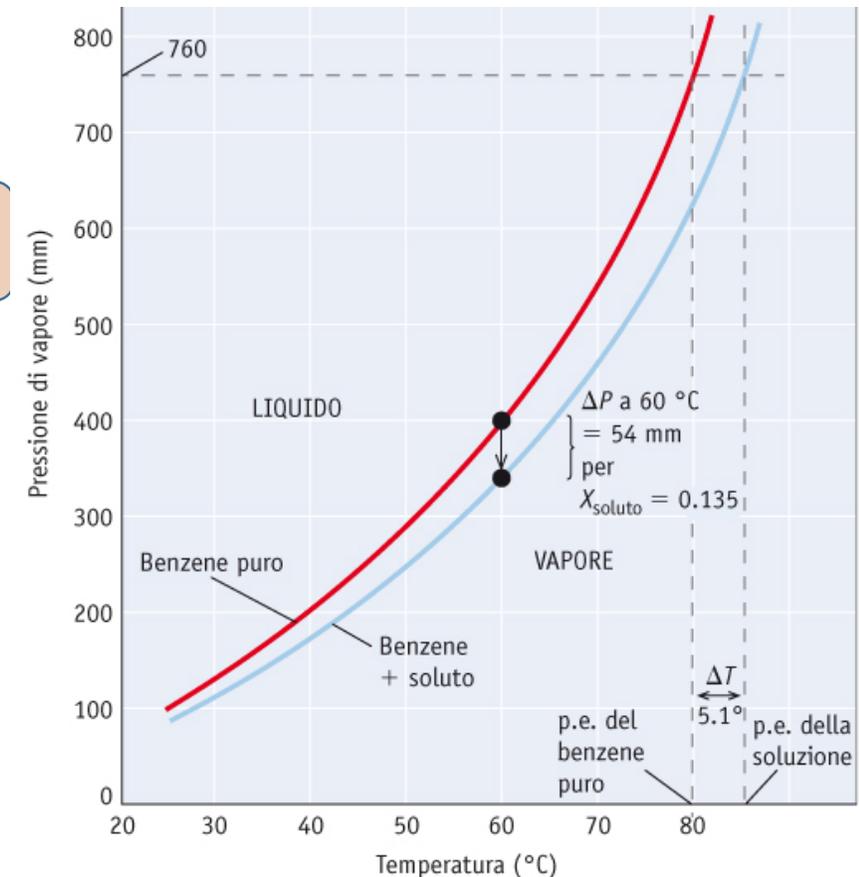
Abbassamento della pressione di vapore: proviamo ad esprimere questa proprietà in funzione del soluto aggiunto

1) Si parte dalla legge di Raoult  $\longrightarrow P_s = \chi_A P_A^\circ$

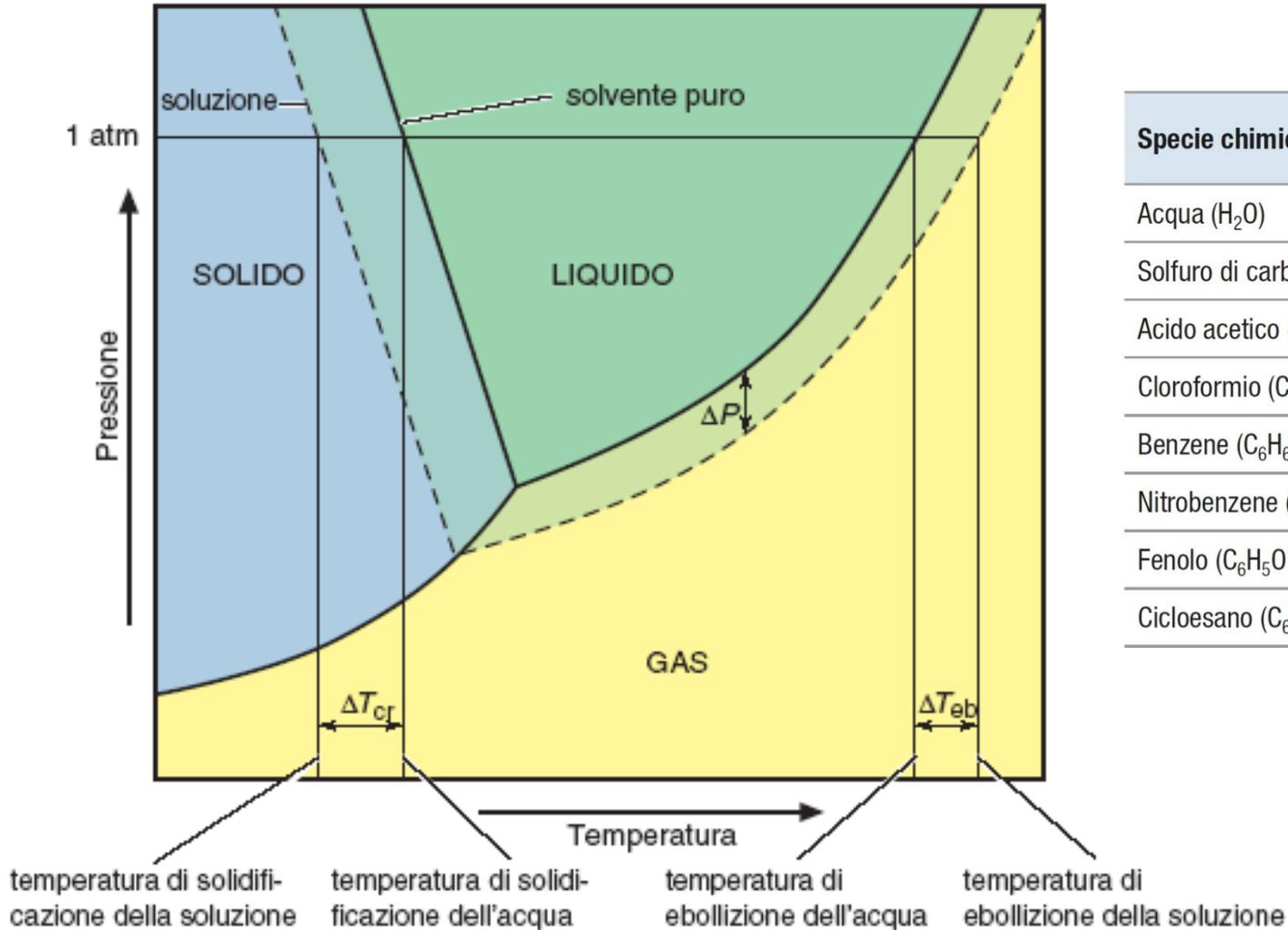
2) Si usa la relazione  $\chi_A + \chi_B = 1 \longrightarrow P_s = (1 - \chi_B) P_A^\circ$

3) Si isola la variazione di pressione  $\longrightarrow \Delta P = \chi_B P_A^\circ$   
di vapore  $\Delta P = P_A^\circ - P_s$

4) Infine si trova che la variazione  
relativa di pressione di vapore è  
uguale alla frazione molare del  
soluto  $\longrightarrow \Delta P / P_A^\circ = \chi_B$



# Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico



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

Specie chimica	$T_{fus}$ (K)	$K_{cr}$ (K · mol <sup>-1</sup> · kg)	$T_{eb}$ (K)	$K_{eb}$ (K · mol <sup>-1</sup> · kg)
Acqua (H <sub>2</sub> O)	273,15	1,86	373,15	0,51
Solfuro di carbonio (CS <sub>2</sub> )	161,16	3,83	318,16	2,34
Acido acetico (H <sub>3</sub> C-COOH)	289,76	3,74	391,66	3,15
Cloroformio (CHCl <sub>3</sub> )	209,66	4,67	334,36	3,76
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	278,66	4,90	353,26	2,53
Nitrobenzene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	278,86	7,02	483,96	5,24
Fenolo (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	316,16	7,40	455,16	3,56
Cicloesano (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	279,66	20,0	354,16	2,79

# Calcolo della massa molare dalle proprietà colligative

**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.

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

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

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

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

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

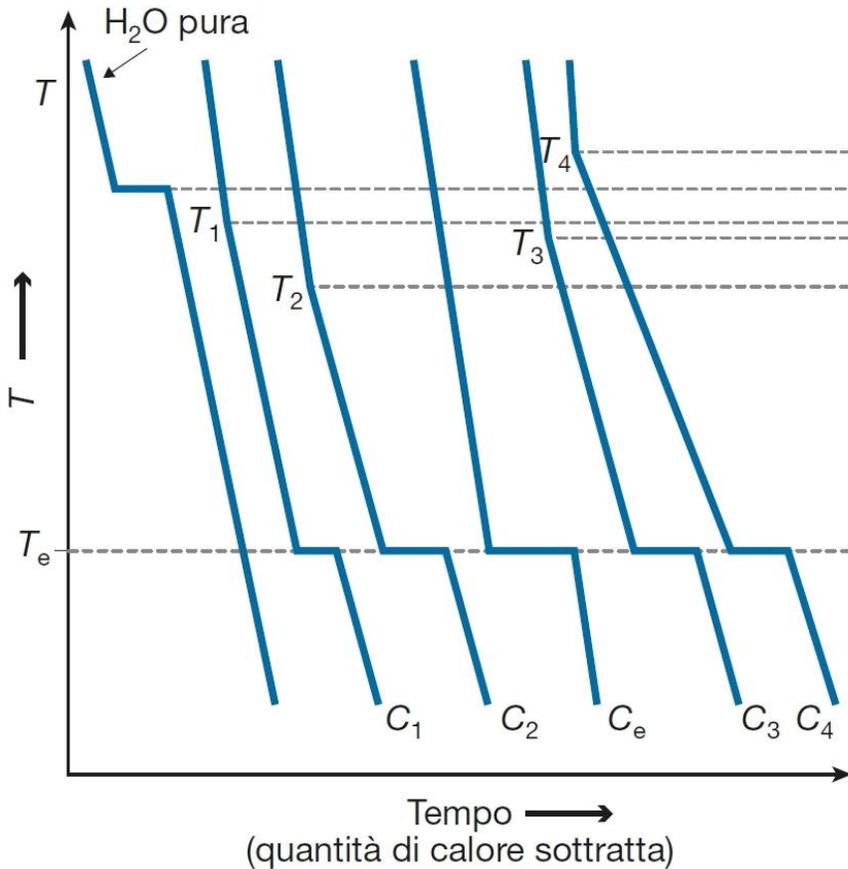
$$= \frac{3,0 \text{ g soluto} \cdot 1000 \text{ g solvente}}{\text{g.mole} \cdot 120 \text{ g solvente}} = \frac{25,0 \text{ g soluto}}{\text{g.mole}}$$

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

# Diagramma eutettico (che fonde bene)

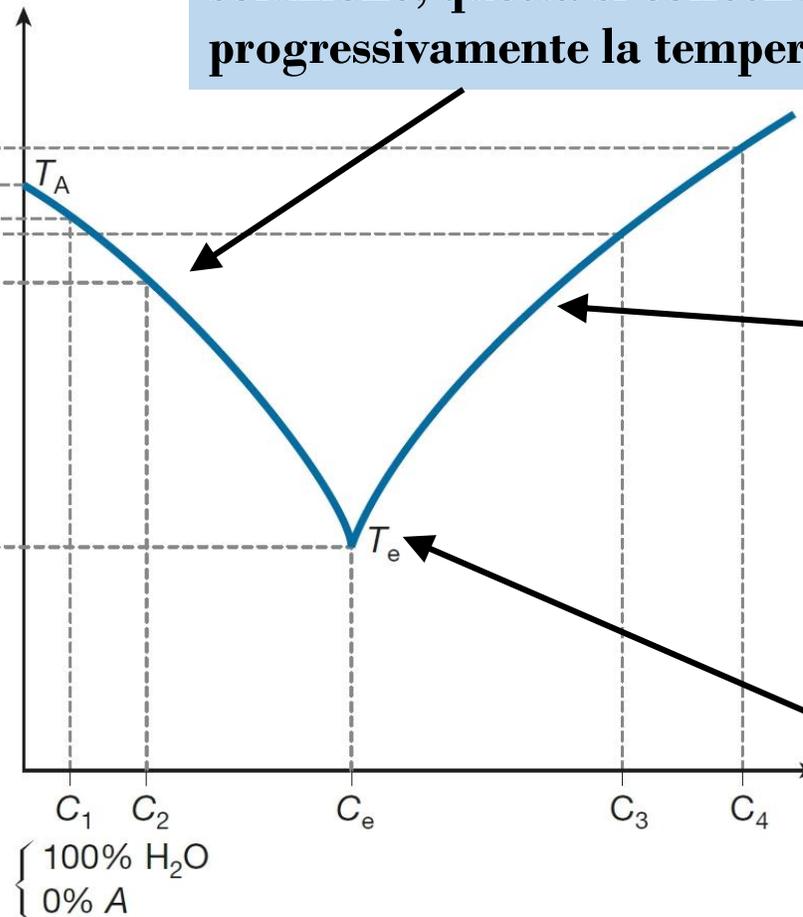
In presenza di un soluto l'acqua inizierà a solidificare a temperatura più bassa ( $T_2 < T_1 < T$ ).

## Curva di raffreddamento



a)

Man mano che i cristalli di ghiaccio puro si separano dalla soluzione, questa si concentra facendo diminuire progressivamente la temperatura di solidificazione.

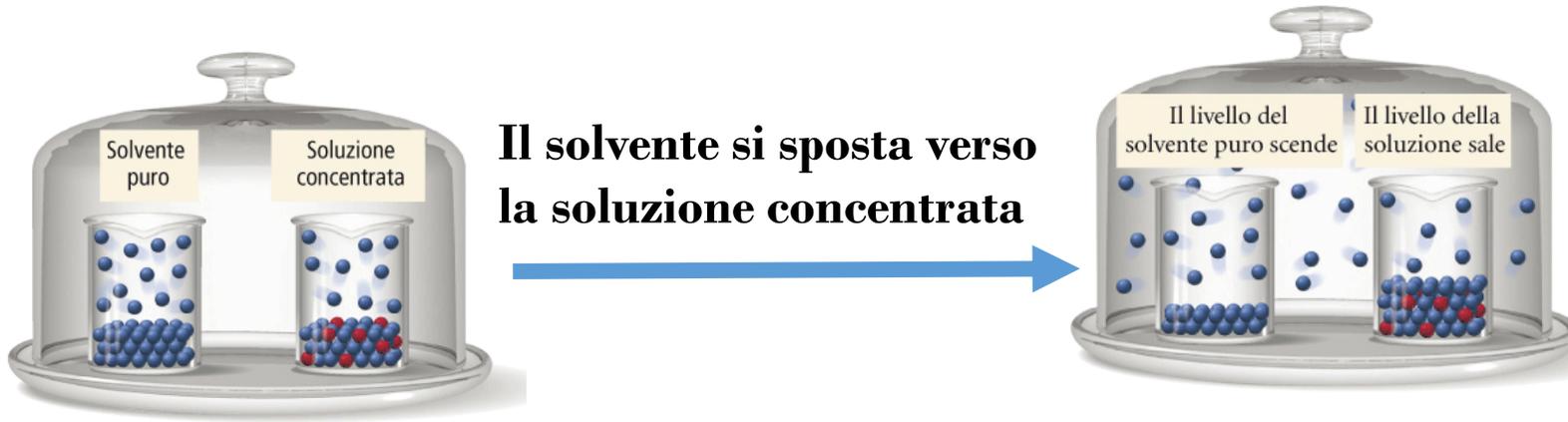


b)

Se la concentrazione del soluto è superiore di quella eutettica, abbassando la temperatura si forma sempre più corpo di fondo (diminuisce la solubilità), fino alla concentrazione eutettica

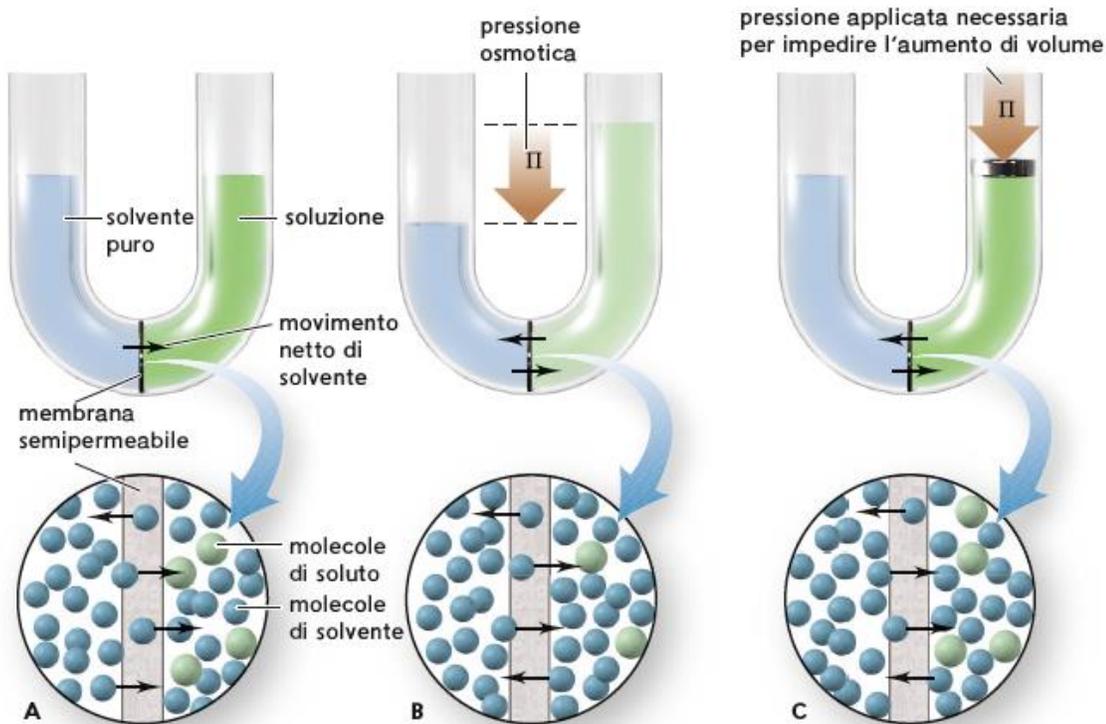
Alla concentrazione eutettica, la temperatura di solidificazione non varia più e contemporaneamente si separeranno dalla soluzione cristalli di ghiaccio puro e cristalli di soluto, lasciando la soluzione sempre alla stessa concentrazione

# Pressione osmotica

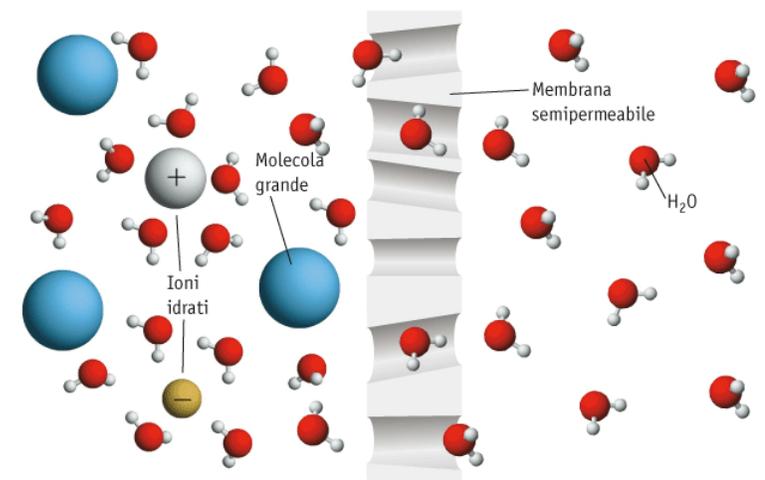


$$\pi = RT \cdot c$$

Assomiglia alla equazione dei gas ideali.  $c$  è la concentrazione espressa in Molarità



La membrana semipermeabile permette il passaggio solo al solvente



## Osmosi e medicina

### APPROFONDIMENTO

L'osmosi assume un significato importante dal punto di vista pratico per le persone che operano nel settore delle professioni sanitarie. I pazienti che vanno incontro a disidratazione durante la malattia spesso necessitano di acqua e nutrienti per via

endovenosa. Tuttavia, l'acqua non può essere iniettata semplicemente nella vena di un paziente. Piuttosto, la soluzione endovenosa deve avere la stessa concentrazione totale di soluto presente nel sangue del paziente: la soluzione deve essere iso-osmotica o **isotonica** (Figura B, *al centro*). Se si utilizzasse acqua pura, all'interno delle cellule del sangue si avrebbe una concentrazione di soluto più alta (concentrazione di acqua più bassa) e l'acqua fluirebbe all'interno della cellula. Questa situazione

**ipotonica** causerebbe il rigonfiamento e l'esplosione (lisi) delle cellule del sangue (Figura B, *a destra*). La situazione opposta, **ipertonicità**, si verifica se la soluzione endovenosa fosse più concentrata del contenuto delle cellule del sangue (Figura B, *a sinistra*). In questo caso, la cellula tenderebbe a rilasciare acqua e raggrinzirebbe. Per evitare questo, un paziente disidratato in ospedale viene reidratato con una soluzione salina sterile di NaCl 0.16 M, soluzione che è isotonica con le cellule del sangue.

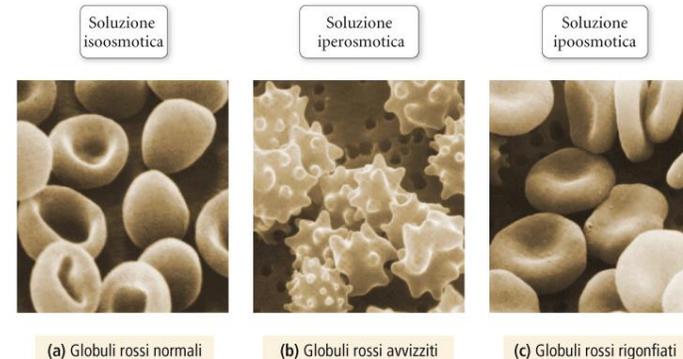
Per le soluzioni fisiologiche o ipertoniche si usa come unità di misura della concentrazione salina:

$$\frac{\text{Gr di soluto}}{\text{L di soluzione}} \cdot 100$$

$$0.9\% = \frac{9 \text{ grammi}}{\text{L di soluzione}} \cdot 100$$



**FIGURA A** Una soluzione salina isotonica. Questa soluzione ha la stessa molarità dei fluidi corporei.



**FIGURA B** Osmosi e cellule. (*al centro*) Una cellula posta in una soluzione isotonica. Il flusso netto dell'acqua verso l'interno o verso l'esterno della cellula è nullo perché la concentrazione dei soluti all'interno e all'esterno della cellula è la stessa. (*a sinistra*) In una soluzione ipertonica, la concentrazione dei soluti all'esterno è superiore alla concentrazione all'interno della cellula. Ciò determina un flusso netto di acqua dall'interno verso l'esterno, con conseguente disidratazione, raggrinzimento e probabile morte della cellula. (*a destra*) In una soluzione ipotonica, la concentrazione dei soluti all'esterno è inferiore alla concentrazione all'interno. Il flusso netto dell'acqua è, in tal caso, diretto verso l'interno della cellula che si rigonfia fino a esplodere (lisi).

## Osmosi inversa per ottenere acqua pura

### APPROFONDIMENTO

Per secoli la ricerca di sorgenti di acqua per il comune utilizzo nelle attività umane e per l'agricoltura è stata una preoccupazione costante. Se continueremo a utilizzare le risorse idriche della terra con gli attuali livelli di consumo, il problema potrà essere più grave in un prossimo futuro. Sebbene sulla terra ci siano abbondanti quantità di acqua, il 97% di questa è troppo salata per essere bevuta o per i normali usi in campo



Impianto operante a osmosi inversa.

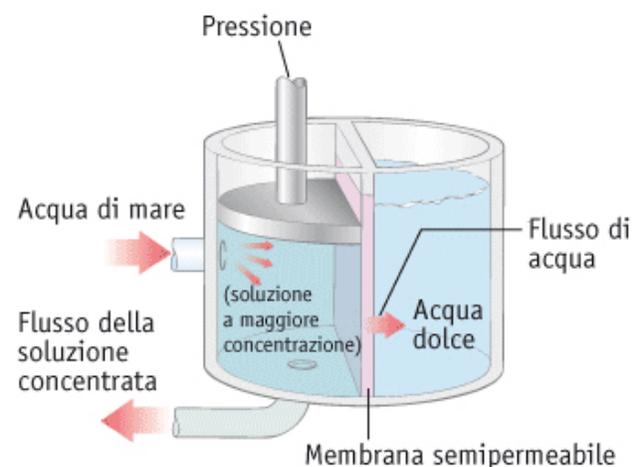
Andy Sotiriou/Getty Images

agricolo. Una larga parte delle risorse idriche rimanenti è intrappolata sotto forma di ghiaccio nelle regioni polari ed è quindi difficilmente utilizzabile.

Uno dei metodi più antichi per ottenere acqua pura è l'evaporazione dell'acqua marina. Questo approccio però è molto dispendioso dal punto di vista energetico e comporta anche la produzione di sali e altri materiali che non hanno utilizzi pratici e convenienti.

L'*osmosi inversa* è un altro metodo per ottenere acqua desalinizzata dall'acqua marina o da acque sotterranee. Questa tecnica si basa sull'applicazione di una pressione più elevata della pressione osmotica dell'acqua non pura, in modo da costringere le molecole di acqua a passare attraverso una membrana semipermeabile da una regione a più alta concentrazione di soluto a una con minore concentrazione di soluto, cioè la direzione opposta rispetto a quella che le molecole hanno per osmosi.

Sebbene il fenomeno dell'osmosi inversa sia noto da almeno 200 anni, solo negli ultimi decenni è stato effettivamente impiegato. Oggi questo metodo è utiliz-



**Osmosi inversa.** L'acqua potabile può essere ottenuta dall'acqua di mare per osmosi inversa. La pressione osmotica dell'acqua di mare è approssimativamente pari a 22 atm. Per ottenere acqua desalinizzata a una velocità ragionevole, l'osmosi inversa richiede una pressione di circa 50 atm. Per avere un confronto, si consideri che le camere d'aria delle biciclette contengono aria a una pressione di 2-3 atm.

zato per ottenere acqua potabile in alcuni contesti mentre le aziende farmaceutiche lo sfruttano per la produzione di acqua a elevato grado di purezza. Nel mondo esistono più di 15 000 impianti a osmosi inversa sommando quelli operativi e quelli in fase di progettazione.

# E se sciogliamo degli elettroliti?

I valori delle proprietà colligative si discostano da quelli calcolati.

**Tabella 13.4** Abbassamento del punto crioscopico di alcune sostanze ioniche

% PESO	$m$ (mol/kg)	$\Delta T_{pc}$ (MISURATO °C)	$\Delta T_{pc}$ (CALCOLATO, °C)	$\frac{\Delta T_{pc, \text{misurato}}}{\Delta T_{pc, \text{calcolato}}}$
<i>NaCl</i>				
0.00700	0.0120	-0.0433	-0.0223	1.94
0.500	0.0860	-0.299	-0.160	1.87
1.00	0.173	-0.593	-0.322	1.84
2.00	0.349	-1.186	-0.649	1.83
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>				
0.00700	0.00493	-0.0257	-0.00917	2.80
0.500	0.0354	-0.165	-0.0658	2.51
1.00	0.0711	-0.320	-0.132	2.42
2.00	0.144	-0.606	-0.268	2.26

Questo rapporto prende il nome di fattore di van't Hoff e si indica con la lettera  $i$

Il valore di  $i$  dipende sia dal tipo di sale sia dalla concentrazione

Nel caso degli elettroliti, le proprietà colligative dovranno essere moltiplicate per il fattore di van't Hoff

$$\begin{aligned}\Delta P/P_A^\circ &= \chi_B \cdot i \\ \Delta T_{eb} &= k_{eb} \cdot m \cdot i \\ \Delta T_{cr} &= k_{cr} \cdot m \cdot i \\ \pi &= RT \cdot c \cdot i\end{aligned}$$

# Valutazione di $i$ per i sali

**Il sale si dissocia in ioni**  $\text{NaCl}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

**In generale per un sale di composizione  $A_mB_n$ :**



**NaCl,  $z = 2$**   
**CaCl<sub>2</sub>,  $z = 3$**   
**FeCl<sub>3</sub>,  $z = 4$**

**Per il calcolo delle proprietà colligative di una soluzione salina diluita (condizioni ideali), la concentrazione dovrà essere moltiplicata per  $z$  per tenere in considerazione il numero totale di ioni provenienti dalla dissociazione**

$$i \approx z$$

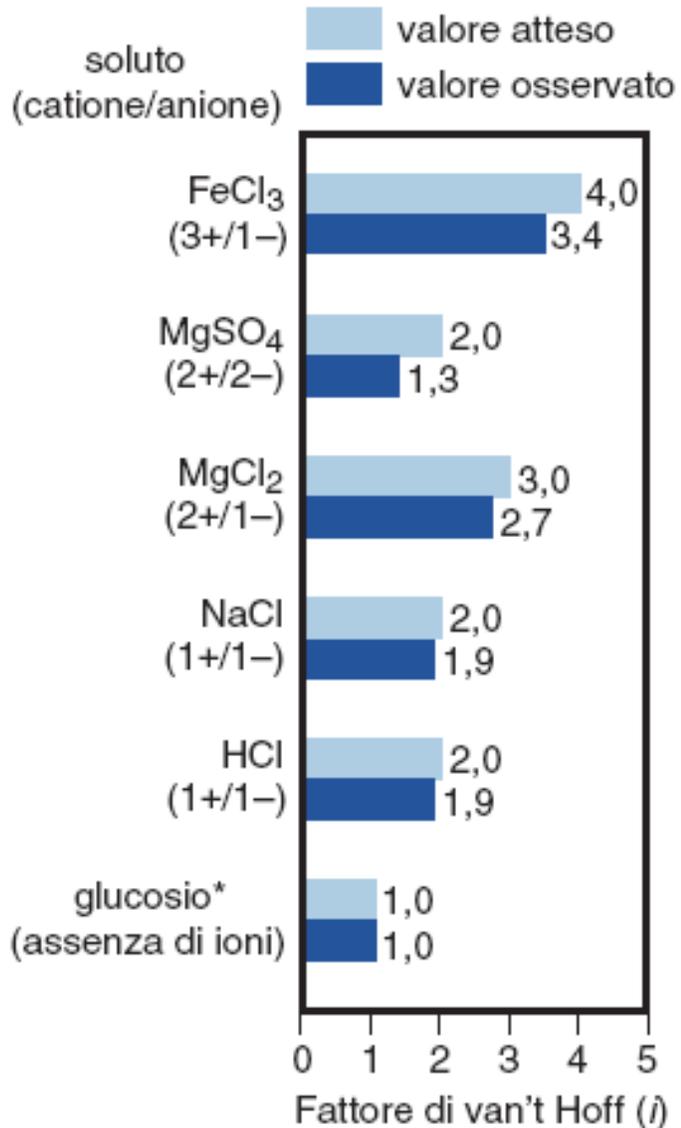
$$\Delta P/P_A^\circ = \chi_B \cdot z$$

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

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

$$\pi = RT \cdot c \cdot z$$

# Variazione di $i$ con la concentrazione



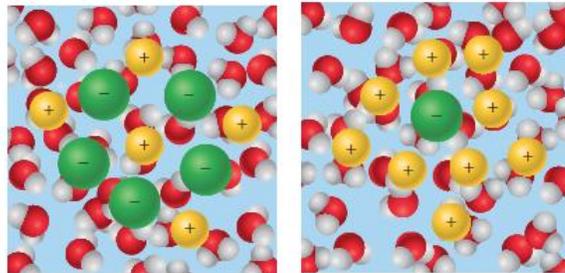
\* non elettrolita mostrato a scopo di confronto

**TABELLA 14.4** Variazione del fattore di van't Hoff,  $i$ , con la molalità della soluzione

Soluto	Molalità, $m$					
	1.0	0.10	0.010	0.0010	...	Dil. inf.
NaCl	1.81	1.87	1.94	1.97	...	2
MgSO <sub>4</sub>	1.09	1.21	1.53	1.82	...	2
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.31	2.13	2.63	2.89	...	3

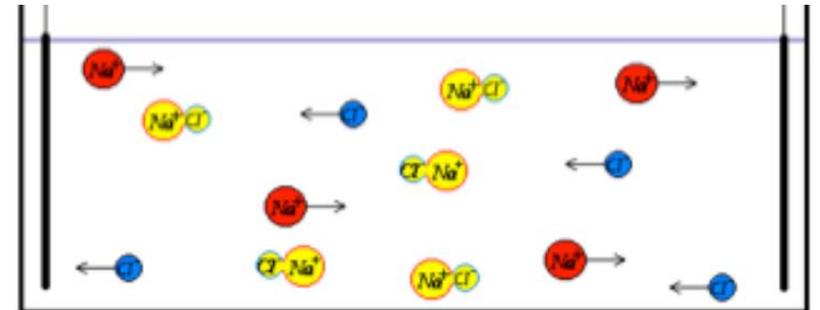
**Discostamento dal valore atteso**

**Nube elettronica**



**Già presenti nelle soluzioni diluite (ideali)**

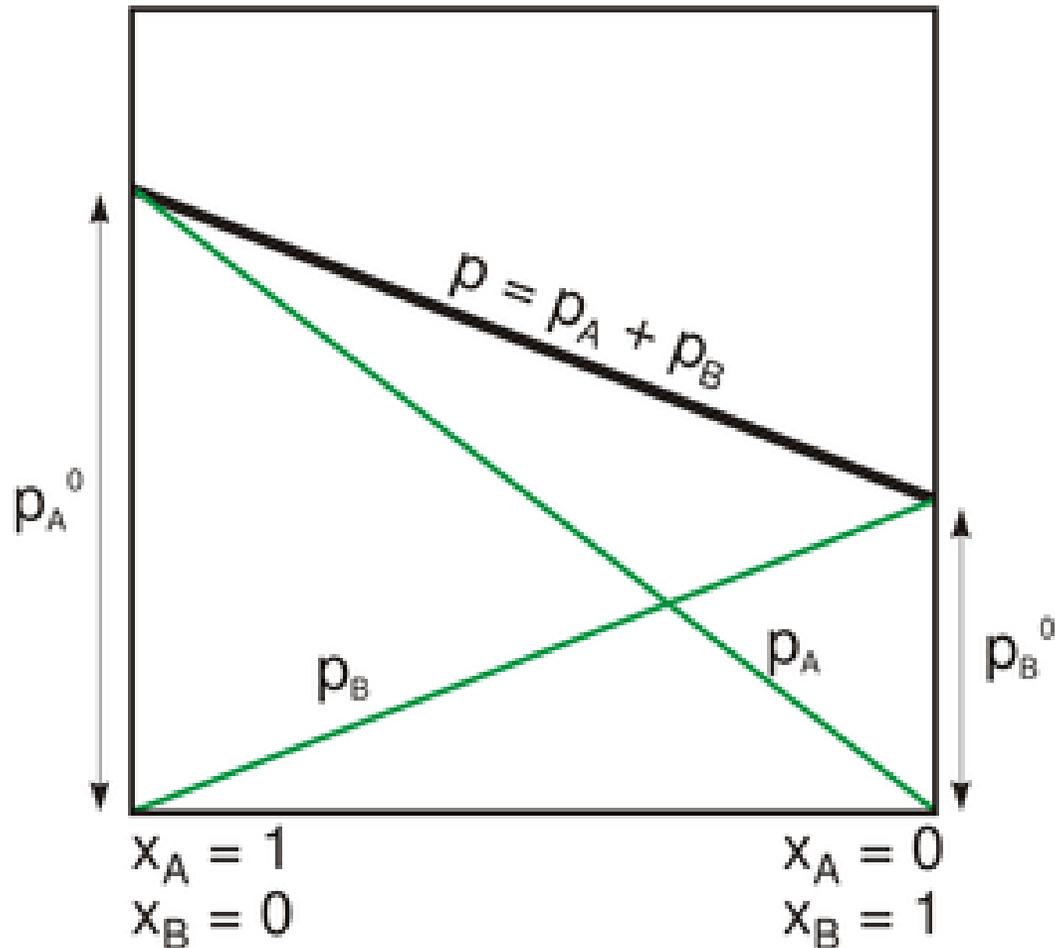
**Coppie ioniche**



**Presenti nelle soluzioni concentrate**

# Proprietà delle soluzioni

Se invece di un soluto non volatile la soluzione è tra liquidi totalmente miscibili?



La legge di Raoult diventa

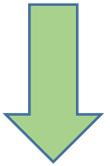
$$P = \chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0$$

La pressione di vapore di ciascun liquido diminuisce in misura proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione. I due liquidi si ostacolano reciprocamente

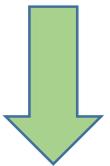
# Composizione del vapore

In generale la composizione del vapore ( $\chi'_A$  e  $\chi'_B$ ) non è uguale alla composizione della soluzione ( $\chi_A$  e  $\chi_B$ )

secondo la legge delle pressioni parziali di Dalton

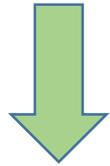


utilizzando la legge di Raoult



Il vapore si arricchirà del componente più volatile. Per esempio, se B è più volatile ( $P_A^0 < P_B^0$ ) allora  $\chi'_A < \chi_A$ .

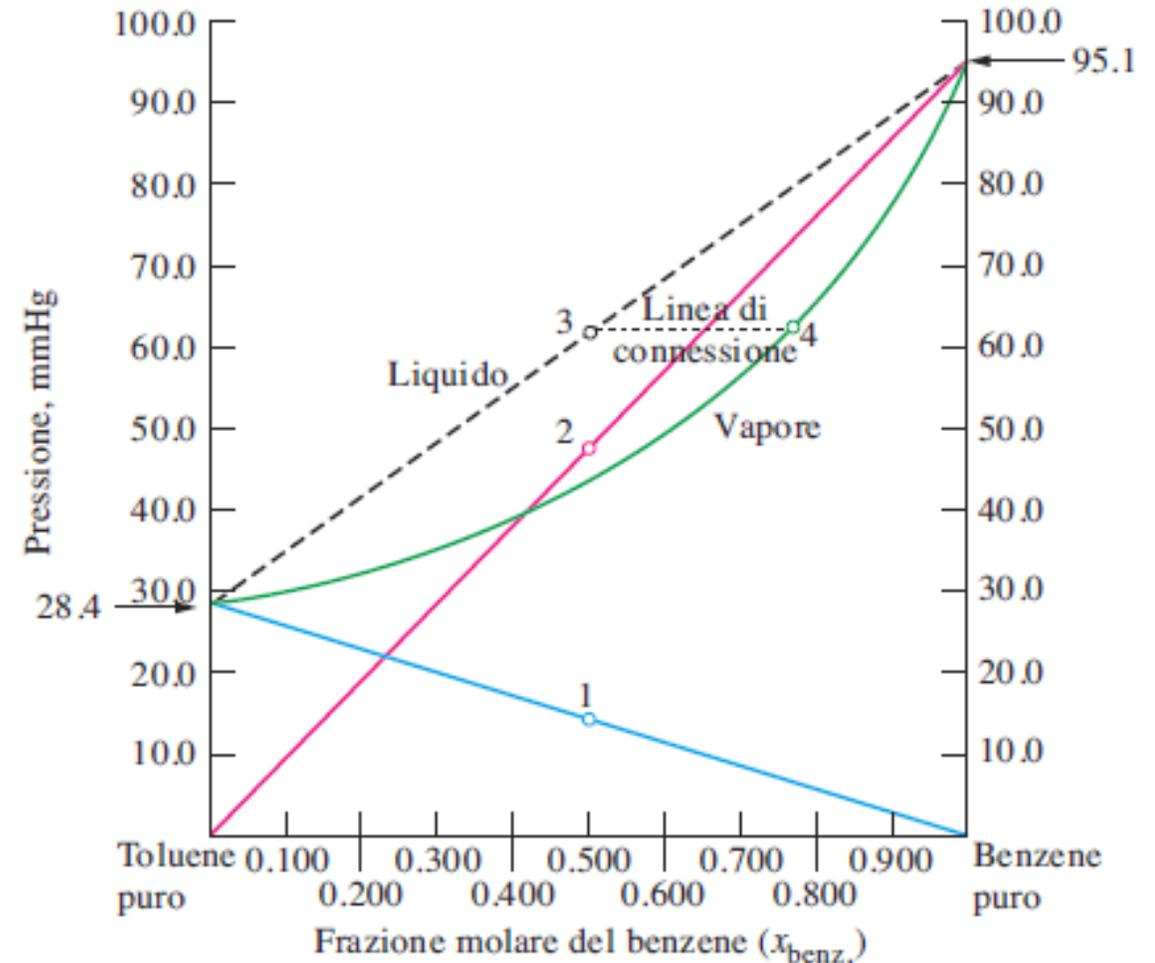
$$\chi'_A = \frac{P_A}{P_S}$$



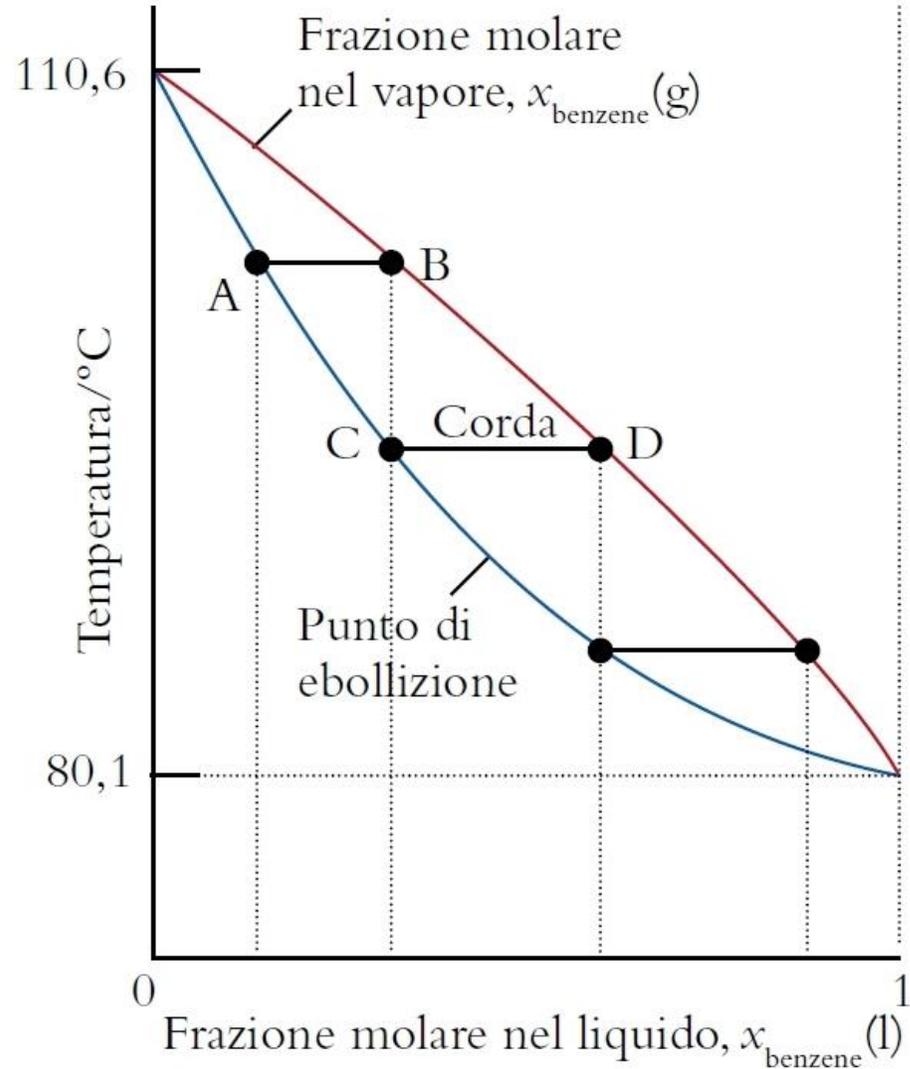
$$\chi'_A = \frac{P_A}{P_A^0 \chi_A + P_B^0 \chi_B}$$



$$\chi'_A = \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B \frac{P_B^0}{P_A^0}}$$

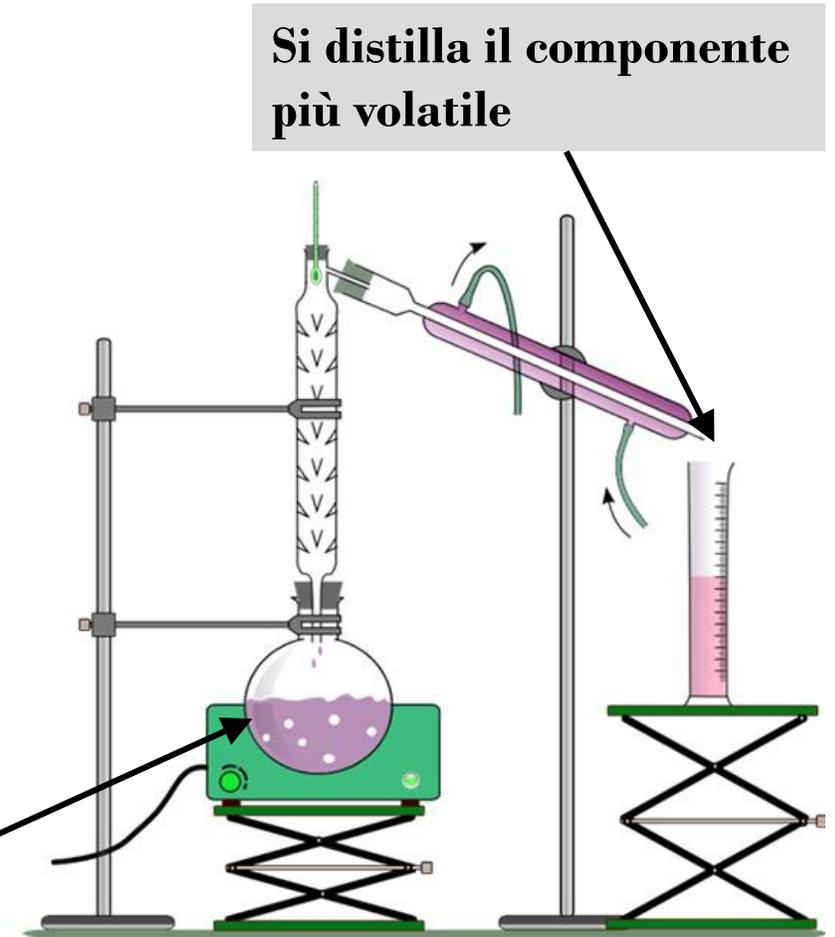


# Purificazione per distillazione frazionaria



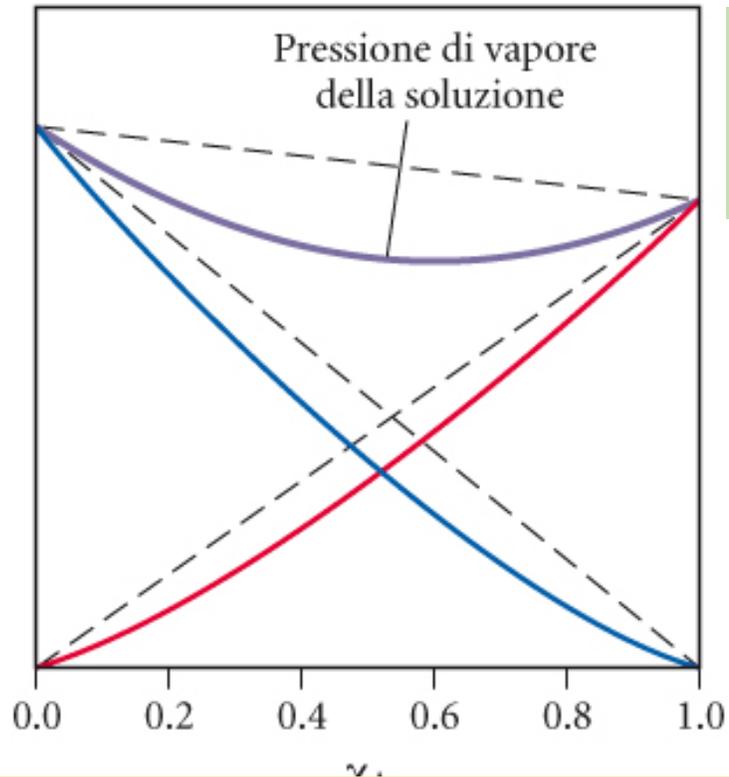
**Bolle in A, la composizione del vapore è in B. Si condensa B e si fa bollire in C, la composizione del vapore è D e così via. Il distillato si arricchisce del componente più volatile**

**Rimane il componente meno volatile**



# Deviazioni dalla idealità

(b) Interazioni soluto-solvente forti

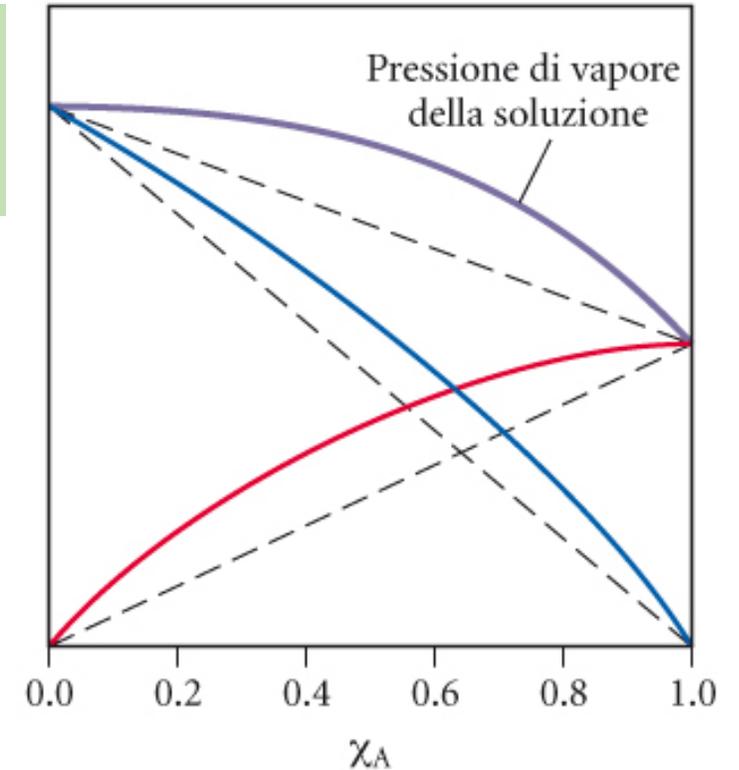


Se il  $\Delta H_{sol}$  non è zero, la soluzione non è più ideale e la legge di Raoult non è più valida

$$P = \chi_A P_A^\circ + \chi_B P_B^\circ$$

Se il  $\Delta H_{sol} < 0$  si hanno deviazioni negative (la pressione di vapore è minore di quella attesa)

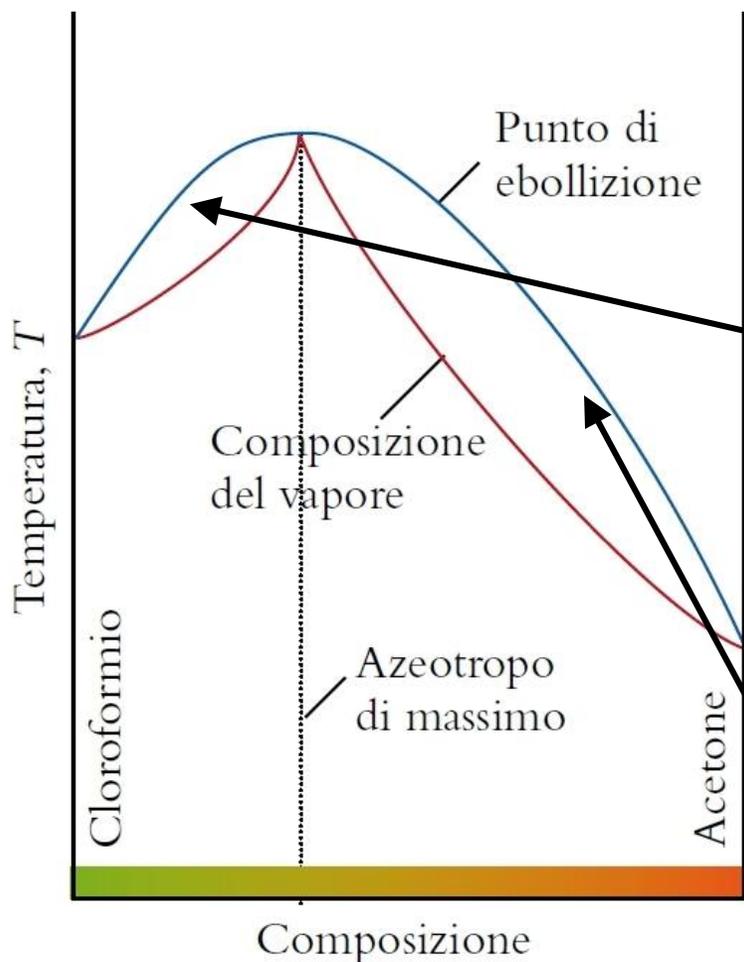
(c) Interazioni soluto-solvente deboli



Se il  $\Delta H_{sol} > 0$  si hanno deviazioni positive (la pressione di vapore è maggiore di quella attesa)

# Azeotropi (che bolle senza cambiamento)

Quando soluzione e vapore sovrastante presentano la stessa composizione, la soluzione bolle senza variare la sua temperatura. Una tale soluzione si chiama azeotropo.



Quando due liquidi formano un azeotropo non è possibile ottenere A e B puri per distillazione frazionaria

A sinistra della composizione azeotropica si distilla fino ad A puro e azeotropo

A destra della composizione azeotropica si distilla fino a B puro e azeotropo

