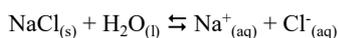


SOLUBILITÀ DELLE SOSTANZE

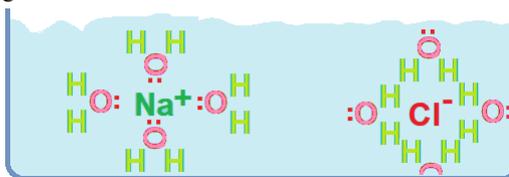
- Si definisce *soluzione* una miscela omogenea di due o più sostanze distribuite in modo uniforme cosicché ogni sua parte presenta la medesima composizione (una sola fase).
 - In generale il *solvente* è il componente maggioritario, mentre le sostanze presenti in quantità minore si definiscono *soluti*.
 - Per liquidi miscibili in tutte le proporzioni può essere privo di senso considerare una sostanza come il soluto e l'altra come il solvente.
 - Se allo stato puro i componenti della soluzione si presentano in differenti stati di aggregazione si definisce solvente il componente che conserva il suo stato di aggregazione nella soluzione.
 - Le soluzioni possono quindi essere solide, liquide (le più importanti) o gassose.
- In una soluzione liquida possono essere presenti uno o più soluti di natura gassosa, liquida o solida.
- La presenza di un soluto altera in maniera apprezzabile le proprietà fisiche del solvente, il che costituisce l'argomento centrale delle prossime lezioni.

SOLUBILITÀ DELLE SOSTANZE

La dissoluzione di un solido cristallino (es. NaCl) in un appropriato solvente (es. H₂O) avviene perché le molecole di acqua sono in grado di *idratare* fortemente i cationi Na⁺ e Cl⁻, sottraendoli al reticolo cristallino



- Se si aggiunge altro sale questo continuerà a sciogliersi fino ad una concentrazione massima (definita



solubilità) oltre la quale il sale in eccesso rimarrà indisciolto come *corpo di fondo*.

- In queste condizioni si è ottenuta una *soluzione satura* di cloruro di sodio in acqua, che è caratterizzata da un *equilibrio dinamico* in cui la velocità di dissoluzione del sale uguaglia quella di cristallizzazione, per cui non si osserva alcuna variazione macroscopica nel sistema.
- La solubilità delle sostanze nei vari solventi dipende dalla temperatura e per i gas anche dalla pressione.
- In genere la solubilità delle sostanze aumenta con la temperatura, ma per i gas è vero il contrario.
- In generale, «*simile scioglie il simile*».

UNITÀ DI MISURA DELLA CONCENTRAZIONE

- Esistono vari modi per esprimere la concentrazione delle soluzioni. Tutti indicano le quantità relative di soluto e solvente in una soluzione.
- La concentrazione è una grandezza intensiva e quindi indipendente dalla massa o dal volume considerato.

L'unità di concentrazione più utilizzata è la *concentrazione molare*, che si definisce anche *molarità* e si indica con la lettera **M**. Essa rappresenta il fattore di conversione tra volume **V** di soluzione e numero di moli di soluto **n**: $M = n/V$ (espressa in mol L⁻¹)

Una unità spesso utilizzata è anche la *concentrazione in peso*, che si riferisce alla *massa in grammi di soluto sciolta per litro di soluzione*:

concentrazione in peso = massa di soluto/litri di soluzione (espressa in g L⁻¹)

N.B. Per convertire una concentrazione in peso in molarità è sufficiente dividere la prima per la massa molare del soluto.

UNITÀ DI MISURA DELLA CONCENTRAZIONE

Per certi scopi è utile definire la *concentrazione molale*, o *molalità*, (**m**) di una soluzione come il numero di moli di soluto **n** per chilogrammo (**kg**) di *solvente*:

m = n/kg di solvente (espressa in mol kg⁻¹)

Altre volte è utile impiegare la *frazione molare* (χ_i) di un componente *i*-esimo di una miscela omogenea definita come il rapporto tra il numero di moli di un componente **n_i** e il numero totale di moli **n_{tot}** di tutti i componenti della miscela (incluso il solvente):

$\chi_i = n_i/n_{tot}$ essendo sempre $\sum \chi_i = 1$

Altre unità di concentrazione fanno riferimento alle percentuali.

Si definisce come *percentuale in peso* (**p/p**), la massa di un soluto A contenuta in 100 parti in massa di soluzione (es. grammi di soluto in 100 grammi di soluzione):

% di A (p/p) = (massa di A/massa di soluzione) 100

La *percentuale peso/volume* (**p/v**) rappresenta invece la massa di soluto A (spesso in grammi) contenuta in 100 mL di soluzione:

% di A (p/v) = (massa di A/100 mL di soluzione)

Per soluzioni ottenute miscelando componenti liquidi si usa spesso la *percentuale in volume* (**v/v**), definita come il volume di soluto A contenuto in 100 parti in volume di soluzione:

% di A (v/v) = (volume di A/volume di soluzione) 100

UNITÀ DI MISURA DELLA CONCENTRAZIONE

- A differenza delle masse *i volumi in genere non sono additivi*

Quindi il volume della soluzione di solito non corrisponde esattamente alla somma dei volumi dei componenti puri.

Per esprimere le quantità di *composti presenti in tracce* (es. limiti di concentrazione tollerati per gli agenti inquinanti o tossici) è comune usare unità di concentrazione come *le parti per milione (ppm)* e definite come:

$$\text{ppm} = \text{mg di componente/kg di mezzo o di soluzione}$$

oppure: $\text{ppm} = \mu\text{g di componente/g di mezzo o di soluzione}$

Quando si tratta di soluzioni acquose l'unità ppm viene anche utilizzata, *impropriamente*, per esprimere il rapporto:

$$\text{ppm} = \text{mg di componente/litro di soluzione}$$

oppure: $\text{ppm} = \mu\text{g di componente/ml di soluzione}$

L'approssimazione è di solito accettabile quando le soluzioni sono molto diluite, assumendo che la densità non sia apprezzabilmente diversa da quella dell'acqua pura (1.0 g mL^{-1}).

Per esprimere concentrazioni ancora più piccole si fa riferimento alle *parti per bilione* (miliardo), **ppb**:

$$\text{ppb} = \mu\text{g di componente/kg di mezzo o di soluzione}$$

LEGGE DI RIPARTIZIONE

Quando alla soluzione di una sostanza in un dato solvente S_1 viene aggiunto un secondo solvente S_2 *immiscibile col primo*, una parte del soluto si trasferisce nel secondo solvente, fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui l'attività del soluto nelle due fasi liquide resta costante nel tempo.

Il rapporto tra le attività a_1 e a_2 di soluto nei due solventi S_1 e S_2 si definisce *coefficiente di ripartizione* del soluto tra i due solventi ed è una costante **K** ad una data temperatura che per ciascun soluto dipende solo dalla natura dei solventi considerati:

$$\mathbf{K = a_1/a_2}$$

Infatti, per il soluto nei due solventi 1 e 2: $G_1 = G_1^\circ + RT \ln a_1$ e $G_2 = G_2^\circ + RT \ln a_2$

All'equilibrio $G_1 = G_2$ ovvero $G_1^\circ + RT \ln a_1 = G_2^\circ + RT \ln a_2$

da cui: $G_2^\circ - G_1^\circ = \Delta G^\circ = RT \ln (a_1/a_2) = RT \ln K$

Per soluzioni sufficientemente diluite, con buona approssimazione il rapporto delle attività si può sostituire con quello delle concentrazioni:

$$\mathbf{K = c_1/c_2}$$

In presenza di corpo di fondo la concentrazione nei due solventi corrisponde alla rispettiva solubilità s (entrambe le soluzioni sono sature):

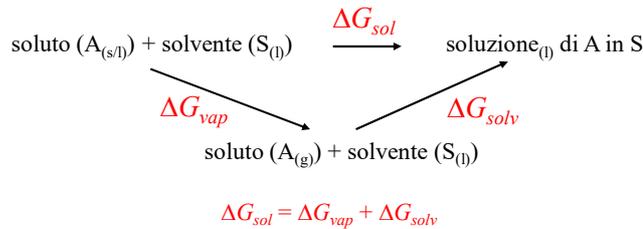
$$\mathbf{K = s_1/s_2}$$

LEGGE DI RIPARTIZIONE

Il fenomeno della ripartizione permette, ad esempio, di separare un componente X disciolto in un dato solvente S_1 insieme ad altri composti: se si individua un solvente S_2 , immiscibile con S_1 , nel quale il composto X sia molto più solubile degli altri componenti presenti nella miscela, l'aggiunta di piccole porzioni di S_2 alla soluzione e la successiva separazione delle due fasi liquide permette l'estrazione selettiva di X.

La legge di ripartizione è alla base di una efficiente procedura di separazione delle sostanze nota come *cromatografia*

ENTALPIA, ENTROPIA ED ENERGIA LIBERA DI DISSOLUZIONE



Spesso $\Delta G_{vap} > 0$ $\Delta G_{solv} < 0$
 allorché $\Delta G_{sol} < 0$ (solubilizzazione spontanea) se $|\Delta G_{vap}| < |\Delta G_{solv}|$

N.B. Ogni termine di energia libera contiene un contributo entalpico ed uno entropico che devono essere valutati singolarmente:

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

- **Soluzioni di soluti non polari in solventi non polari** (es. esano/eptano o benzene/toluene): Interazioni soluto-solvente e solvente-solvente dovute alle *debolissime forze di dispersione*.

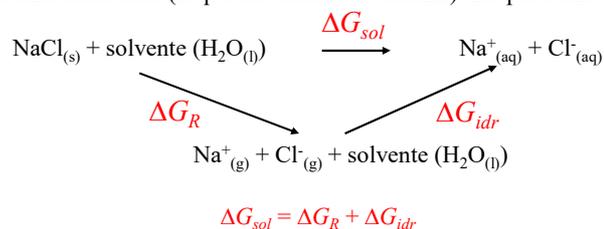
- **Soluzioni ideali** (interazioni intermolecolari del tutto trascurabili, per cui $\Delta H_{sol} = 0$): la formazione della soluzione è dovuta ad effetti entropici (in questi casi è sempre $\Delta S_{sol} > 0$)

$$\Delta G_{sol} = -T\Delta S_{sol}$$

- **Soluzioni reali** $\Delta H_{sol} \neq 0$: se $\Delta H_{sol} \gg 0$ il soluto probabilmente sarà insolubile.

DISSOLUZIONE DI COMPOSTI IONICI IN ACQUA

Le forze che intervengono nei composti ionici (tipicamente nei sali), sono di natura prevalentemente elettrostatica, i solventi in grado di sciogliere questi composti sono quelli con elevata costante dielettrica (acqua solvente di eccellenza). Es. per NaCl:



Valutiamo i contributi entalpici ed entropici

- *Entalpia reticolare* $\Delta H_R > 0$ (per NaCl 787 kJ mol⁻¹ e in generale aumenta con la carica e al diminuire delle dimensioni degli ioni).

- *Entalpia di idratazione* del sale $\Delta H_{idr} < 0$

- **N.B.** $|\Delta H_R|$ e $|\Delta H_{idr}|$ sono spesso confrontabili, cosicché $\Delta H_{sol} = \Delta H_R + \Delta H_{idr}$ è in generale piccolo. Nel caso di NaCl $\Delta H_{sol} = 787 - 783 = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Concludiamo quindi che l'elevata solubilità in acqua del sale NaCl è dovuta al favorevole contributo entropico ($\Delta S_{sol} > 0$) che compensa quello entalpico (leggermente sfavorevole)

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}$$

SOLUZIONI IN SOLVENTI NON ACQUOSI

- I *composti ionici* sono generalmente molto meno solubili nei solventi non acquosi a causa della bassa costante dielettrica di quest'ultimi (esalta l'attrazione elettrostatica coulombiana tra ioni di segno opposto) e della loro debole capacità di solvatare gli ioni (che non consente di compensare l'enorme entalpia reticolare).

- Le *sostanze polari* si sciolgono di solito bene nei *solventi polari* (predominano le interazioni dipolo-dipolo, meno forti di quelle ione-dipolo che consentono la dissoluzione dei composti ionici).

- Se il momento di dipolo del soluto è *molto inferiore* a quello del solvente e se il soluto ha una *bassa polarizzabilità* esso non sarà in grado di rompere le interazioni dipolo-dipolo presenti nel solvente, sostituendole con interazioni simili soluto-solvente (scarsa solubilità).

- La polarizzabilità svolge un ruolo importante consentendo la solubilità in solventi polari anche di molecole non polari.

- Abbiamo già detto che la dissoluzione delle *sostanze non polari in solventi non polari* è accompagnata da scambi di calore modestissimi, perché le interazioni di natura elettrostatica sono in effetti debolissime. La solubilità in questi casi è di solito elevata ed è sempre determinata dal fattore entropico.

- Al contrario, le *sostanze non polari e non polarizzabili hanno solubilità modesta o quasi nulla nei solventi polari* (es. idrocarburi come esano ed eptano in acqua), in quanto esse non possono in alcun modo compensare le forti interazioni polari esistenti tra le molecole di solvente.

EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA SOLUBILITÀ

- La solubilità della maggior parte delle sostanze nei solventi liquidi dipende dal segno del termine entalpico ΔH_{sol} . Se la dissoluzione è *endotermica*, come succede nella maggior parte dei casi, *la solubilità aumenta con la temperatura mentre se è esotermica avviene il contrario*.

- La pressione influenza apprezzabilmente la solubilità di gas in solventi liquidi (**sezione 8.5.4**), ma ha effetti trascurabili sulla solubilità di liquidi e solidi.

PROPRIETA' COLLIGATIVE

Gli effetti causati dai soluti sulle proprietà delle soluzioni ideali ($\Delta H_{sol} = 0$) non dipendono dalla natura chimica dei soluti, ma solo dalla quantità delle loro particelle in rapporto a quelle del solvente. Tali proprietà, dette *colligative* (perché *collegate* solo alla concentrazione delle soluzioni) si manifestano come:

- *abbassamento della tensione di vapore*
- *innalzamento (ebullioscopico) della temperatura di ebollizione*
- *abbassamento (crioscopico) della temperatura di congelamento*
- *pressione osmotica*

Queste proprietà verranno di seguito discusse in termini di variazione delle corrispondenti proprietà del solvente, assumendo che a) il soluto sia non volatile, e che b) quando la soluzione viene congelata, soluto e solvente costituiscano due fasi solide separate e distinte.

PROPRIETA' COLLIGATIVE

Per iniziare si consideri prima di tutto il caso più semplice di *soluti che si sciolgono disperdendosi nel solvente allo stato di singole molecole non coinvolte in alcuna reazione*.

TENSIONE DI VAPORE DELLE SOLUZIONI IDEALI

La tensione di vapore di un solvente viene abbassata dalla presenza di un soluto non volatile.

- Es. La tensione di vapore dell'acqua a 28 °C è di 28.35 Torr mentre quella di una soluzione 0.55 M di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) in acqua alla stessa temperatura è pari a 28.07 Torr.

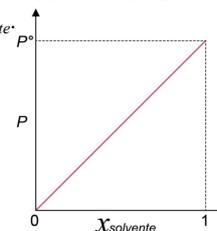
- Per una soluzione ideale ($\Delta H_{sol} = 0$), la tensione di vapore è regolata dalla *legge di Raoult*:

$$P = \chi_{solvente} P^{\circ}$$

dove **P** è la tensione di vapore del solvente sopra la soluzione, **P°** quella del solvente puro e $\chi_{solvente}$ la frazione molare del solvente nella soluzione, cioè: $\chi_{solvente} = \frac{n_{solvente}}{(n_{soluto} + n_{solvente})}$

- La legge di Raoult prevede quindi una *dipendenza lineare fra P e $\chi_{solvente}$* .

- Per le soluzioni reali ($\Delta H_{sol} \neq 0$), la tensione di vapore non segue esattamente l'andamento previsto da questa equazione, tuttavia, il comportamento delle soluzioni reali diluite (*al di sotto di circa 0.1 M per i non elettroliti e di circa 0.01 M per gli elettroliti*) si avvicina molto a quello delle soluzioni reali.



TENSIONE DI VAPORE DELLE SOLUZIONI IDEALI

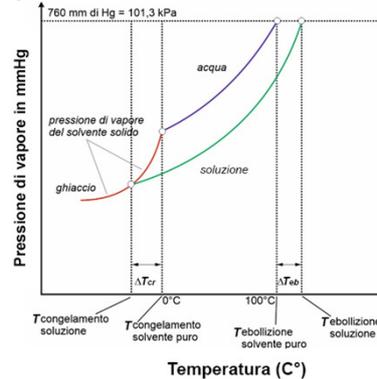
Dato che: $\chi_{\text{solvente}} + \chi_{\text{soluto}} = 1$, la legge di Raoult si può anche scrivere come: $P = (1 - \chi_{\text{soluto}})P^\circ$
 da cui, ponendo $P^\circ - P = \Delta P$ risulta: $\Delta P/P^\circ = \chi_{\text{soluto}}$

cioè, l'abbassamento relativo della tensione di vapore di una soluzione diluita di un soluto non volatile ($\Delta P/P^\circ$) è uguale alla frazione molare del soluto.

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO E ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

- Una conseguenza importante della diminuzione della tensione di vapore in una soluzione contenente un soluto non volatile è la *modifica del diagramma di stato del solvente puro e l'innalzamento della sua temperatura di ebollizione*.

- La legge di Raoult, infatti, è valida ad ogni temperatura, quindi alla *temperatura di ebollizione*, dove il solvente puro ha una tensione di vapore pari alla pressione esterna, in presenza di un soluto questa risulta inferiore alla pressione esterna e arriva ad uguagliarla solo a una temperatura superiore.



INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO E ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

- Se si definisce l'aumento della temperatura di ebollizione della soluzione rispetto al solvente puro, ΔT_{eb} , come *innalzamento ebullioscopico* esso dovrà essere proporzionale all'abbassamento della tensione di vapore e, quindi, alla concentrazione del soluto.

- Per arrivare ad una relazione quantitativa si può notare che per soluzioni diluite, n_{soluto} è trascurabile rispetto a n_{solvente} , quindi:

$$\Delta P/P^\circ = \chi_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}}/(n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}) \approx n_{\text{soluto}}/n_{\text{solvente}}$$

- Indicando con m_{solvente} e M_{solvente} la massa e la massa molare del solvente (in grammi) si ha:

$$\Delta P/P^\circ \approx (n_{\text{soluto}} M_{\text{solvente}})/m_{\text{solvente}} = (n_{\text{soluto}} M_{\text{solvente}} 1000)/(m_{\text{solvente}} 1000) = K' m$$

dove $K' = M_{\text{solvente}}/1000$ è una costante di proporzionalità che dipende dalla natura del solvente e m è la concentrazione molale del soluto [$m = (n_{\text{soluto}} 1000)/m_{\text{solvente}}$].

- Quindi l'abbassamento della tensione di vapore del solvente puro dipende dalla *molalità* della soluzione, ma *non dalla natura del soluto*. Dato che l'innalzamento ebullioscopico, ΔT_{eb} , è proporzionale all'abbassamento relativo della tensione di vapore, $\Delta P/P^\circ$, esso risulterà a sua volta proporzionale alla molalità della soluzione e si potrà includere anche questa proporzionalità in un'unica costante globale:

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

in cui K_{eb} (*costante ebullioscopica molale*) dipende unicamente dalla *natura del solvente*.

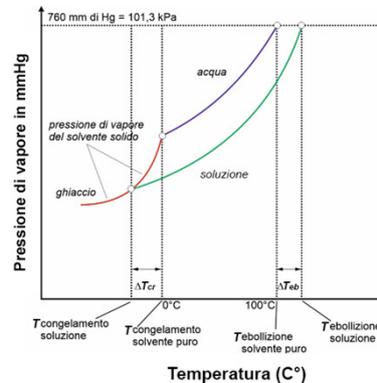
INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO E ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

- Un'altra conseguenza dell'abbassamento della tensione di vapore di un solvente in presenza di un soluto non volatile è la *diminuzione della sua temperatura di congelamento*.

- L'entità di questo effetto, detto *abbassamento crioscopico* (ΔT_{cr}), è direttamente proporzionale alla molalità della soluzione secondo una relazione del tutto analoga a quella che descrive l'innalzamento ebullioscopico:

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

dove K_{cr} è la *costante crioscopica molale*.



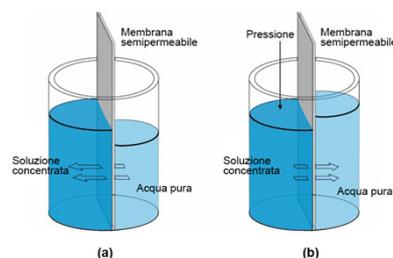
OSMOSI E PRESSIONE OSMOTICA

- Una *membrana semipermeabile* è un materiale di origine naturale, come la membrana cellulare, o sintetica, come l'acetato di cellulosa, che possiede pori di dimensioni tali da consentire il passaggio delle molecole di un solvente, ma non di molecole più grandi o degli ioni idratati del soluto.

- Se una membrana semipermeabile viene interposta fra un solvente puro ed una sua soluzione (es. *inizialmente a parità di livello in (a)*), si può osservare il fenomeno dell'*osmosi*, che consiste nel *passaggio di molecole del solvente verso la soluzione*, cosicché il livello della soluzione si alza fino ad ottenere un equilibrio dinamico (*a*) in cui il solvente passa da una parte all'altra della membrana con uguale flusso.

- Il fenomeno dell'osmosi può essere impedito applicando alla soluzione una pressione detta *pressione osmotica* (π) che ristabilisce la parità dei livelli nei due comparti e aumentando ulteriormente la pressione esterna si può osservare il fenomeno della osmosi inversa (*b*).

- Il fenomeno dell'osmosi avviene anche quando la membrana viene interposta fra due soluzioni a diversa concentrazione, con il *passaggio di solvente dalla soluzione più diluita verso quella più concentrata*. Anche in questo caso il fenomeno si arresta all'equilibrio, quando i flussi di solvente in andata e ritorno diventano uguali fra i due comparti, i cui livelli di liquido restano quindi costanti nel tempo.



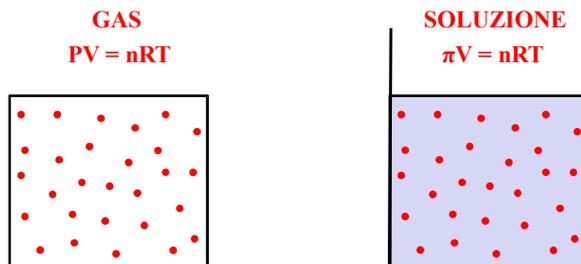
OSMOSI E PRESSIONE OSMOTICA

- Per soluzioni sufficientemente diluite si osserva sperimentalmente che la *pressione osmotica* (π) si può ricavare mediante l'espressione:

$$\pi V = nRT$$

dove V è il volume della soluzione, n il numero di moli di soluto, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta.

Nota come questa relazione sia formalmente identica all'equazione di stato dei gas ideali



N.B. La pressione osmotica è indipendente dalla natura del solvente e del soluto.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE DI SOLUZIONI DI SOLUTI REATTIVI

- Importanti classi di composti reagiscono in soluzione generando un ben determinato numero di particelle (ν) per ogni molecola (formula) di composto che subisce la trasformazione.

- Nelle soluzioni contenenti n moli di questi soluti sono quindi presenti un numero di moli di particelle diverso da n , e ciò produce importanti effetti sulle proprietà colligative, le quali dipendono solo dal numero di particelle in soluzione e non dalla loro natura.

- Il rapporto fra il numero di moli di soluto trasformato e il numero di moli di soluto disciolto definisce il *grado di trasformazione* del soluto stesso ed è convenzionalmente indicato come α .

- A seconda del tipo e dell'entità della trasformazione a carico del soluto (ad esempio, reazioni di dissociazione o di associazione, oppure reazioni di trasferimento di ioni con il solvente), si possono individuare diversi casi, che tuttavia sono tutti riconducibili ad una stessa trattazione matematica.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE DI SOLUZIONI DI SOLUTI REATTIVI

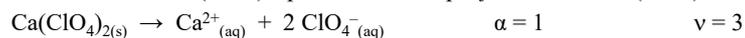
- Se la trasformazione riguarda *tutto* il soluto disciolto, si avrà, ovviamente, $\alpha = 1$.

- Es. un sale come il **cloruro di sodio** in acqua si trasforma *completamente* secondo la seguente *reazione di dissociazione*:

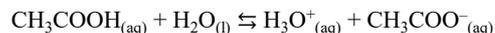


N.B. $v = 2$ perché sono prodotte 2 particelle (ioni) per *formula* di sale.

- Analogamente, nella soluzione acquosa di **perclorato di calcio** sono presenti un numero di ioni triplo rispetto al numero di molecole "*formali*" di $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ introdotte. Questo sale, infatti, si dissocia totalmente ($\alpha = 1$) e produce tre ioni per *formula* di sale ($v = 3$):



- Composti come NaCl o $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ che si sciolgono in acqua dissociandosi completamente ($\alpha = 1$) e generando ioni in soluzione, si dicono *elettroliti forti*, per distinguerli dagli *elettroliti deboli*, per i quali la trasformazione in ioni riguarda solo una parte dell'intero campione solubilizzato ($\alpha < 1$), come nel caso dell'acido acetico (CH_3COOH) in acqua:



Si producono due ioni (H_3O^+ e CH_3COO^-) per molecola di acido che reagisce; anche in questo caso, quindi, $v = 2$. La doppia freccia indica, tuttavia, che la reazione non è completa, quindi il grado di trasformazione del soluto sarà $\alpha < 1$.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE DI SOLUZIONI DI SOLUTI REATTIVI

N.B. I soluti che in soluzione sono presenti come singole molecole *non trasformate* (paragrafi 8.4.1-3) hanno $\alpha = 0$ (totale assenza di reazione). Spesso i soluti di questo tipo appartengono alla categoria dei cosiddetti *non-elettroliti*.

- Esistono, tuttavia, composti che *pur non essendo di per sé elettroliti*, per reazione chimica possono comunque produrre una variazione del numero di particelle in soluzione rispetto al numero di molecole disciolte.

- Un caso è quello dei composti che tendono ad *associarsi* in soluzione:



per i quali il valore di α (in questo caso si parla di *grado di associazione*) dipende dal grado di avanzamento della reazione (reazione più o meno *spostata a destra*).

- Altri composti reagiscono *umentando* il numero di particelle in soluzione, come nel caso di un polimero che libera monomeri:



- Per una trattazione quantitativa generale di tutti questi fenomeni è utile introdurre il *binomio di van 't Hoff*, che esprime il numero di moli i di particelle presenti in soluzione per ogni mole di soluto disciolto, indipendentemente dal tipo di trasformazione cui il soluto dia luogo:

$$i = [1 + \alpha (v - 1)]$$

N.B. Per soluti che non subiscono trasformazioni, $\alpha = 0$ e $i = 1$, mentre se subiscono trasformazioni, $0 < \alpha < 1$, e $v > 1$ o $v < 1$ a seconda che si tratti, rispettivamente, di fenomeni di dissociazione o di associazione.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE DI SOLUZIONI DI SOLUTI REATTIVI

Dato che le proprietà colligative dipendono solo dal numero di moli di particelle di soluto presenti in soluzione, risulta piuttosto semplice modificare le equazioni relative ai soluti non reattivi per tener conto dei fenomeni reattivi; basta moltiplicare le moli di soluto per il binomio di van't Hoff (si noti l'analogia con quanto discusso nel **Capitolo 5** riguardo l'effetto della dissociazione gassosa sulla densità dei gas):

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

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

$$\pi V = i nRT$$

- In pratica, per le soluzioni di *soliti non reattivi* ($\alpha = 0$), risulta $i = 1$.
- Per soluzioni acquose (diluite) di *elettroliti forti* ($\alpha = 1$) risulta $i = \nu$
N.B. In *soluzioni più concentrate* e ancor di più in *solventi non acquosi*, dove le forze di attrazione tra gli ioni possono diventare rilevanti, il coefficiente i di van't Hoff risulta effettivamente minore di ν .
- Per ogni altro valore di $0 < \alpha < 1$ il binomio di van't Hoff assume valori intermedi fra questi due valori limite.

SOLUZIONI IDEALI E NON IDEALI

Tensione di vapore nelle soluzioni ideali di due liquidi volatili

Riempendo parzialmente con miscela a diversa composizione di due liquidi (**A** e **B**) un recipiente chiuso, inizialmente vuoto e mantenuto ad una determinata temperatura costante, in corrispondenza della quale la pressione di vapore dei due liquidi puri è P_A° e P_B° si ottiene che la pressione totale P_T del vapore in equilibrio con la miscela liquida vale:

$$P_T = P_A + P_B \quad (\text{legge di Dalton})$$

con le frazioni molari dei due componenti *nella fase vapore*

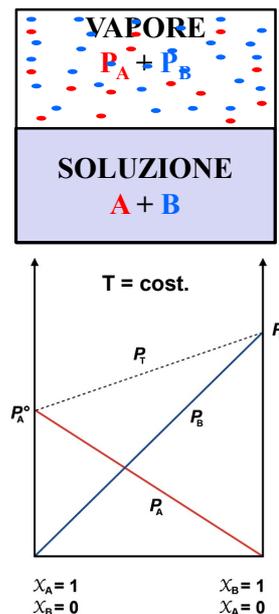
$$\chi_A^v = P_A/P_T \quad \text{e} \quad \chi_B^v = P_B/P_T$$

- Trattandosi di soluzioni a comportamento ideale (Sezione 8.2.1), ciascun componente segue la legge di Raoult. Qualunque sia la composizione della soluzione, quindi

$$P_A = \chi_A P_A^\circ \quad P_B = \chi_B P_B^\circ$$

In conclusione: $P_T = \chi_A P_A^\circ + \chi_B P_B^\circ$

essendo χ_A e χ_B le frazioni molari dei due componenti *nella fase liquida*.



SOLUZIONI IDEALI E NON IDEALI

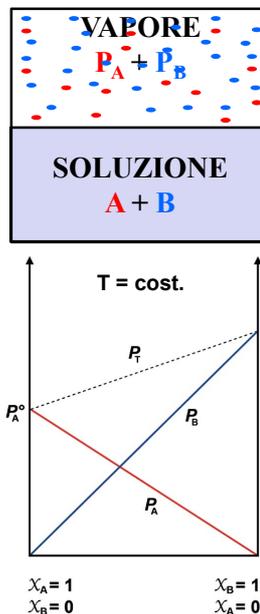
Tensione di vapore nelle soluzioni ideali di due liquidi volatili

$P_T = P_A + P_B$ (legge di Dalton)
 essendo le frazioni molari *nella fase vapore*
 $\chi_A^v = P_A/P_T$ e $\chi_B^v = P_B/P_T$
 $P_T = \chi_A P_A^\circ + \chi_B P_B^\circ$ (legge di Raoult)
 essendo χ_A e χ_B le frazioni molari *nella fase liquida*.

Quindi: $\chi_A^v = P_A/P_T = \chi_A P_A^\circ / (\chi_A P_A^\circ + \chi_B P_B^\circ)$
 e anche $\chi_B^v = P_B/P_T = \chi_B P_B^\circ / (\chi_A P_A^\circ + \chi_B P_B^\circ)$

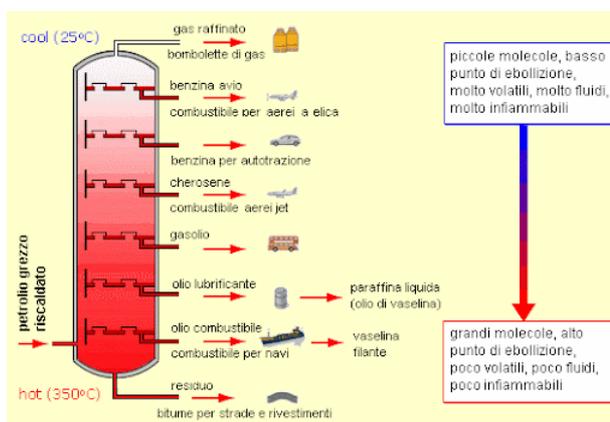
Da queste relazioni si può notare che:

- la composizione della fase liquida (espressa da χ_A e χ_B) è in generale diversa da quella del vapore con essa in equilibrio (definita da χ_A^v e χ_B^v);
- rispetto alla fase liquida, il vapore è più ricco del componente più volatile (il componente B nel caso del diagramma isoterma a destra).



DISTILLAZIONE FRAZIONATA

- La *distillazione frazionata* consente di separare i componenti di una soluzione in base alla loro diversa volatilità e consiste in una sequenza continua di evaporazioni/condensazioni di una miscela liquida.
- A livello industriale si effettua in enormi *colonne di rettifica*.

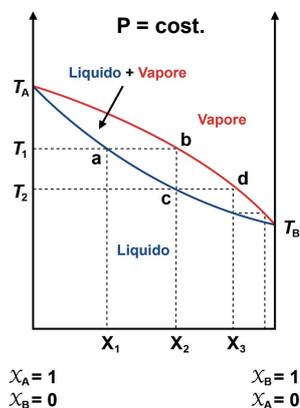


DISTILLAZIONE FRAZIONATA

- Il *diagramma isobaro* temperatura/composizione, illustra la distillazione frazionata di una *miscela binaria a comportamento ideale*.

- Il componente B ha una temperatura di ebollizione allo stato puro (T_B) inferiore a quella (T_A) del componente A (quindi B è più volatile di A).

In basso c'è la fase liquida (in blu la curva di ebollizione della miscela liquida), in alto troviamo il vapore (in rosso la curva di condensazione della miscela gassosa), mentre nel mezzo coesistono le fasi liquida e vapore in equilibrio



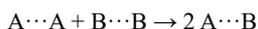
liquido \rightleftharpoons vapore

Se il *numero di piatti* della colonna è sufficientemente elevato, *in testa alla colonna* si raccoglie il componente B (il più volatile) e *in coda alla colonna* preleveremo A (il meno volatile) praticamente puri (minore è $T_A - T_B$, maggiore è il numero di piatti necessario).

- **N.B.** al contrario delle sostanze liquide pure, le miscele liquide non bollono a temperatura costante (è un modo per testare la purezza chimica di un campione).

DEVIAZIONI DALLA LEGGE DI RAOULT E MISCELE AZEOTROPICHE

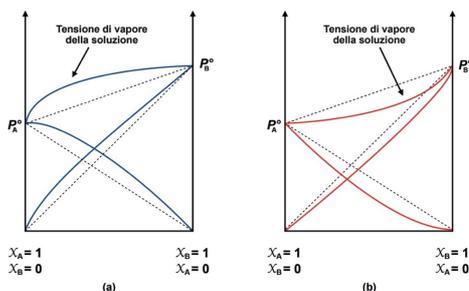
La tensione di vapore delle soluzioni reali non segue esattamente la legge di Raoult



$$\Delta H_{\text{sol}} = 2 H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB}) \neq 0$$

Consideriamo il mescolamento *endotermico* ($\Delta H_{\text{sol}} > 0$):

ciò significa che le interazioni $A \cdots B$ nella soluzione sono *più deboli* di quelle $A \cdots A$ e $B \cdots B$ che si hanno nei liquidi puri, la qual cosa fa aumentare la loro tendenza a passare nella fase vapore.



Questo produce una tensione di vapore della soluzione reale *maggiore* di quella prevista dalla legge di Raoult (a). In questi casi si parla di *deviazione positiva* rispetto alla soluzione ideale.

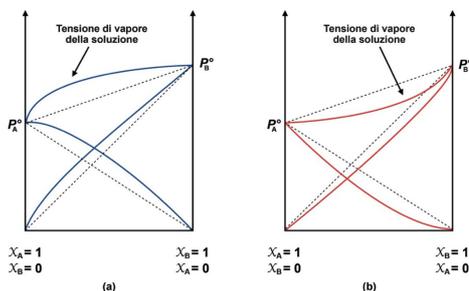
Al contrario, se il mescolamento dei due componenti A e B è *esotermico* ($\Delta H_{\text{sol}} < 0$):

le interazioni $A \cdots B$ nella soluzione sono *più forti* di quelle $A \cdots A$ e $B \cdots B$ nei liquidi puri, cosicché le molecole avranno una minore tendenza a passare nella fase vapore e si avranno *deviazioni negative* della tensione di vapore rispetto al comportamento ideale (b).

Queste maggiori (a) o minori (b) pressioni di vapore rispetto alla condizione ideale si traducono nei rispettivi diagrammi isobari che seguono.

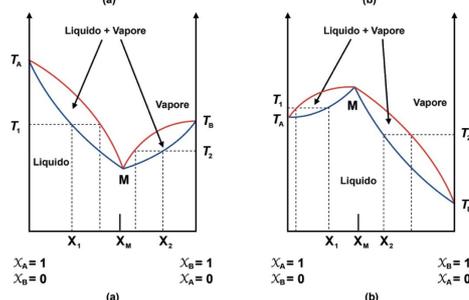
DEVIAZIONI DALLA LEGGE DI RAOUlt E MISCELE AZEOTROPICHE

I corrispondenti diagrammi *isobari* temperatura/composizione presentano, rispettivamente, un minimo (a) e un massimo (b) della temperatura di ebollizione in corrispondenza di una particolare composizione X_M della soluzione di A e B definita come *miscela azeotropica* o *azeotropo*.



L'azeotropo di minimo (a) (*bassobollente*) ha un punto di ebollizione inferiore a quello dei liquidi A e B puri, mentre l'azeotropo di massimo (b) (*altobollente*) ha un punto di ebollizione superiore a quello dei liquidi puri.

In entrambi i casi l'azeotropo bolle a temperatura costante (come se fosse una sostanza pura).



L'azeotropo separa il diagramma in due parti e la sua esistenza implica che non sarà possibile separare per distillazione frazionata entrambi i componenti della miscela in forma pura.

SOLUZIONI DEI GAS NEI LIQUIDI: LA LEGGE DI HENRY

La solubilità dei gas che *non reagiscono chimicamente con il solvente* dipende dalla temperatura e dalla pressione (aumenta con la pressione e diminuisce con la temperatura).

La dipendenza dalla pressione è regolata dalla *legge di Henry*, secondo cui, a temperatura costante, la solubilità (s) di un gas in un liquido è direttamente proporzionale alla *pressione parziale (P)* del gas sopra la soluzione per mezzo di k_H , che è la *costante di Henry* e che dipende dalla natura del gas, del liquido in cui esso è disciolto e dalla temperatura:

$$s = k_H P$$

Per definizione, la solubilità del gas descrive la situazione in cui la concentrazione di gas disciolto nel liquido è in equilibrio con lo stesso gas al di sopra della soluzione.

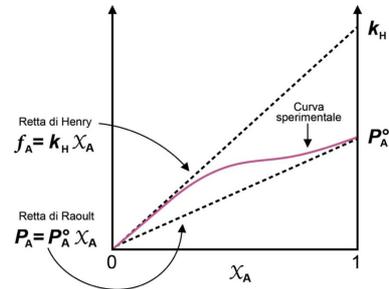
La situazione di equilibrio implica che la frequenza con cui le molecole del gas sfuggono dalla superficie della soluzione uguaglia quella con cui molecole di gas rientrano nella soluzione.

Quindi un aumento della pressione del gas causa un proporzionale aumento del numero di molecole gassose che si trasferiscono nella soluzione (aumenta la solubilità).

I gas che reagiscono con l'acqua, come HCl, H₂S, NH₃, SO₂ e Cl₂ sono molto solubili e non seguono la legge di Henry.

SOLUZIONI DEI GAS NEI LIQUIDI: LA LEGGE DI HENRY

Riportando l'equazione $s = k_H P$ in termini di frazione molare χ_A del gas A disciolto in un solvente liquido sotto la pressione del vapore P_A , si nota chiaramente che una specie che in soluzione segue la legge di Henry ($f_A = k_H \chi_A$ (Equazione 6.61)) si comporta in modo diverso da quanto prevedrebbe la legge di Raoult ($P_A = P_A^\circ \chi_A$) in quanto risulta $k_H > P_A^\circ$



N.B. La figura mostra come in soluzione diluita, il *soluto* segue la legge di Henry, mentre nello stesso intervallo di concentrazione il *solvente* segue la legge di Raoult.

In conclusione, la legge di Raoult e quella di Henry sono rigorosamente valide solo per soluzioni ideali, ma sono comunque applicabili alle soluzioni reali, soprattutto nel caso di soluti non elettroliti, purché sufficientemente diluite.

REGOLA DELLE FASI

Equilibrio liquido-vapore

Come anticipato nella sezione 7.4, lo stato di un sistema con m componenti indipendenti (cioè non in equilibrio chimico fra di loro) viene definito dalla *regola delle fasi* o *regola di Gibbs*:

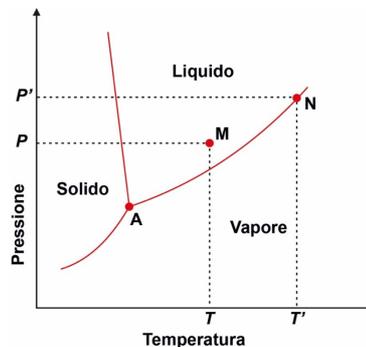
$$f = m + 2 - \sigma$$

dove σ è il numero delle *fasi* coesistenti in condizioni di equilibrio termodinamico e f è il numero delle *variabili indipendenti* (detto anche *varianza* o *grado di libertà del sistema*), che esprime il numero di parametri *intensivi* che è necessario fissare per definire lo stato del sistema. Il termine numerico 2 rappresenta le *variabili intensive* (P, T).

Equilibrio liquido-vapore per un sistema mono-componente

Come esempio di sostanza pura, abbiamo già considerato il caso del *diagramma di stato* dell'acqua ($m = 1$), il diagramma pressione-temperatura:

- punto M: $f = 2$ (sistema bivariante)
- punto N: $f = 1$ (sistema monovariante)
- punto A: $f = 0$ (sistema zerovariante)



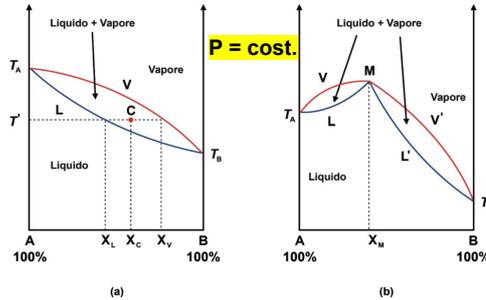
REGOLA DELLE FASI

Equilibrio liquido-vapore per un sistema a due componenti

(non in equilibrio chimico fra loro)

Nel caso di sistemi costituiti da due componenti liquidi A e B completamente miscibili, vediamo i *diagrammi di stato* relativi ai corrispondenti *equilibri liquido/vapore* letti alla luce della regola delle fasi

$$f = m + 2 - \sigma$$



Abbiamo due componenti ($m = 2$), due fasi possibili ($\sigma = 1$ oppure 2) e tre variabili, che sono la *composizione della soluzione*, la pressione (cioè la *tensione di vapore della miscela*) e la *temperatura*).

In genere, per rappresentare questi diagrammi si conviene di fissare una delle variabili (spesso è utile fissare la pressione al valore di 1 atm) e rappresentare il diagramma *isobaro*, così, avendo *fissata una delle variabili indipendenti*, la *regola delle fasi* va scritta come

$$f = m + 1 - \sigma$$

REGOLA DELLE FASI

Equilibrio liquido-vapore (P = cost) per un sistema a due componenti

(non in equilibrio chimico fra loro)

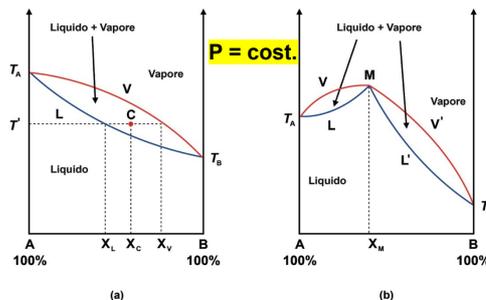
$$f = m + 1 - \sigma$$

Quindi, per il diagramma del sistema ideale (a):

- sui punti delle curve L e V ($\sigma = 2$) risulta $f = 1$: ad ogni specifica temperatura (es. T'), risulteranno simultaneamente definite sia la composizione della fase liquida (X_L) sia quella del vapore con essa in equilibrio (X_V).

- nelle due zone in cui è presente *una sola fase* (liquida al di sotto della curva L e vapore al di sopra della curva V), il sistema è invece *bivalente* ($f = 2$): per definire lo stato del sistema, si può fissare in modo indipendente sia la temperatura sia la composizione della miscela.

- nel campo *bifasico* compreso all'interno delle curve L e V, la *varianza* scende di nuovo a 1 ($f = 2 + 1 - 2 = 1$) essendo la situazione simile a quella sulle curve stesse.



REGOLA DELLE FASI

**Equilibrio liquido-vapore ($P = \text{cost}$)
per un sistema a due componenti
(non in equilibrio chimico fra loro)**

$$f = m + 1 - \sigma$$

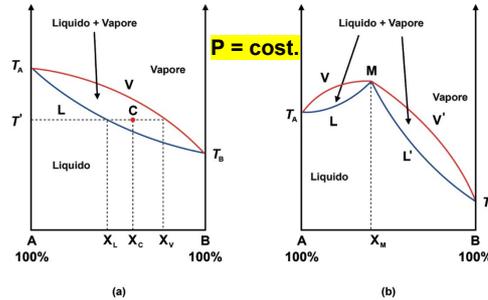
Valutiamo in particolare che presa la miscela liquido/vapore all'equilibrio nel punto **C**:

- l'ascissa X_C rappresenta la sua *composizione totale* (fase liquida + fase vapore) espressa, ad esempio, come frazione molare del componente B
- i punti X_L e X_V rappresentano le frazioni molari dello stesso componente rispettivamente nella fase liquida e nella fase vapore
- Inoltre si può dimostrare che le lunghezze dei tratti $X_V - X_C$ e $X_C - X_L$ sono proporzionali, rispettivamente, alle moli di fase liquida (n_L) e di fase vapore (n_V) presenti all'equilibrio.

Per la *regola della leva* risulta:

$$n_L/n_V = (X_V - X_C)/(X_C - X_L)$$

- La trattazione del diagramma di stato **(b)** per una miscela di liquidi reali **A** e **B** è praticamente identica, con il punto **M** che separa il diagramma in due zone, ciascuna equivalente a quella del diagramma **(a)** e con l'azeotropo (di uguale composizione nelle due fasi liquida e vapore) nel ruolo del componente meno volatile in **(b)**.



REGOLA DELLE FASI

Equilibrio liquido-liquido

Quando si mescolano due liquidi **A** e **B**, si possono verificare tre situazioni:

- *sono miscibili in tutti i rapporti*, cosicché si ottiene sempre una singola fase (ad esempio, acqua + etanolo, oppure benzene + toluene)
- *sono completamente immiscibili*, così da avere sempre due fasi distinte costituite da **A** puro e **B** puro (es. acqua + mercurio)
- *sono parzialmente miscibili*, così da ottenere due fasi distinte, dette *soluzioni coniugate*, ricche rispettivamente in **A** e in **B** (es. acqua/etere etilico, o carbonio solfuro/metanolo).

REGOLA DELLE FASI

Equilibrio liquido-liquido

- Si ha la *completa immiscibilità* o la *parziale miscibilità* di due liquidi quando le interazioni di tipo attrattivo A·····A e B·····B prevalgono in maniera significativa su quelle A·····B.

- Trascurando per semplicità la fase vapore, per il sistema *bifasico* liquido a *pressione costante* la regola delle fasi prevede:

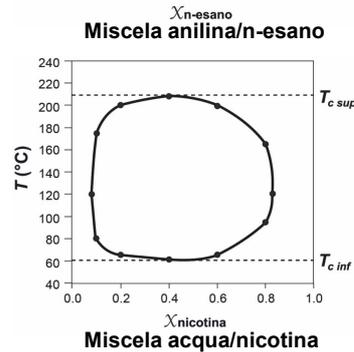
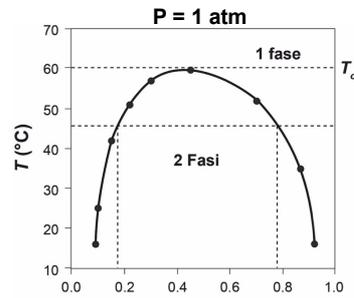
$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$

stabilendo così una relazione fra *temperatura* e *composizione delle due fasi*, come si vede dal diagramma temperatura-composizione (ottenuto di solito a pressione atmosferica) per le mutue solubilità dei due liquidi.

- Ad ogni temperatura, le due *soluzioni coniugate* hanno la composizione indicata dall'intersezione della linea orizzontale con la *curva di equilibrio*.

- La temperatura a cui le due soluzioni formano una sola fase si chiama *temperatura critica della soluzione* (T_c).

- Esistono anche curve di solubilità con la sola T_c inferiore.



REGOLA DELLE FASI

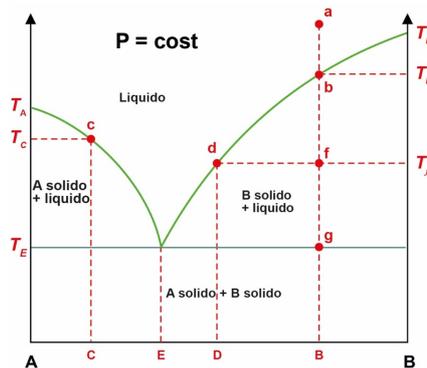
Equilibrio solido-liquido

- Si consideri una miscela binaria di due componenti **A** e **B** *completamente miscibili in fase liquida e immiscibili in fase solida* (caso denominato come *eutettico semplice*).

- La condizione di equilibrio fra le fasi in funzione della temperatura e della composizione della miscela è rappresentata in un *diagramma isobaro*.

La curva di coesistenza solido-liquido si può considerare da due punti di vista diversi:

- dipendenza della solubilità di un soluto in funzione della temperatura;
- abbassamento della temperatura di fusione del solvente in seguito all'aggiunta di soluto (*abbassamento crioscopico*).



REGOLA DELLE FASI

Equilibrio solido-liquido

- Considerando una miscela A/B di composizione **B** alla temperatura T_a (punto "a" del diagramma): si osserva una sola fase liquida e il sistema risulta bivalente, infatti:

$$f = 2 + 1 - 1 = 2$$

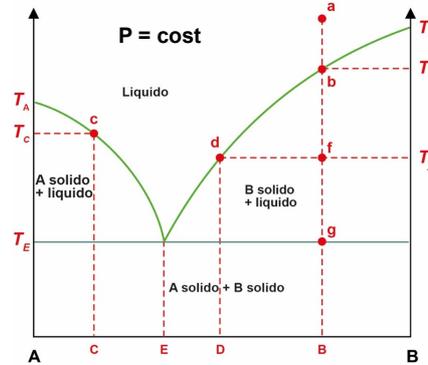
Quindi è possibile variare la temperatura e la composizione della miscela rimanendo allo stato liquido.

- Lungo le due curve di coesistenza solido-liquido, es. alla temperatura T_b (o T_c) corrispondente al punto "b" (o "c") il sistema è bifasico, in quanto si ha la prima cristallizzazione del componente **B** (oppure **A**) puro dalla soluzione di composizione iniziale **B** (oppure **C**). Pertanto, il sistema è monovariante:

$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$

Anche alla temperatura T_f corrispondente al punto "f" del grafico, il sistema è bifasico.

A quella temperatura, si separa una quantità di solido **B** puro dalla miscela in modo che la sua composizione corrisponda alla proiezione **D** sull'asse delle ascisse relativa al punto di intersezione "d" sulla curva di coesistenza solido-liquido.



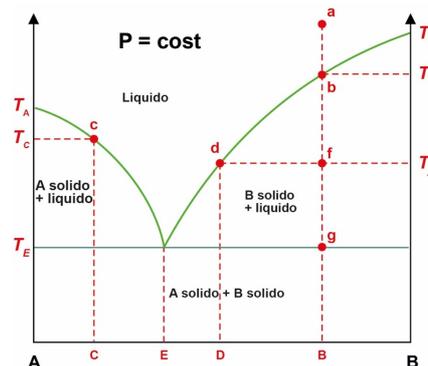
REGOLA DELLE FASI

Equilibrio solido-liquido

- Alla temperatura T_E corrispondente al punto "g" del grafico si ha la coesistenza in equilibrio della *soluzione liquida* e le *due fasi solide A e B*. Pertanto, il sistema è zerovariante:

$$f = 2 + 1 - 3 = 0$$

Ciò significa che, a tale temperatura, si sarà separata dalla soluzione di composizione **B** una quantità di solido puro **B** tale che la miscela liquida residua assuma la composizione **E**.



- Al di sotto della temperatura T_E , i componenti **A** e **B** si separeranno dalla soluzione di partenza come solidi puri.

CONDUCIBILITÀ DELLE SOLUZIONI

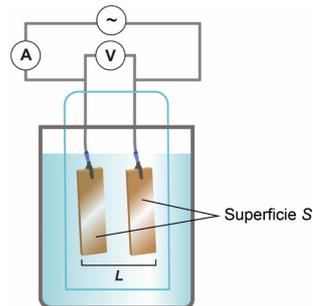
- La conduzione dell'elettricità consiste in una migrazione di cariche, positive o negative sotto l'azione di un campo elettrico generato da una differenza di potenziale.
- Le sostanze che conducono la corrente tramite il *movimento degli elettroni* si chiamano *conduttori di prima specie* (tipicamente i metalli).
- Questi obbediscono alla *legge di Ohm*: l'intensità della corrente elettrica i (in ampere, A) è proporzionale alla differenza di potenziale V (in volt, V) applicata agli estremi del conduttore e inversamente proporzionale alla sua resistenza R (in ohm, Ω):

$$i = V/R$$

- Le *soluzioni elettrolitiche* e i *sali fusi* conducono la corrente tramite il *movimento di ioni* e vengono perciò detti *conduttori di seconda specie*.

- La conducibilità delle soluzioni elettrolitiche segue, entro certe condizioni, la legge di Ohm, che viene dedotta misurando la resistenza che le soluzioni oppongono al passaggio della corrente:

la soluzione viene introdotta in una *cella conduttimetrica*, dove due elettrodi metallici paralleli di superficie S sono posti alla distanza L uno dall'altro.



CONDUCIBILITÀ DELLE SOLUZIONI

- La resistenza R della soluzione è direttamente proporzionale alla *resistività del mezzo* (ρ) e alla distanza L tra gli elettrodi, ed è inversamente proporzionale alla loro superficie S :

$$R = \rho L/S$$

Misurando le lunghezze in cm, ρ ha dimensioni Ω cm, e *rappresenta la resistenza di una soluzione corrispondente ad un conduttore cubico di lato pari a un centimetro*.

- La *conducibilità specifica* χ di una soluzione elettrolitica è l'inverso della sua *resistività*:

$$\chi = 1/\rho$$

quindi ha unità di misura $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

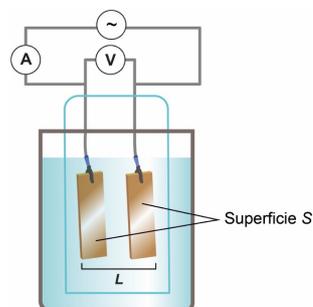
- L'unità Ω^{-1} viene spesso indicata come Siemens (S), per cui le unità di misura di χ sono anche S cm^{-1}

- Accanto alla conducibilità specifica si introduce la *conducibilità molare* Λ_M , più utile per valutare le proprietà degli elettroliti:

$$\Lambda_M = \chi 10^3/M$$

dove M è la concentrazione molare della soluzione elettrolitica.

- Le unità di misura di Λ_M sono quindi $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$, oppure $\text{S cm}^2 \text{ mole}^{-1}$.



CONDUCIBILITÀ DELLE SOLUZIONI

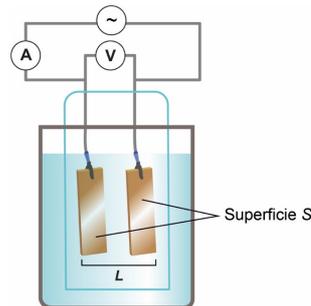
- Si definisce *conducibilità molare a diluizione infinita* (Λ_0) il valore limite di Λ_M quando la dissociazione dell'elettrolita è completa e il coefficiente di attività dell'elettrolita $\gamma = 1$.
- Il valore di Λ_0 si determina in genere effettuando misure di Λ_M a varie concentrazioni dell'elettrolita ed estrapolando per via grafica il valore limite della conducibilità molare a diluizione infinita.
- La stessa procedura non può essere applicata agli elettroliti deboli, poiché le misure di χ diventano poco affidabili alle altissime diluizioni.
- I valori di Λ_0 possono comunque essere ottenuti utilizzando i dati disponibili per gli elettroliti forti applicando la *legge di Kohlrausch*:

$$\Lambda_0 = \Lambda_c + \Lambda_a$$

- Questo calcolo si può fare anche per gli elettroliti deboli, per i quali Λ_0 non è determinabile sperimentalmente.
- Es. Λ_0 per l'acido acetico si calcola dal valore di Λ_c per lo ione H^+ e da quello di Λ_a per lo ione CH_3COO^- .

- La conoscenza del valore di Λ_0 per un elettrolita debole consente di calcolare il rapporto Λ/Λ_0 , corrispondente alla frazione di molecole dissociate, cioè il *grado di dissociazione* α dell'elettrolita alla concentrazione alla quale viene fatta la misura di Λ :

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0$$

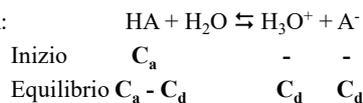


CONDUCIBILITÀ DELLE SOLUZIONI

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0$$

Ciò rende possibile determinare la costante di dissociazione di un acido o di una base debole in modo alternativo a quello basato sulle misure di pH (vedi **Capitolo 10**).

Ad esempio, per un acido debole HA:



Indicando con C_a la concentrazione totale di acido in soluzione acquosa, la frazione dissociata in ioni (C_d) corrisponderà ad αC_a (per definizione $\alpha = C_d/C_a$) mentre quella dell'acido rimasto indissociato sarà $C_a - C_d = C_a - \alpha C_a = C_a(1 - \alpha)$

Si potrà perciò esprimere la *costante di dissociazione dell'acido* (K_a) come:

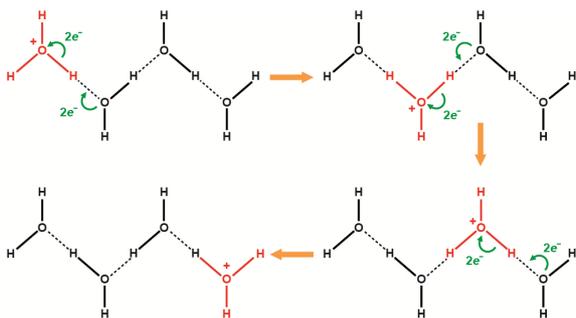
$$K_a = C_d C_d / (C_a - C_d) = \alpha^2 C_a^2 / C_a(1 - \alpha) = \alpha^2 C_a / (1 - \alpha)$$

relazione anche nota come *legge di Ostwald*.

CONDUCIBILITÀ DELLE SOLUZIONI

Cationi	Λ_c (S cm ² mole ⁻¹)	Anioni	Λ_a (S cm ² mole ⁻¹)
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.5
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.5
K ⁺	73.5	Cl ⁻	76.3
Li ⁺	38.7	I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.4	NO ₂ ⁻	71.4
Ag ⁺	61.9	CH ₃ COO ⁻	40.9
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.1	ClO ₄ ⁻	68.0
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.5	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	79.8

N.B. Λ_c degli ioni H⁺ e Λ_a degli ioni OH⁻ è molto più elevata di quella degli altri cationi ed anioni.



Secondo **Theodor Grotthuss** ciò è dovuto ad una serie di trasposizioni cooperative degli ioni H⁺ e OH⁻, che ne aumentano considerevolmente la mobilità.

H⁺ in acqua forma il catione ossonio H₃O⁺