

10

Le Soluzioni

Le soluzioni molecolari e ioniche

Solubilità - Legge di Henry

Concentrazioni: Molarità, % in massa,

Molalità, Frazione Molare

Proprietà colligative

Una **soluzione** è una miscela **omogenea** (=la sua composizione e le sue proprietà sono uniformi in ogni parte del campione) di due o più sostanze formate da ioni o molecole.

Differenza con i **colloidi** che differiscono in quanto le particelle sono più grandi delle molecole normali ma non ancora visibili al microscopio (10-2000 Å).

Le soluzioni possono esistere in ognuno dei tre stati della materia: **gas, liquido o solido**.

Il **solvente** è il componente presente in quantità maggiore o che determina lo stato della materia in cui la soluzione esiste.

Il **soluto** è un componente presente in quantità minore.

Il caso più comune è quello di soluzioni liquide (soluzioni di gas, solidi o liquidi sciolti in un liquido). Si possono però avere:

Soluzioni gassose: in genere i gas possono mescolarsi in tutte le proporzioni per dare soluzioni gassose.

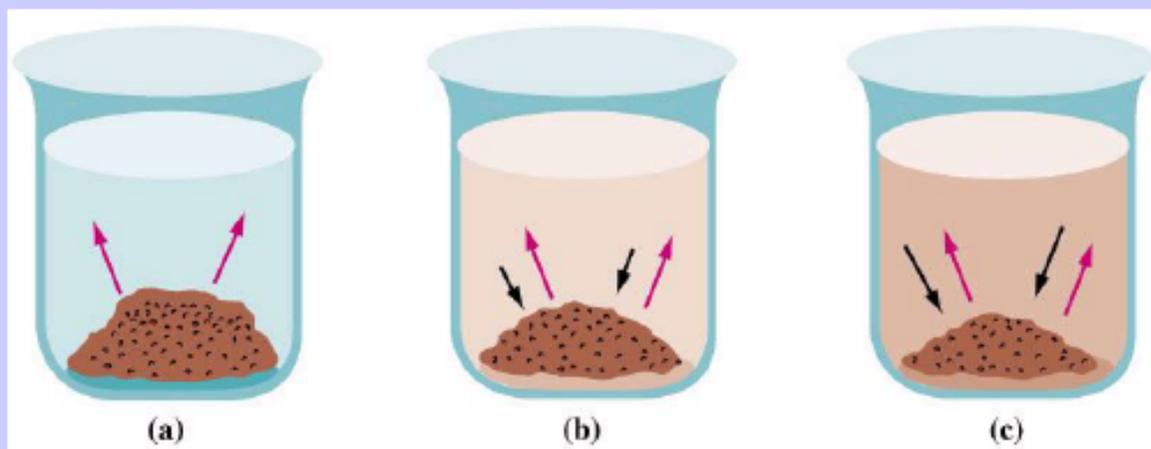
Soluzioni liquide: sono le più comuni e sono ottenute nella maggior parte dei casi sciogliendo un gas o un solido in un liquido. Sono comuni anche le soluzioni liquido-liquido (possono non essere miscibili in tutte le proporzioni).

Soluzioni solide: sono principalmente **leghe** di due o più metalli. Le leghe di mercurio (l'unico metallo liquido) con altri metalli sono chiamate **amalgame** e possono essere sia liquide che solide.

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

Solubilità

In generale solo una quantità finita di un solido si scioglie in un dato volume di solvente dando luogo ad una soluzione **satura**, cioè una soluzione in equilibrio con un eventuale solido in eccesso.



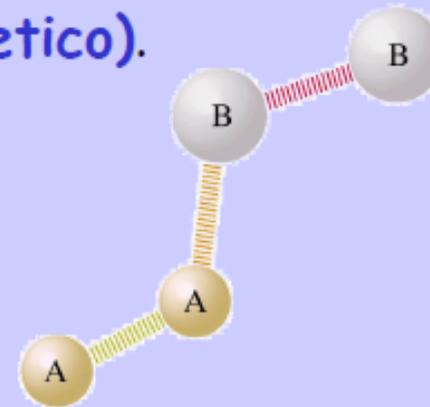
**Equilibrio
dinamico**

La concentrazione del soluto nella soluzione satura è detta **solubilità**. Ad esempio la solubilità di NaCl in acqua è di 36 g per 100 ml di acqua a 20°C.

La solubilità di una sostanza in un'altra può essere spiegata sulla base di due fattori:

1. **Una naturale tendenza al disordine (fattore entropico).** E' praticamente l'unico fattore ad agire nel caso dei gas (ideali) che sono miscibili in tutte le proporzioni.
2. **Forze intermolecolari di attrazione tra le molecole delle due sostanze (fattore energetico).**

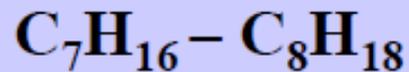
Chiamando A le molecole di una sostanza e B quelle dell'altra, se la media delle attrazioni A-A e B-B è superiore all'attrazione A-B le due sostanze non tendono a mescolarsi.



La solubilità di un soluto in un solvente dipende da un bilancio fra questi due fattori.

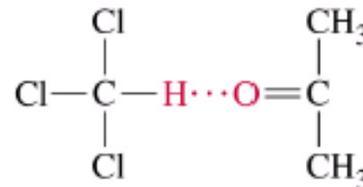
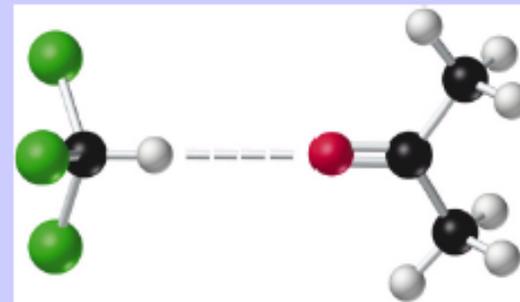
Soluzioni molecolari

In questi casi il soluto (solido o liquido) è costituito da molecole tenute assieme da forze intermolecolari deboli. Nel caso di liquidi essi sono solubili se sono tenuti assieme da **forze intermolecolari simili**. (Il simile scioglie il simile).



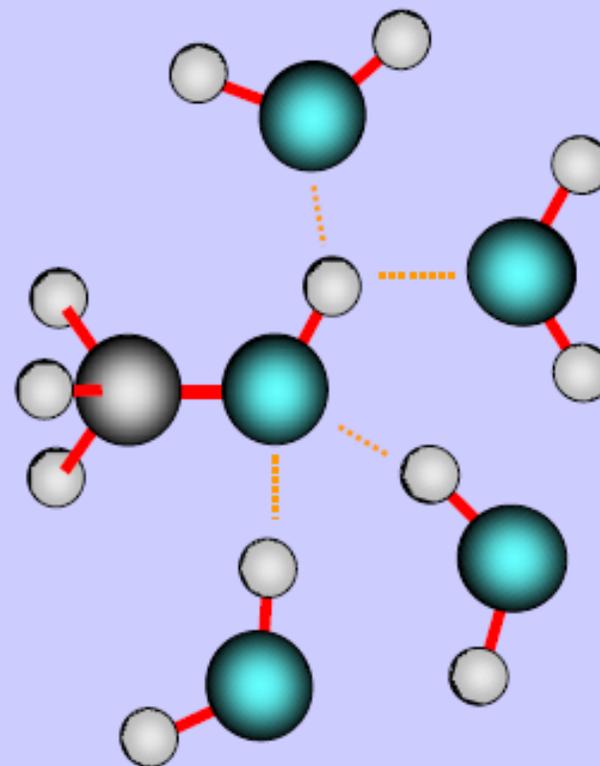
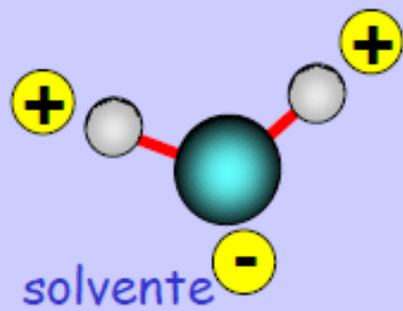
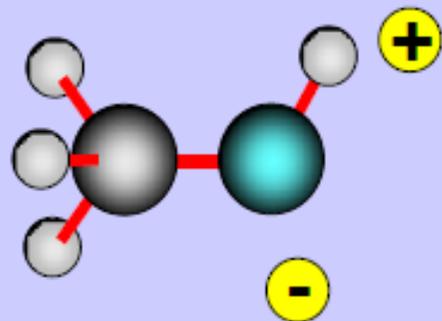
Forze di London

Cloroformio-acetone



Legami idrogeno

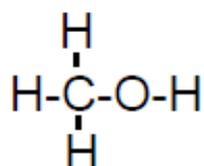
Alcool metilico (metanolo), CH_3OH in acqua



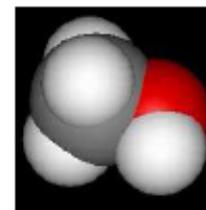
La Solubilità di Composti Covalenti in Acqua

12

I **composti covalenti** che sono molto solubili in acqua sono quelli contenenti gruppi -OH (detti **polari**) e possono avere forti interazioni polari (elettrostatiche) con l'acqua. Esempi sono composti quali glucosio, saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$); l'alcool etanolo (C_2H_5-OH); e il glicol etilenico ($C_2H_6O_2$) negli anticongelanti.



Metanolo (alcool metilico)



Altri composti covalenti che non contengono un centro polare, o il gruppo -OH, si considerano **nonpolari**, ed hanno scarse o nessuna interazione con le molecole d'acqua. Esempi sono gli idrocarburi di benzina e gasolio. E' ovvio che nelle fuoruscite di petrolio, avendo minore densità, si formerà un velo di idrocarburi sull'acqua,!
Ottano = C_8H_{18} e / o Benzene = C_6H_6

La Solubilità di Composti Ionici in Acqua

La solubilità di composti ionici in acqua dipende dall'entità relativa delle forze elettrostatiche tra ioni nel composto ionico e le forze attrattive tra gli ioni e le molecole d'acqua nel solvente. *C'è una tremenda variabilità nella solubilità di composti ionici in acqua!* La solubilità dei cosiddetti composti **insolubili** possono essere molti ordini di grandezza inferiori a quelli detti **solubili** in acqua, per esempio:

Solubilità di NaCl in acqua a 20 °C = 365 g/L

Solubilità di MgCl₂ in acqua a 20 °C = 542.5 g/L

Solubilità di AlCl₃ in acqua a 20 °C = 699 g/L

Solubilità di PbCl₂ in acqua a 20 °C = 9.9 g/L

Solubilità di AgCl in acqua a 20 °C = 0.009 g/L

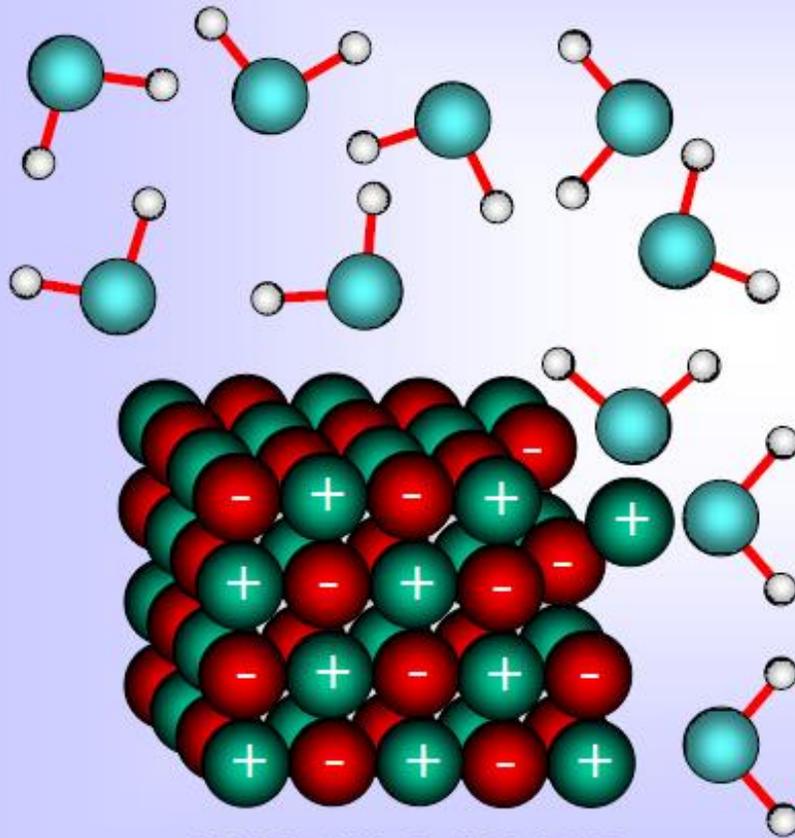
Solubilità di CuCl in acqua a 20 °C = 0.0062 g/L

Soluzioni ioniche

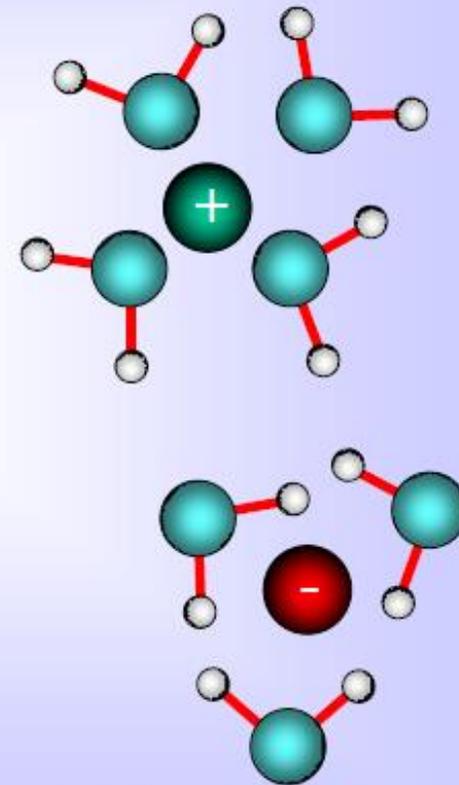
In questo caso il soluto è un solido ionico tenuto assieme da **forti legami ionici** e può sciogliersi solo in solventi polari. I fattori che determinano la dissoluzione di un solido ionico in un solvente polare sono due:

- l'**energia reticolare** del solido (somma delle energie di attrazione fra anioni e cationi): più è grande e minore è la tendenza del solido a sciogliersi
- l'**energia di attrazione ione-dipolo** fra gli ioni e i dipoli elettrici costituiti dalle molecole di solvente opportunamente orientati: più è grande maggiore è la tendenza del solido a sciogliersi

Ad esempio NaCl in acqua:



CRISTALLO IONICO

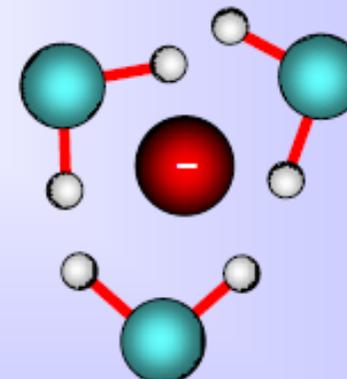
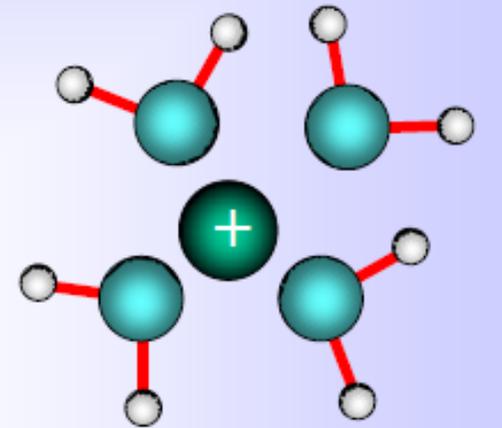


IONI SOLVATATI



Tale fenomeno è detto **idratazione** e l'energia elettrostatica di interazione di uno ione con le molecole di acqua è detta **energia di idratazione**.

La solubilità di un solido ionico in acqua dipende da un bilancio fra energia reticolare ed energia di idratazione.



IONI SOLVATATI

Maggiore è l'energia reticolare di un composto ionico e minore è la sua solubilità e viceversa.

L'energia reticolare dipende sia dalle cariche degli ioni che dalla loro distanza:

- maggiore è la carica dello ione e maggiore è l'energia reticolare
- maggiore è la distanza fra gli ioni (più grandi sono gli ioni) e minore è l'energia reticolare

La situazione è complicata dal fatto che l'energia di idratazione è più grande per ioni di carica elevata e di dimensioni piccole. In genere l'energia reticolare prevale per cui è possibile quindi prevedere che:

- solidi formati da ioni con una sola carica specie se di grandi dimensioni (K^+ , NH_4^+) sono in genere solubili
- solidi formati da ioni con due o tre cariche specie se di piccole dimensioni (S^{2-} , PO_4^{3-}) sono in genere insolubili.

In conseguenza di questa tendenza si possono dare le seguenti regole di solubilità:

Sono sempre solubili sali di:

- metalli alcalini e ione NH_4^+
- nitrati perclorati e acetati

Sono per lo più solubili sali di:

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

Sono per lo più insolubili sali di:

- solfuri e idrossidi tranne che dei gruppi I-II e NH_4^+
- carbonati e fosfati tranne che del gruppo I e NH_4^+

Composti Ionici Solubili

1. Tutti i composti comuni degli ioni del Gruppo 1A(I) (Na^+ , K^+ , ecc.) e di ammonio (NH_4^+) sono solubili.
2. Tutti i nitrati comuni (NO_3^-), acetati (CH_3COO^-), e molti perclorati (ClO_4^-) sono solubili.
3. Tutti i cloruri comuni (Cl^-), i bromuri (Br^-), e gli ioduri (I^-) sono solubili, *eccetto quelli di* Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ , e Hg_2^{2+} .
4. Tutti i solfati comuni (SO_4^{2-}) sono solubili, *eccetto quelli di* Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , e Pb^{2+} .

Composti Ionici Insolubili

1. Tutti gli idrossidi metallici comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A (1) e quelli più grandi del Gruppo 2A(2) (partendo da Ca^{2+}).
2. Tutti i carbonati (CO_3^{2-}) e i fosfati (PO_4^{3-}) comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A(1) e NH_4^+ .
3. Tutti i solfuri comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A(1), del Gruppo 2A(2), e di NH_4^+ .

Entalpia di soluzione

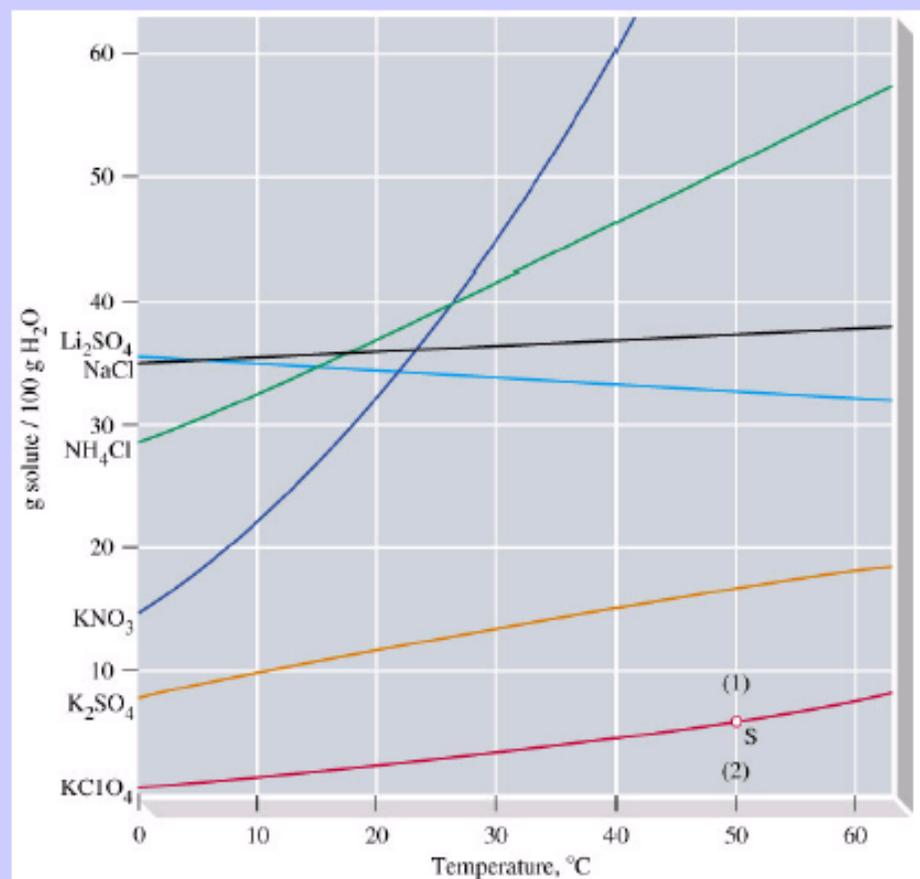
Per il processo di soluzione di un solido in un liquido è possibile definire un calore o entalpia di soluzione, ΔH_{sol} che è sostanzialmente uguale all'energia di solvatazione (negativa) più l'energia reticolare (positiva):

$$\Delta H_{\text{sol}} = \text{energia di solvatazione} + \text{energia reticolare}$$

Se prevale l'energia di solvatazione il processo di soluzione è esotermico $\Delta H_{\text{sol}} < 0$ mentre se prevale l'energia reticolare il processo è endotermico, $\Delta H_{\text{sol}} > 0$. Solidi con $\Delta H_{\text{sol}} < 0$ sono molto solubili ma anche solidi con $\Delta H_{\text{sol}} > 0$ sono spesso solubili (purchè il ΔH_{sol} non sia troppo grande) per effetto della tendenza al disordine. Di fatto, la maggior parte dei solidi ionici solubili ha ΔH_{sol} piccolo e positivo.

Solubilità in funzione della temperatura

La solubilità di un solido ionico aumenta con T se $\Delta H_{\text{sol}} > 0$ mentre diminuisce se $\Delta H_{\text{sol}} < 0$ (Principio di Le Chatelier)



Solubilità in funzione della pressione

La pressione ha poco effetto sulla solubilità di solidi e di liquidi. E' invece importante per la solubilità dei gas.

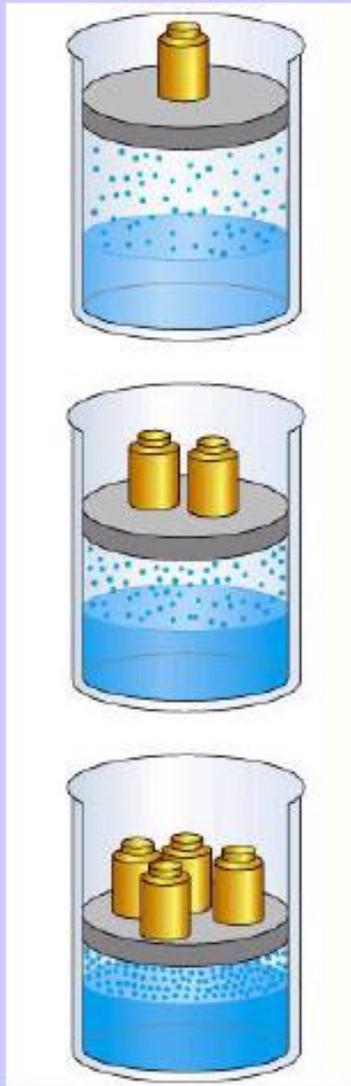
Solubilità dei gas

La solubilità di un gas in un liquido dipende dalla pressione parziale del gas secondo la **legge di Henry**.

La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P , sopra la soluzione:

$$s = k_H P$$

La solubilità s è generalmente espressa in grammi di soluto per litro di soluzione e k_H è una costante.

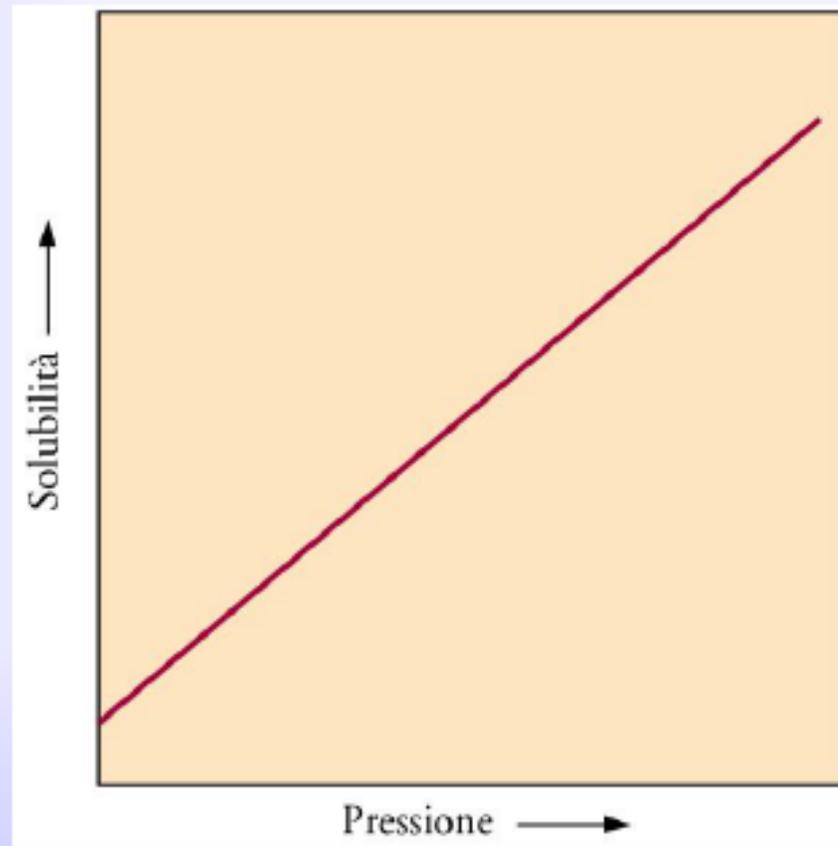


legge di Henry.

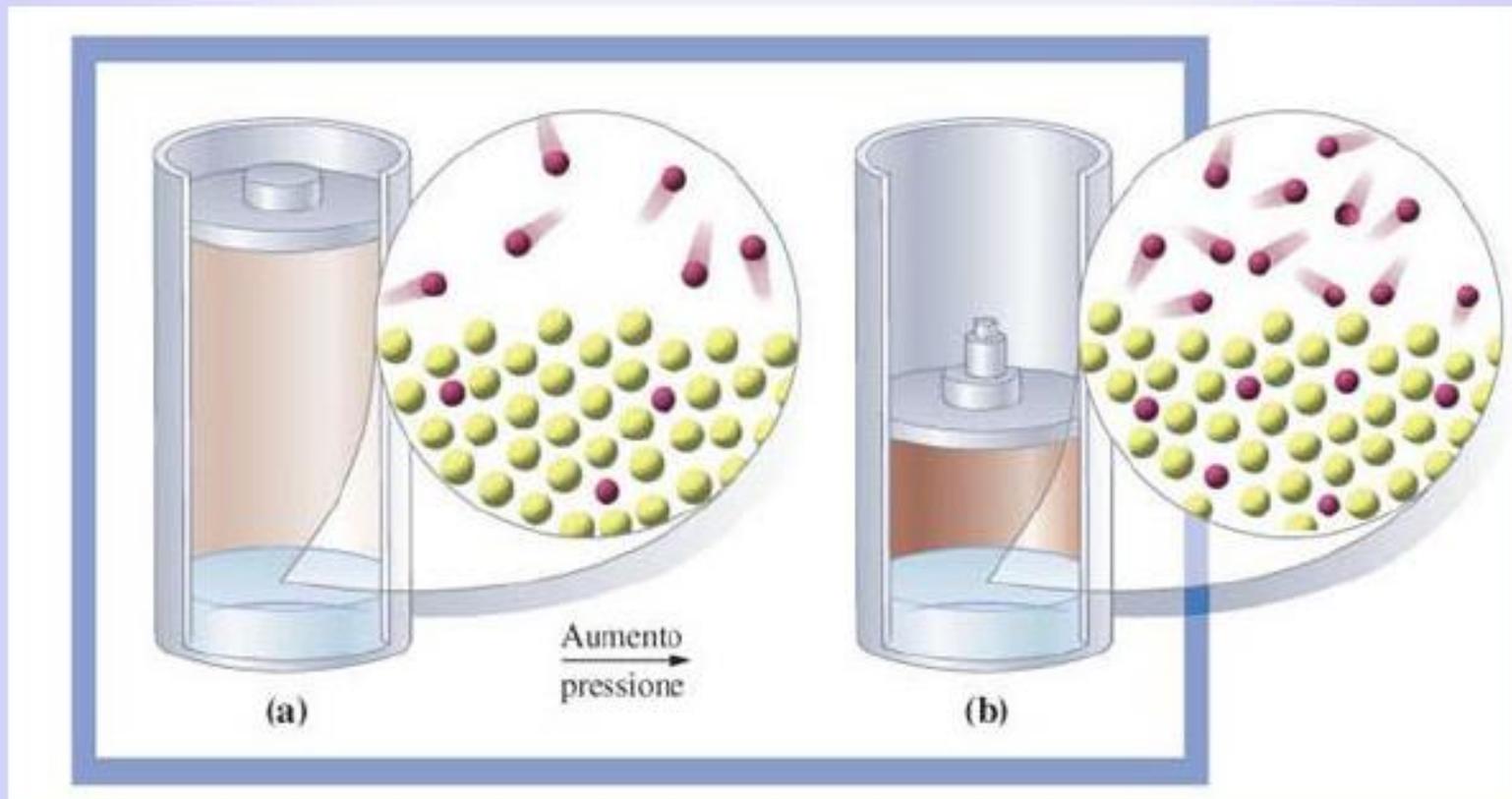
La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P , sopra la soluzione:

$$s = k_H P$$

Pertanto un grafico della solubilità in funzione della pressione parziale del gas corrisponde ad una retta



Interpretazione molecolare: maggiore è la pressione parziale del gas e maggiore è il numero di molecole di gas che urtano la superficie e passano in soluzione



Esempio: 27 g di acetilene si sciolgono in un litro di acetone ad 1 atm. Quanti grammi si sciolgono a 12 atm?

$$P_1 = 1 \text{ atm} \qquad s_1 = k_H P_1$$

$$P_2 = 12 \text{ atm} \qquad s_2 = k_H P_2$$

Dividendo la seconda equazione per la prima:

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{\cancel{k_H} P_2}{\cancel{k_H} P_1} \quad \rightarrow \quad \frac{s_2}{s_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

A $P_1 = 1 \text{ atm}$ si ha $s_1 = 27 \text{ g} / 1 \text{ litro} = 27 \text{ g/l}$.

Dalla relazione sopra si ha:

$$\frac{s_2}{27 \text{ g/l}} = \frac{12 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \quad \Rightarrow \quad s_2 = 12 \times 27 \text{ g/l} = 324 \text{ g/l}$$

Quindi a 12 atm 1 litro di acetone scioglie 324 g di acetilene

CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

In generale la concentrazione di una soluzione è una misura della quantità di soluto presente in una data quantità di solvente (o di soluzione).

La quantità di soluto o di solvente possono essere espresse in numero di moli, massa o volume per cui vi sono diversi modi di esprimere la concentrazione di una soluzione:

- Molarità
- Percentuale in massa (peso)
- Molalità
- Frazione molare

Molarità

E' il numero di moli di soluto presenti in un litro di soluzione:

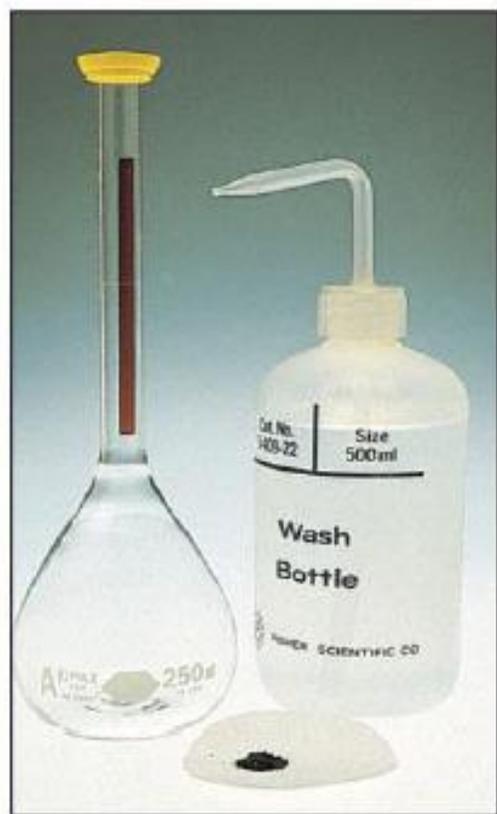
$$\text{Molarità} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{litri di soluzione}}$$

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

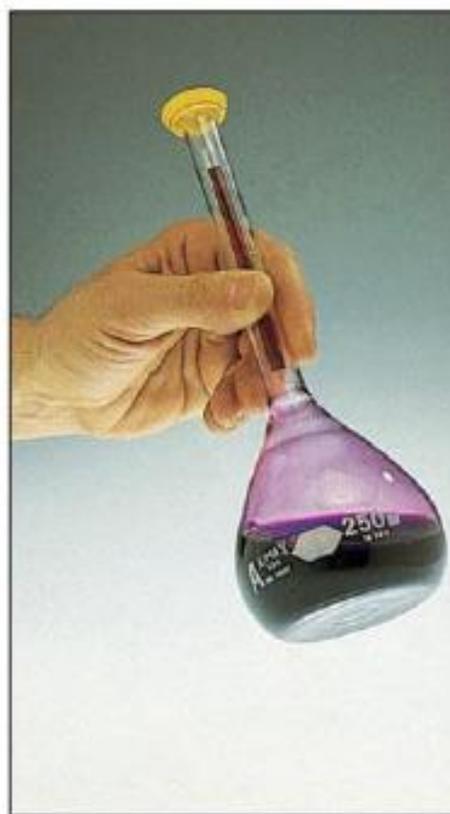
Ad esempio una soluzione ottenuta sciogliendo 0,20 moli di NaCl in acqua **sino ad un volume di 2,0 L** ha molarità:

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

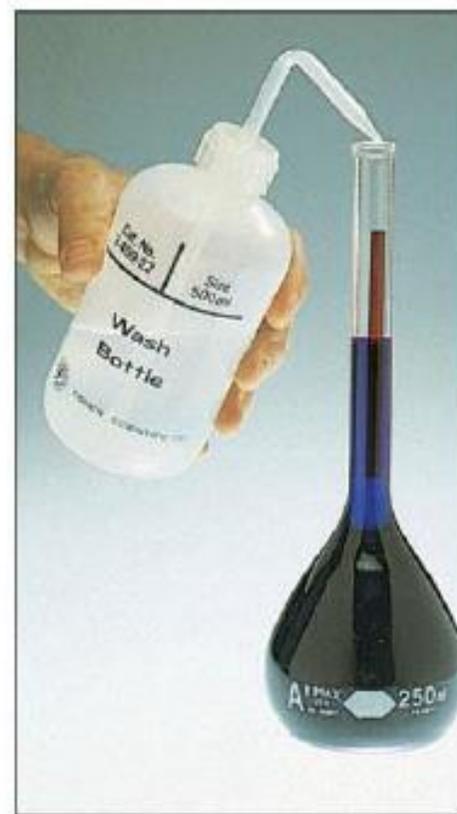
Preparazione in laboratorio di una soluzione 0,01M di di K_2MnO_4
0,0025 moli (0,395 g) in 250 ml di acqua



(a)



(b)



(c)

Charles D. Winters

Percentuale in massa di soluto

E' definita come:

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

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

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

Tale soluzione contiene 3,5 g di NaCl per 100 g di soluzione

Molalità

E' il numero di moli di soluto per chilo di solvente:

$$\text{molalità} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{Kg di solvente}}$$

Le unità sono mol/Kg ma sono generalmente indicate con **m**.

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

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

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

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

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

Frazione molare

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

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

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

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

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

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

Conversione fra unità di concentrazione

Conviene far riferimento ad una certa quantità di solvente o di soluzione, determinare le quantità di soluto e di solvente corrispondenti e riutilizzarle per il calcolo della nuova concentrazione.

Le quantità di riferimento per le concentrazioni da convertire sono:

Molalità	1 Kg di solvente
Molarità	1 litro di soluzione
Frazione molare	1 mole di soluzione
% massa	100 g di soluzione

Quando è implicata la **molarità** è necessario conoscere la **densità** della soluzione (mette in relazione massa e volume).

Molalità → Frazione molare

Una soluzione di glucosio è 0,120 m. Calcolare le frazioni molari di glucosio e acqua.

Tale soluzione contiene 0,120 moli di glucosio per 1 Kg di solvente (acqua). Si ha quindi:

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

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

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

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

Molalità → % massa

Calcolare la % in massa di una soluzione di glucosio 0,120 m.

Tale soluzione contiene 0,120 moli di glucosio per 1 Kg di solvente (acqua). Si ha quindi:

$$\text{massa}_{\text{glucosio}} = 0,120 \text{ mol} \times 180,2 \text{ g/mol} = 21,6 \text{ g}$$

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}$$

$$\% \text{ massa}_{\text{glucosio}} = \frac{21,6}{1000 + 21,6} \times 100 = 2,11 \%$$

Frazione molare → Molalità

Calcolare la molalità di una soluzione acquosa di glucosio la cui frazione molare è 0,150.

1 mole di tale soluzione contiene 0,150 moli di glucosio e $(1 - 0,150) = 0,850$ moli di acqua. Si ha quindi:

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,850 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 15,3 \text{ g}$$

$$\text{molalità}_{\text{glucosio}} = \frac{0,150 \text{ mol}}{15,3 \times 10^{-3} \text{ Kg}} = 9,8 \text{ m}$$

Frazione molare → % massa

Calcolare la % in massa di una soluzione acquosa di glucosio la cui frazione molare è 0,150.

1 mole di tale soluzione contiene 0,150 moli di glucosio e $(1 - 0,150) = 0,850$ moli di acqua. Si ha quindi:

$$\text{massa}_{\text{glucosio}} = 0,150 \text{ mol} \times 180,2 \text{ g/mol} = 27,0 \text{ g}$$

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,850 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 15,3 \text{ g}$$

$$\% \text{ massa}_{\text{glucosio}} = \frac{27,0 \text{ g}}{27,0 \text{ g} + 15,3 \text{ g}} \times 100 = 63,8 \%$$

Molalità → Molarità

Calcolare la molarità di una soluzione 0,273 m di KCl in acqua, avente densità $1,011 \times 10^3$ g/l.

Per 1 Kg di solvente vi sono 0,273 moli di KCl e quindi:

$$\text{massa}_{\text{KCl}} = 0,273 \text{ mol} \times 74,6 \text{ g/mol} = 20,4 \text{ g}$$

La massa totale di soluzione è:

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

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

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

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

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

Si noti che per soluzioni diluite molarità \cong molalità

Molarità → Molalità

Calcolare la molalità di una soluzione 0,907 M di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in acqua, avente densità 1,252 g/ml.

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

$$\text{massa}_{\text{soluzione}} = \text{volume} \times d = 1,000 \times 10^3 \text{ ml} \times 1,252 \text{ g/ml} = 1252 \text{ g}$$

La massa di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ è:

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

La massa di acqua è:

$$\text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1252 \text{ g} - 300 \text{ g} = 952 \text{ g}$$

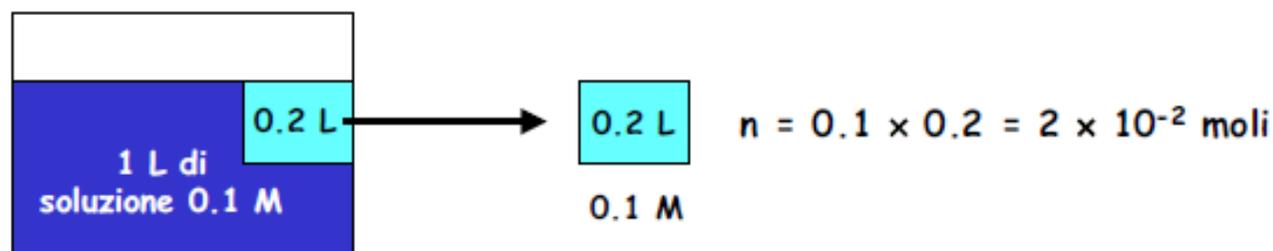
La molalità è quindi:

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

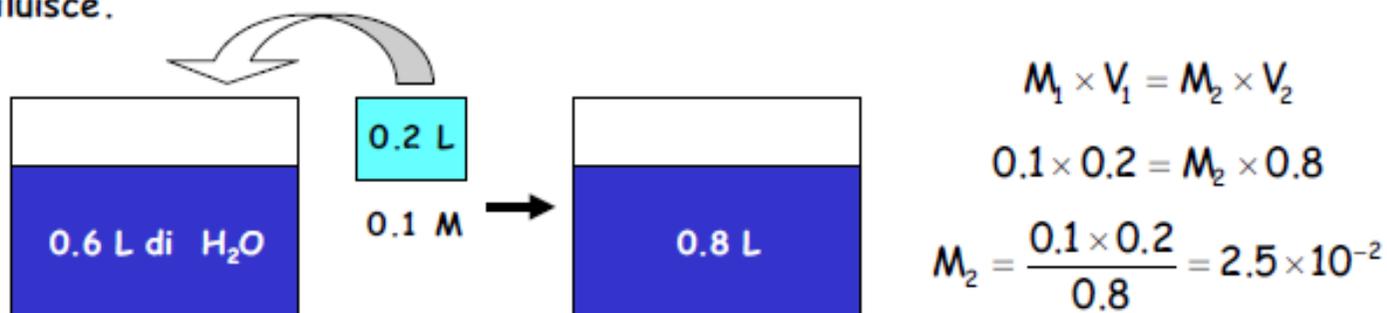
Soluzioni: prelevamento e diluizione

Quando si preleva un volume da una soluzione, la concentrazione di soluto nel volume prelevato non varia, mentre il numero di moli prelevate può essere calcolato dalla seguente relazione:

$$M = \frac{n}{V \text{ (in L)}} \longrightarrow n = M \times V$$



Quando si aggiunge solvente ad un volume di una soluzione, il numero di moli di soluto non varia, ma la sua concentrazione diminuisce. La soluzione, perciò, si diluisce.



Esercizio: E' necessario preparare 250.0 mL di una soluzione di ioni alluminio(III) 0.15 M utilizzando solfato di alluminio(III) solido e 250.0 mL di una soluzione 0.05 M di ioni alluminio(III). Quanti grammi di solfato di alluminio(III) devono essere impiegati?

Le moli di alluminio(III) finali sono:

$$\text{moli Al} = M \times V = 0.15 \times 0.25 = 3.75 \times 10^{-2}$$

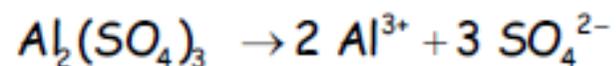
Le moli di Al(III) contenute nella soluzione sono:

$$\text{moli Al} = M \times V = 0.05 \times 0.25 = 1.25 \times 10^{-2}$$

Le moli di Al(III) necessarie sono:

$$\text{moli Al necessarie} = 3.75 \times 10^{-2} - 1.25 \times 10^{-2} = 2.5 \times 10^{-2}$$

La formula del solfato di Al(III) è $Al_2(SO_4)_3$



Quindi le moli di solfato di alluminio che corrispondono a 2.5×10^{-2} moli di Al(III) sono:

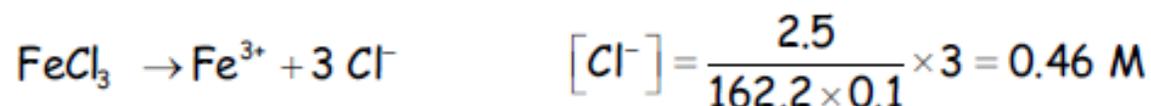
$$\frac{2.5 \times 10^{-2}}{2} = 1.25 \times 10^{-2}$$

che corrispondono a:

$$\text{grammi di } Al_2(SO_4)_3 = 1.25 \times 10^{-2} \times 342 = 4.27$$

Esercizio: 2.5 g di cloruro di Fe(III) vengono sciolti in 100.0 mL di acqua. Quanti mL di acqua devono essere aggiunti a 50.0 mL di tale soluzione per preparare una soluzione in cui la concentrazione di ioni cloruro è 0.1 M?

La concentrazione degli ioni cloruro nella soluzione di partenza è:



Le moli di cloruro nei 50 mL sono:

$$\text{moli di Cl}^- = M \times V = 0.46 \times 0.05 = 0.023$$

Il volume di acqua necessario affinché la concentrazione di Cl^- sia 0.1 M è:

$$M = \frac{n}{V} \quad V = \frac{n}{M} = \frac{0.023}{0.1} = 0.23 \text{ L}$$

Il volume di acqua da aggiungere è quindi:

$$0.23 - 0.05 = 0.18 \text{ L} = 180 \text{ mL}$$

Proprietà colligative

Le proprietà colligative delle soluzioni sono proprietà che dipendono dalla **concentrazione delle molecole di soluto** o degli ioni in soluzione, ma non dalla loro natura.

Abbassamento della tensione di vapore

Alla fine dell'800 fu sperimentalmente osservato che la tensione di vapore del solvente veniva abbassata dall'aggiunta di un soluto non volatile. In particolare nel 1886 Raoult osservò che l'entità di questo abbassamento non dipendeva dal tipo di soluto ma solo dalla sua frazione molare.

Abbassamento della tensione di vapore

Consideriamo la soluzione di un solvente volatile A e un soluto non elettrolita B (volatile o non volatile).

La legge di Raoult stabilisce che: la tensione di vapore parziale del solvente, P_A , sopra la soluzione è uguale alla tensione di vapore del solvente puro, P_A° , moltiplicata per la frazione molare del solvente, x_A

$$P_A = x_A P_A^\circ$$

Se il soluto è non volatile P_A è la pressione di vapore **totale** della soluzione.

Poiché x_A è minore di 1 si ha un abbassamento della tensione di vapore rispetto al solvente puro.

Questo abbassamento sarà dato da:

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

In base alla legge di Raoult

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

L'abbassamento della tensione di vapore dipende dalla concentrazione del soluto x_B ma non dalla sua natura ed è quindi una proprietà colligativa.

Esempio: Calcolare ΔP dell'acqua a 25°C quando 5,67 g di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) sono sciolti in 25,2 g di acqua. A tale temperatura la tensione di vapore dell'acqua pura è 23,8 mmHg

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

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{25,2 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} = 1,40 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$X_{\text{glucosio}} = \frac{0,0315}{0,0315 + 1,40} = 0,022$$

Dalla legge di Raoult:

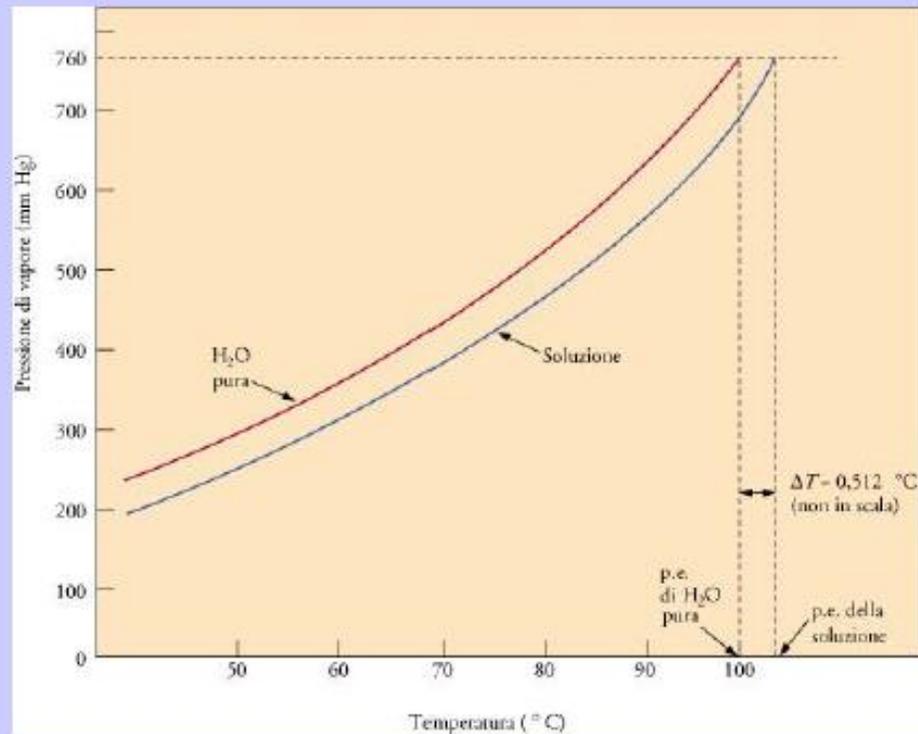
$$\Delta P = P_A^\circ X_{\text{glucosio}} = 23,8 \text{ mmHg} \times 0,0220 = 0,524 \text{ mmHg}$$

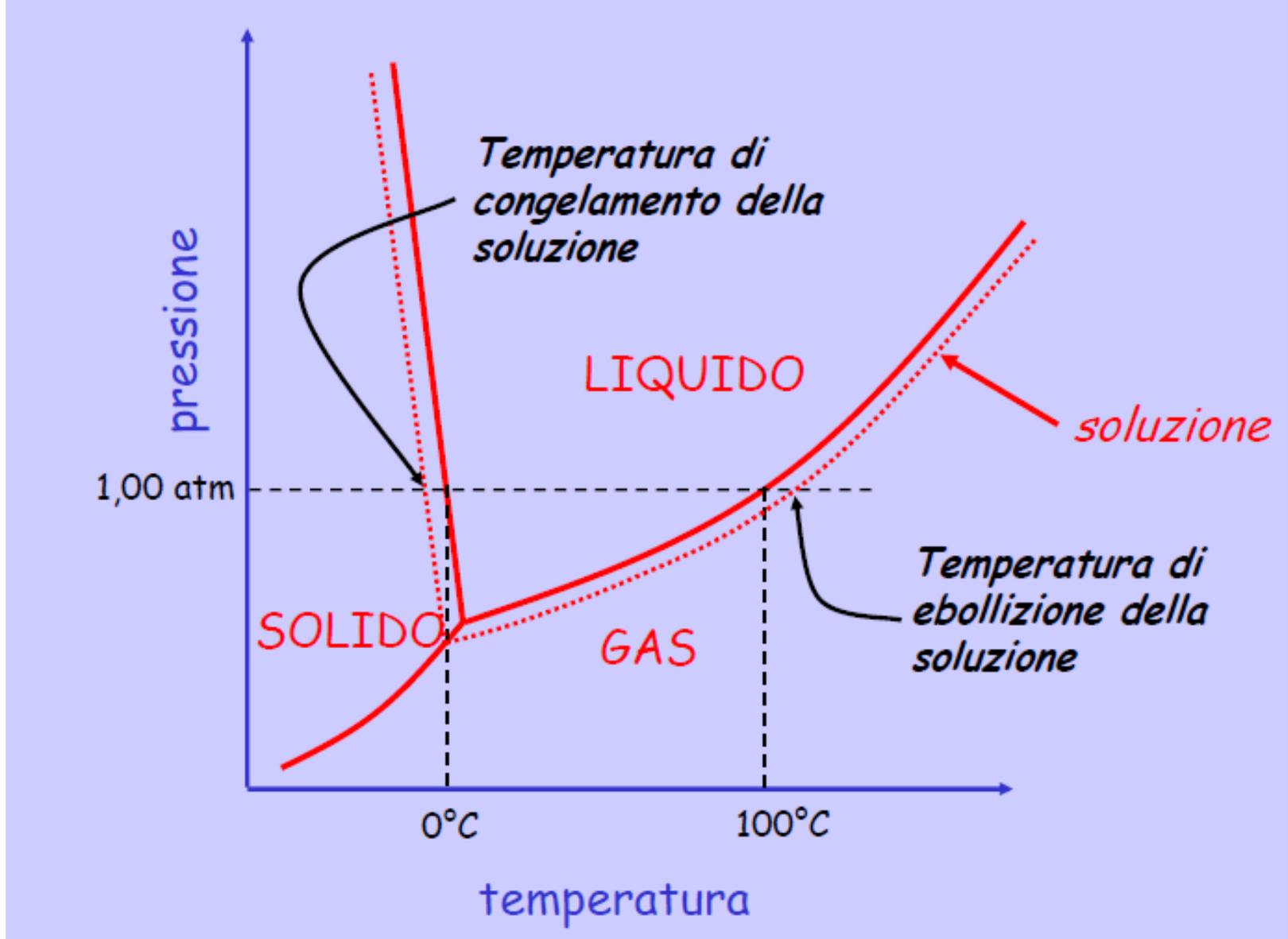
$$P_A = P_A^\circ X_{\text{H}_2\text{O}} = 23,8 \text{ mmHg} \times (1 - 0,0220) = 23,3 \text{ mmHg}$$

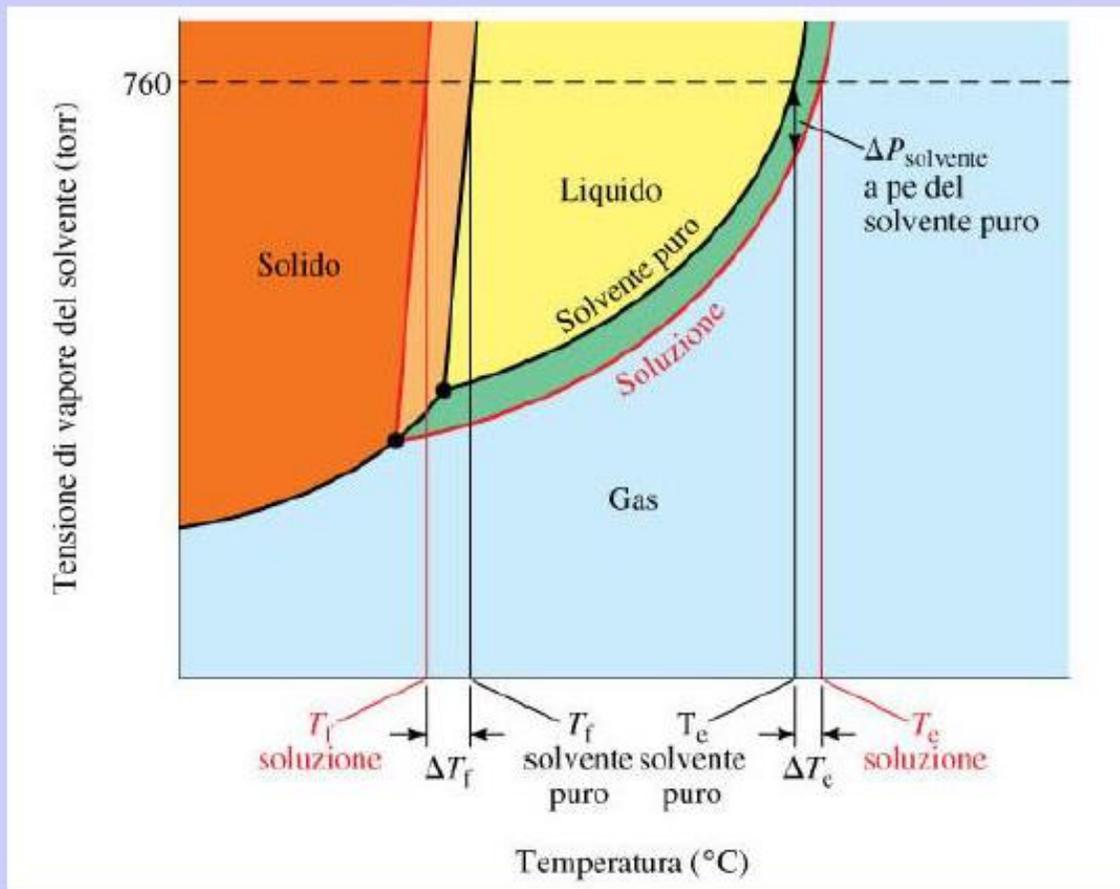
Innalzamento ebullioscopico ed Abbassamento crioscopico

Abbiamo visto che l'aggiunta di un soluto non volatile abbassa la tensione di vapore della soluzione.

Un grafico della tensione di vapore contro T mostra che occorre una temperatura maggiore affinché la tensione di vapore raggiunga una atmosfera e si abbia ebollizione







Un diagramma di fase completo mostra che per una soluzione si ha un innalzamento del punto di ebollizione e un abbassamento del punto di fusione rispetto al solvente

Per soluzioni diluite si può dimostrare che

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

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

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

Esse hanno unità °C/m.

Solvente	T_e (°C)	T_f (°C)	K_e (K mol ⁻¹ kg)	K_f (K mol ⁻¹ kg)
Acqua, H ₂ O	100,00	0,00	0,512	1,858
Benzene, C ₆ H ₆	80,2	5,46	2,61	5,10
Acido acetico, CH ₃ COOH	118,5	16,60	3,08	3,59
Cicloesano, C ₆ H ₁₂	80,74	6,55	2,79	20,0

Tabella 8.2

Costanti ebullioscopiche, K_e ,
e crioscopiche, K_f , di alcuni
solventi.

Problema: Sapendo che per l'acqua $K_b = 0,512 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ e $K_f = 1,86 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ calcolare il punto di ebollizione e di fusione di una soluzione acquosa di glucosio $0,0222 \text{ m}$.

$$\Delta T_b = K_b m = 0,512 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m} \times 0,0222 \text{ m} = 0,0114 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_b = 100,00 + 0,0114 = 100,011 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = K_f m = 1,86 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m} \times 0,0222 \text{ m} = 0,0413 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_f = 0,000 - 0,0413 = - 0,041 \text{ }^\circ\text{C}$$

Le proprietà colligative possono essere usate per determinare il peso molecolare di sostanze non note.

Problema: La canfora è un solido che fonde a $179,5^{\circ}\text{C}$ ed ha $K_f = 40^{\circ}\text{C/m}$. Se $1,07\text{ mg}$ di un composto sono sciolti in $78,1\text{ mg}$ di canfora fusa la soluzione congela a $176,0^{\circ}\text{C}$. Determinare il peso molecolare del composto.

L'abbassamento del punto di congelamento è:

$$\Delta T_f = 179,5 - 176,0 = 3,5^{\circ}\text{C}$$

Da cui si ricava la molalità della soluzione:

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{3,5^{\circ}\text{C}}{40^{\circ}\text{C/m}} = 0,088\text{ m}$$

Dalla definizione di molalità si può ottenere il numero di moli del composto:

$$m = \frac{\text{moli soluto}}{\text{Kg solvente}} \longrightarrow \text{moli} = m \times \text{Kg solvente}$$

Quindi:

$$\begin{aligned} \text{Moli} &= m \times \text{Kg solvente} = 0,088 \text{ mol/Kg} \times 78,1 \times 10^{-6} \text{ Kg} \\ &= 6,9 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

La massa molare del composto è data da:

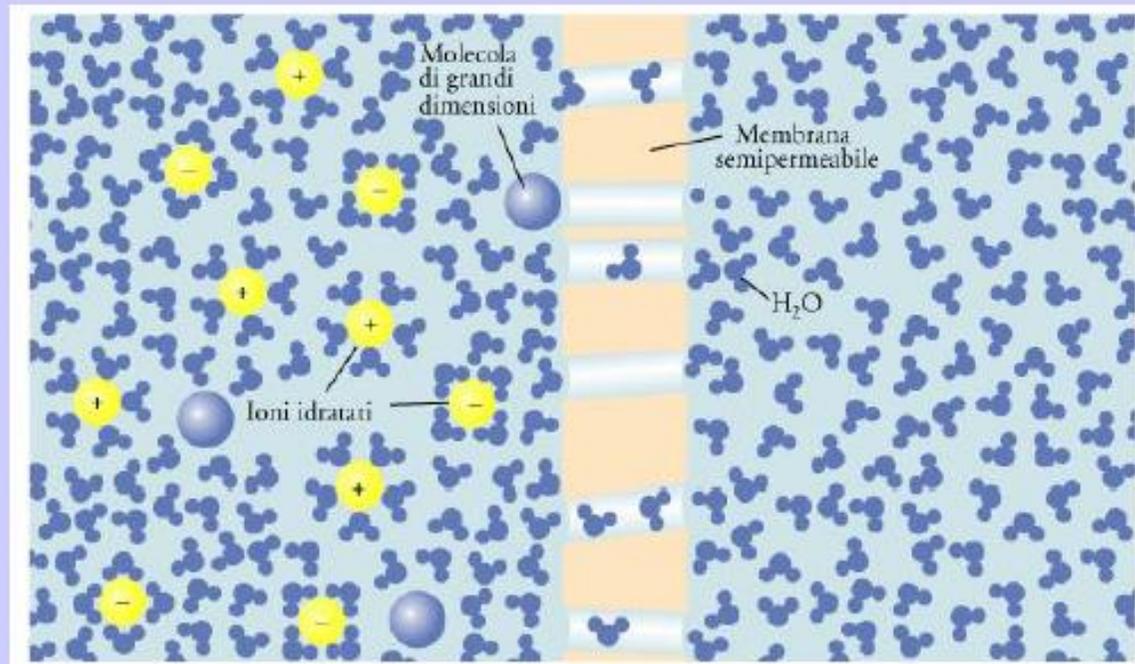
$$\text{moli} = \frac{\text{massa}}{M_m}$$

$$M_m = \frac{\text{massa}}{\text{moli}} = \frac{1,07 \times 10^{-3} \text{ g}}{6,9 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 1,6 \times 10^2 \text{ g/mol}$$

Osmosi

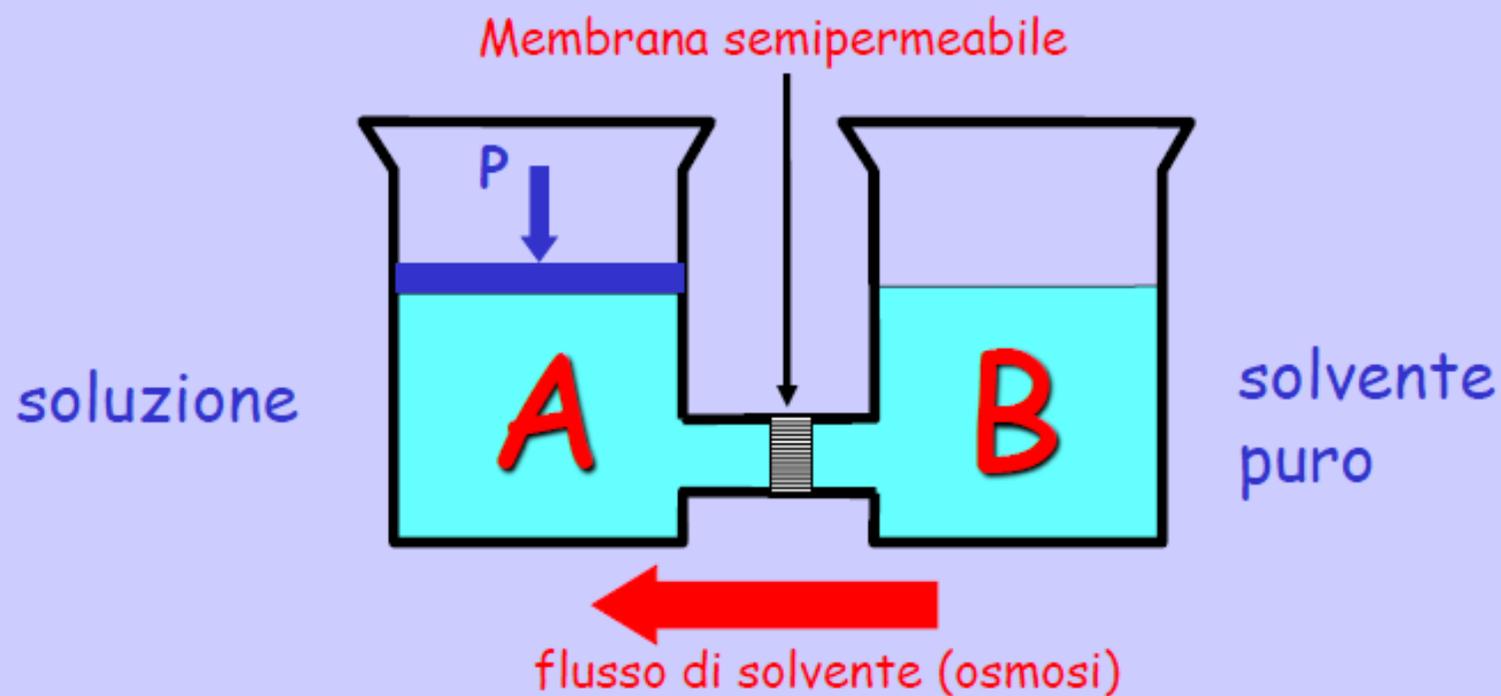
Anche il fenomeno dell'osmosi (pressione osmotica) è associato all'abbassamento della tensione di vapore. Esso riveste una grande importanza in relazione a sistemi biologici.

Coinvolge **membrane semipermeabili**, cioè strati sottili e con fori abbastanza larghi da far passare le molecole di solvente, ma non di soluto, specie di elevato peso molecolare.

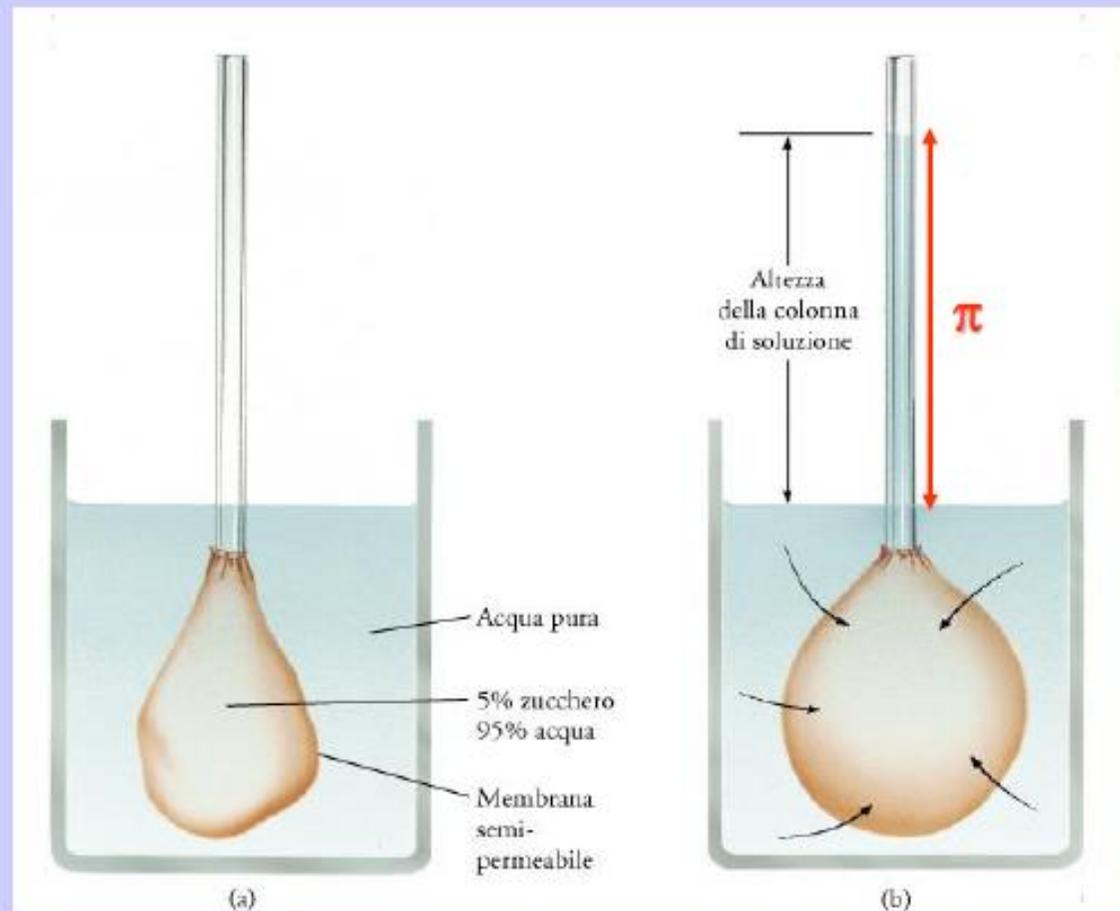


Osmosi: flusso di molecole di solvente dal solvente puro alla soluzione (in generale dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata)

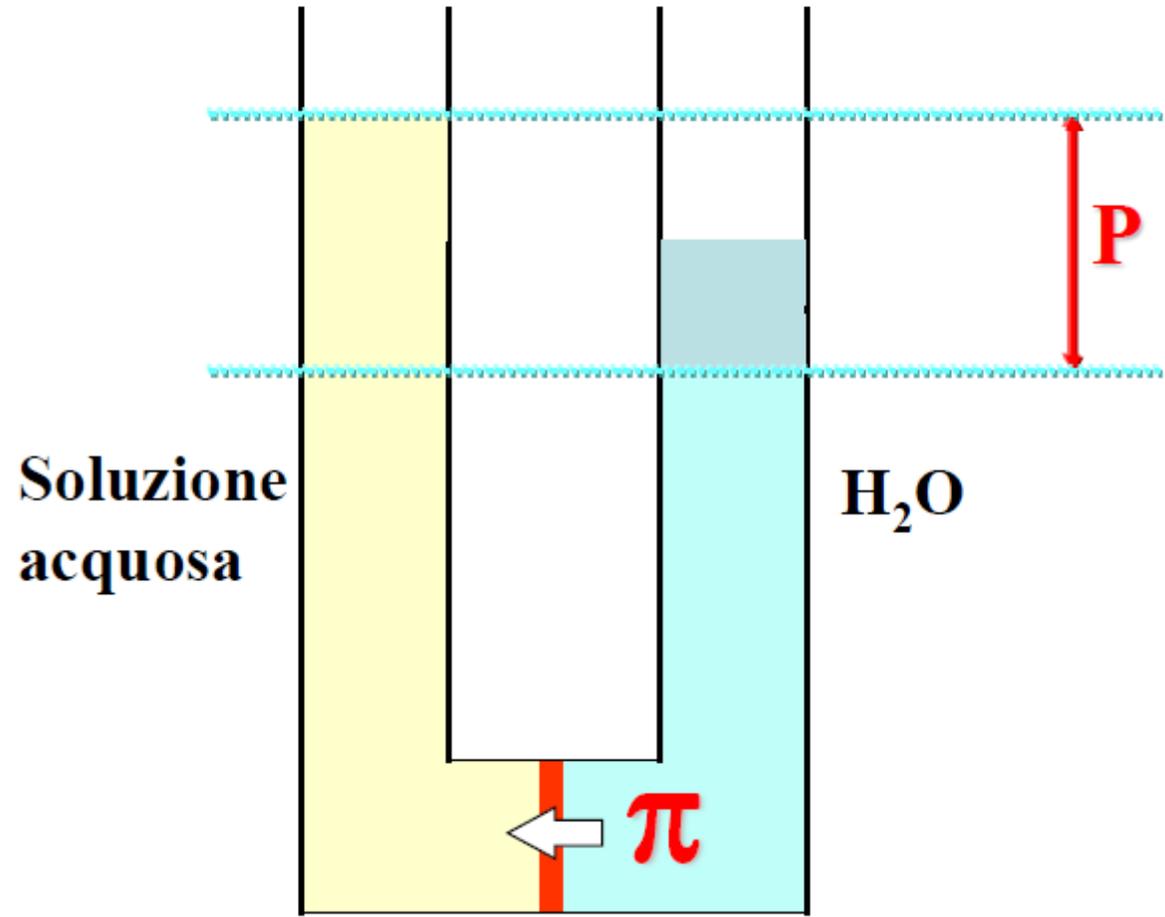
Pressione osmotica: pressione che occorre esercitare sulla soluzione, A, per bloccare il flusso osmotico



La **pressione osmotica** è indicata con π . Un esempio è anche la pressione esercitata dalla colonna di solvente in questo esperimento:

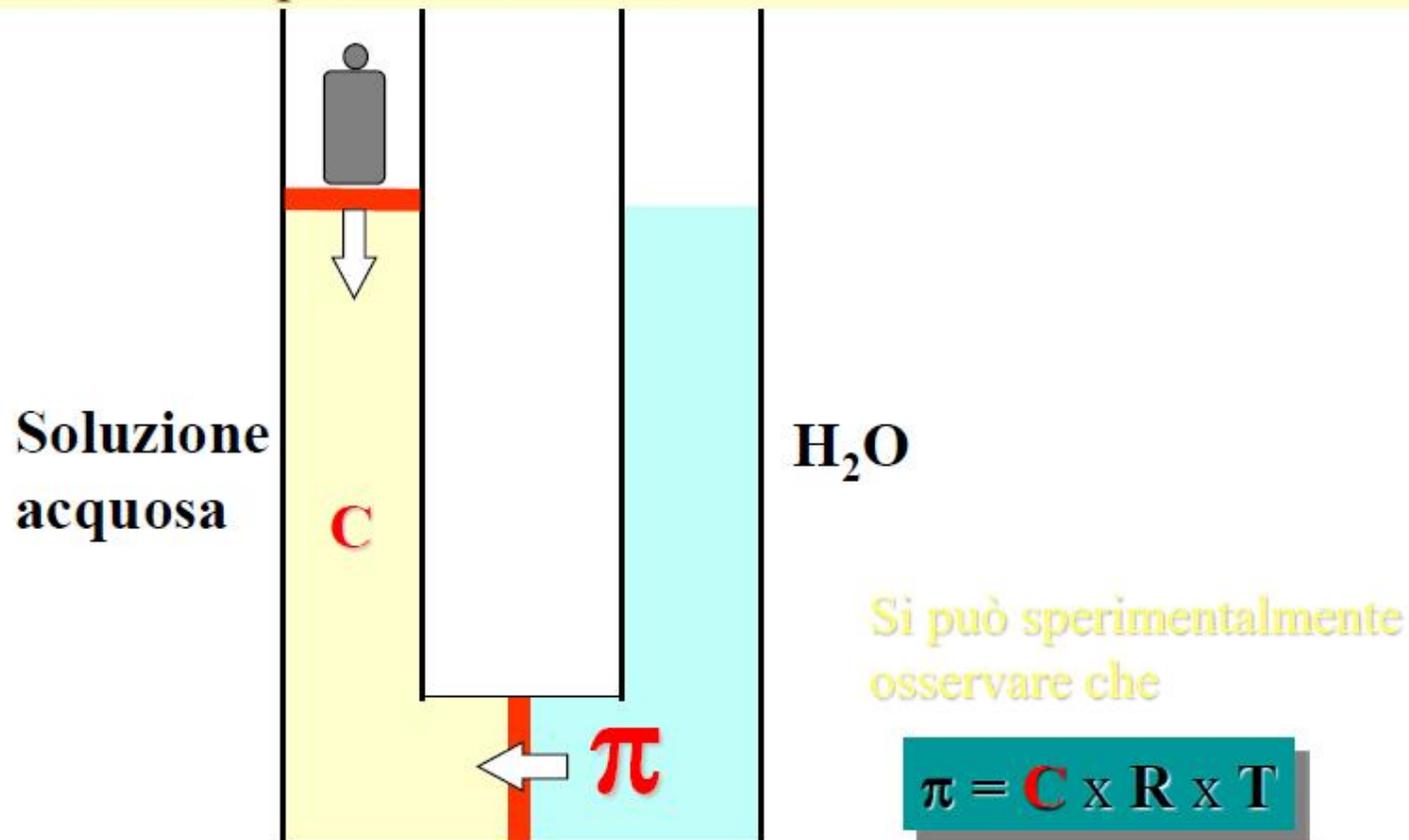


OSMOSI



PRESSIONE OSMOTICA

La pressione osmotica equivale alla pressione che occorre esercitare per contrastare il passaggio di solvente dal comparto di destra al comparto di sinistra



La **pressione osmotica** è una proprietà colligativa ed è proporzionale alla concentrazione molare del soluto M :

$$\pi = M R T$$

In cui R è la costante dei gas e T è la temperatura assoluta.

Si noti l'analogia tra questa equazione e quella per i gas ideali, più evidente se si tiene conto che $M=n/V$ e quindi:

$$PV=nRT \quad P=(n/V) RT \quad P= MRT$$

Esempio: Calcolare la pressione osmotica di una soluzione 0,02 M di glucosio a 25°C

$$\begin{aligned} \pi &= MRT = 0,02 \text{ mol/L} \times 0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{K mol}) \times 298 \text{ K} = \\ &= 0,5 \text{ atm} \end{aligned}$$

La pressione osmotica viene utilizzata per calcolare il peso molecolare di sostanze polimeriche o macromolecole.

Problema: 50 ml di una soluzione acquosa contengono 1,08 g di una proteina e presentano una pressione osmotica di 5,85 mmHg a 298 K. Quale è il peso molecolare di tale proteina?

La pressione in atmosfere è: $P = \frac{5,85 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 7,70 \times 10^{-3}$

La concentrazione molare della proteina è:

$$\pi = MRT \quad \frac{\pi}{RT} = \frac{7,70 \times 10^{-3} \text{ atm}}{0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K mol}) \times 298 \text{ K}} = 3,15 \times \text{mol} / \text{L}$$

Il numero di moli della proteina è:

$$M = \frac{\text{moli}}{V} \quad \text{moli} = M \times V = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,58 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

La massa molare della proteina è:

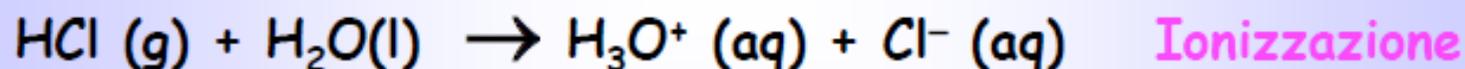
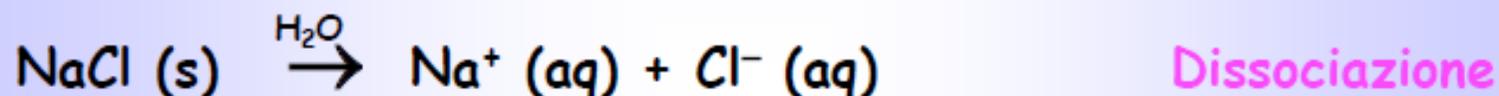
$$M_m = \frac{\text{massa}}{\text{moli}} = \frac{1,08 \text{ g}}{1,58 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 6,84 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

Soluzioni di Elettroliti

Un **elettrolita** è una sostanza che si scioglie in acqua producendo ioni e formando una soluzione che conduce l'elettricità.

Un **non-elettrolita** è una sostanza che si scioglie in acqua senza produrre ioni e forma una soluzione che non conduce l'elettricità.

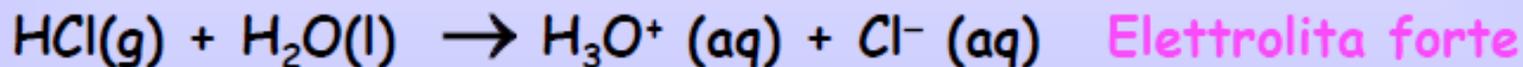
Un elettrolita può essere un composto ionico o molecolare:



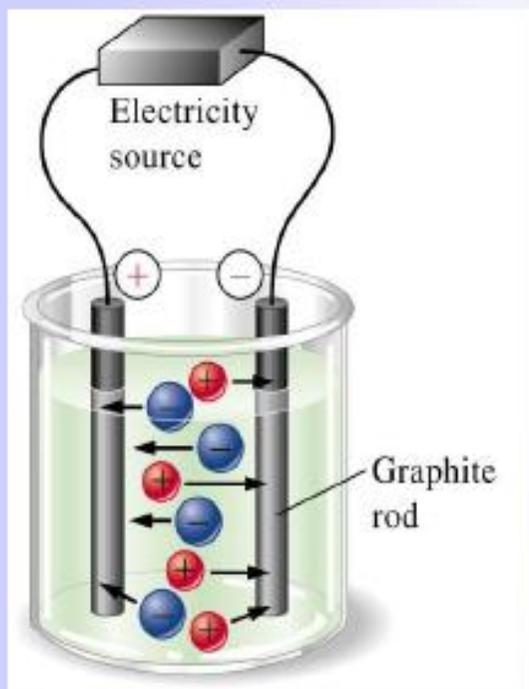
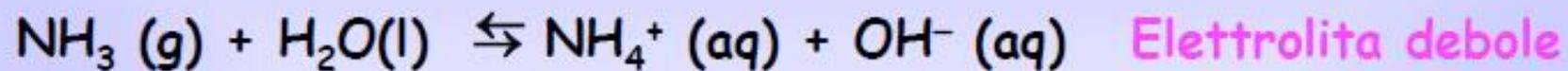
Un non-elettrolita è un composto molecolare che non ionizza

Un elettrolita può essere **debole** o **forte**

Un elettrolita forte è presente in soluzione completamente sotto forma di ioni



Un elettrolita debole è solo parzialmente ionizzato in soluzione



Proprietà colligative di soluzioni di elettroliti

Per spiegare le proprietà colligative di soluzioni di elettroliti si deve tener conto della concentrazione totale di tutti gli ioni piuttosto che della concentrazione dell'elettrolita.

Ad esempio l'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione di NaCl 0,1 m è (circa) il doppio di quello di una soluzione di glucosio 0,1 m.

Ciò perché ogni unità formula NaCl si dissocia in ioni Na^+ e Cl^- , cioè in due particelle che contribuiscono entrambe a tale proprietà colligativa.

In generale per le principali proprietà colligative si può scrivere:

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi = i M R T$$

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



Questo è rigorosamente vero solo per soluzioni molto diluite.

Proprietà colligative nelle soluzioni di elettroliti

In presenza di elettroliti forti l'entità delle proprietà colligative dipende dal numero di particelle ioniche rilasciate dal solido. Questo numero (per numero di particella neutra solida) è definita dal coefficiente di van't Hoff, i .

$$\Delta P = i \times \chi_{\text{soluto}} \times p_{\text{solvente}}^0$$

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

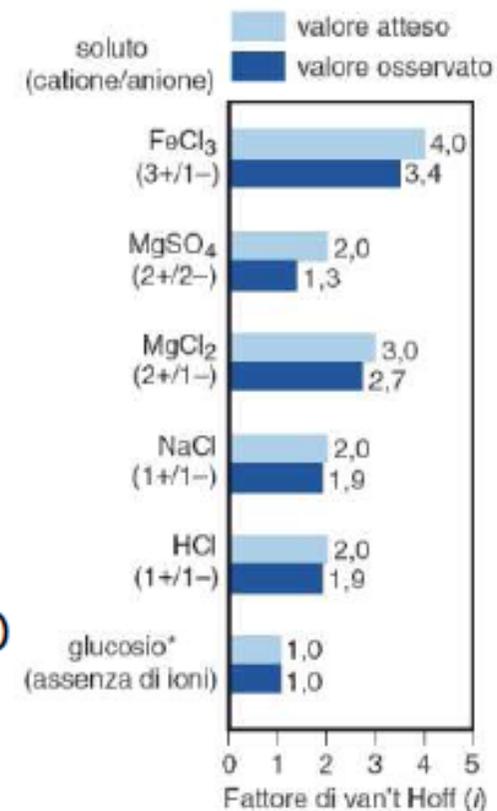
$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \times m \times i$$

$$\Pi = i \times M \times R \times T$$

Non elettroliti $\rightarrow i = 1$

Elettroliti forti $\rightarrow i = v$ (NaCl = 2, MgCl₂ = 3, FeCl₃ = 4, ...)

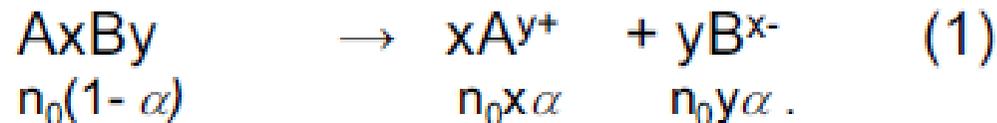
Elettroliti deboli $\rightarrow 1 < i < v$



Dissociazione di elettroliti

Poiché i composti ionici subiscono dissociazione in acqua e le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle in soluzione, si deve tener conto della dissociazione. Infatti gli elettroliti presentano valori di ΔP , ΔT_{cr} e ΔT_{eb} maggiori di quelli previsti per una soluzione ideale data concentrazione.

Per n_0 moli elettrolita che si dissociano in parte si ha:



Quindi sommando tutte le particelle si ha:

$$n_0(1-\alpha + x\cdot\alpha + y\cdot\alpha) = n_0 [1 + \alpha(x + y - 1)] = n_0 [1 + \alpha(v - 1)] = i$$

i è il coefficiente di van't Hoff. Se la dissociazione è completa allora i è uguale al numero v di frammenti che si ottengono dalla (1).

Allora sarà:

$$\Delta P = i \times n_0 / (i \times n_0 + n_{\text{solvente}}) ; \quad \Delta T_{cr} = K_{cr} \times i \times C_{m0} ; \quad \Delta T_{eb} = K_{eb} \times i \times C_{m0}$$