

SOLUZIONI

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:

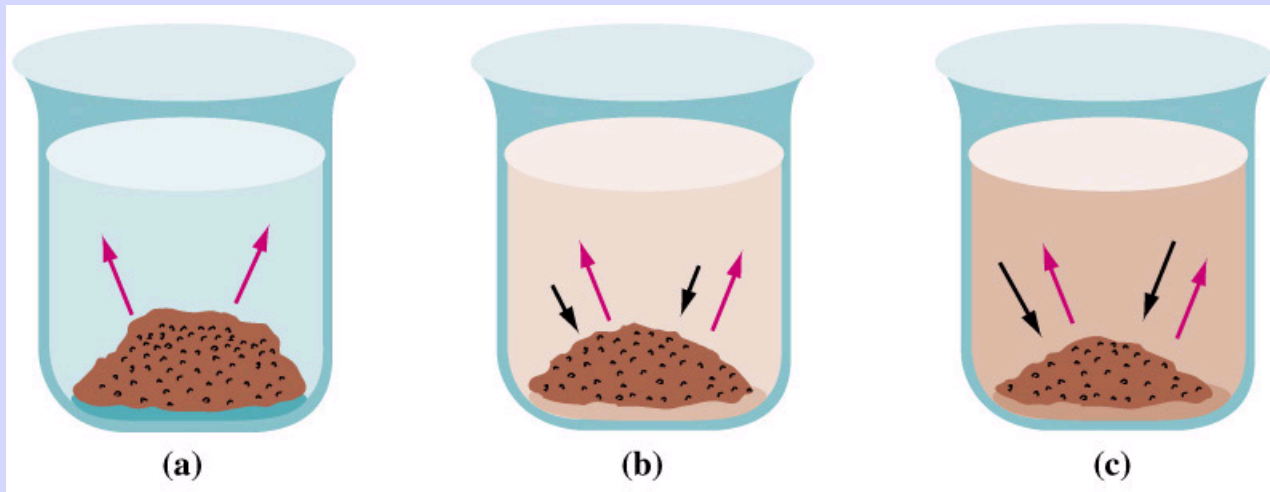
Soluzioni gassose: in genere i gas possono mescolarsi in tutte le proporzioni per dare soluzioni gassose.

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).

Solubilità

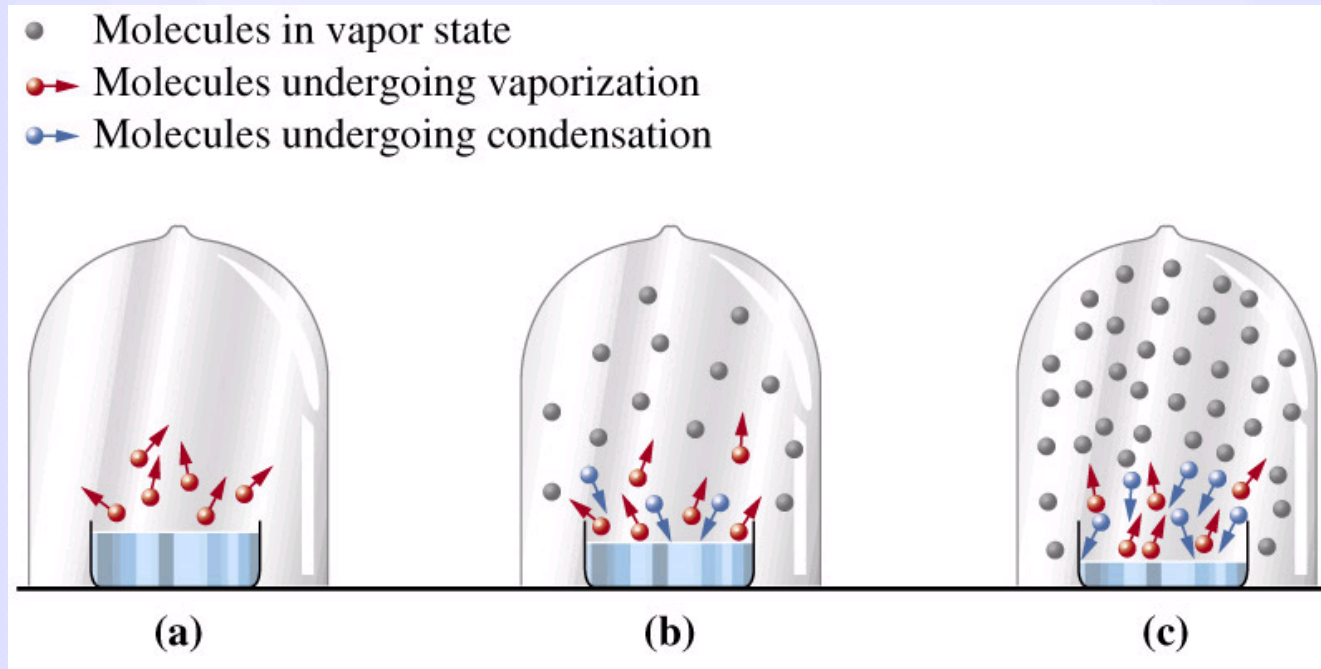
In generale solo una quantità finita di un solido si scioglie in un dato volume di solvente dando luogo ad una soluzione **satura**, cioè una soluzione in equilibrio con un eventuale solido in eccesso.



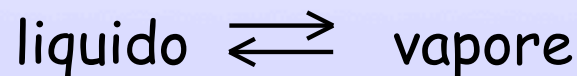
**Equilibrio
dinamico**

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 pressione parziale del vapore sovrastante il liquido aumenta progressivamente e con essa aumenta il numero di molecole presenti in fase vapore e, allo stesso tempo, la probabilità che molecole del vapore collidano con la superficie del liquido e ricondensino in fase liquida.



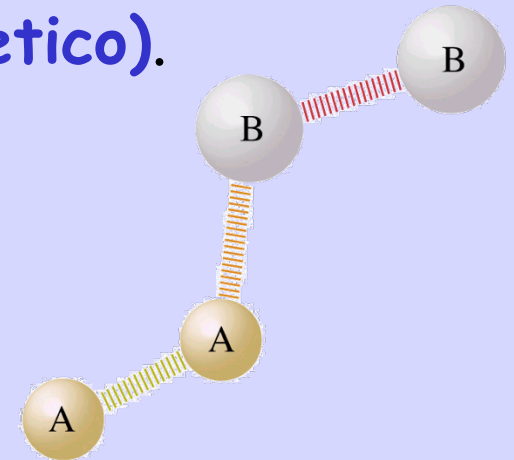
Quando la velocità di condensazione diventa uguale alla velocità di evaporazione si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico.



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.



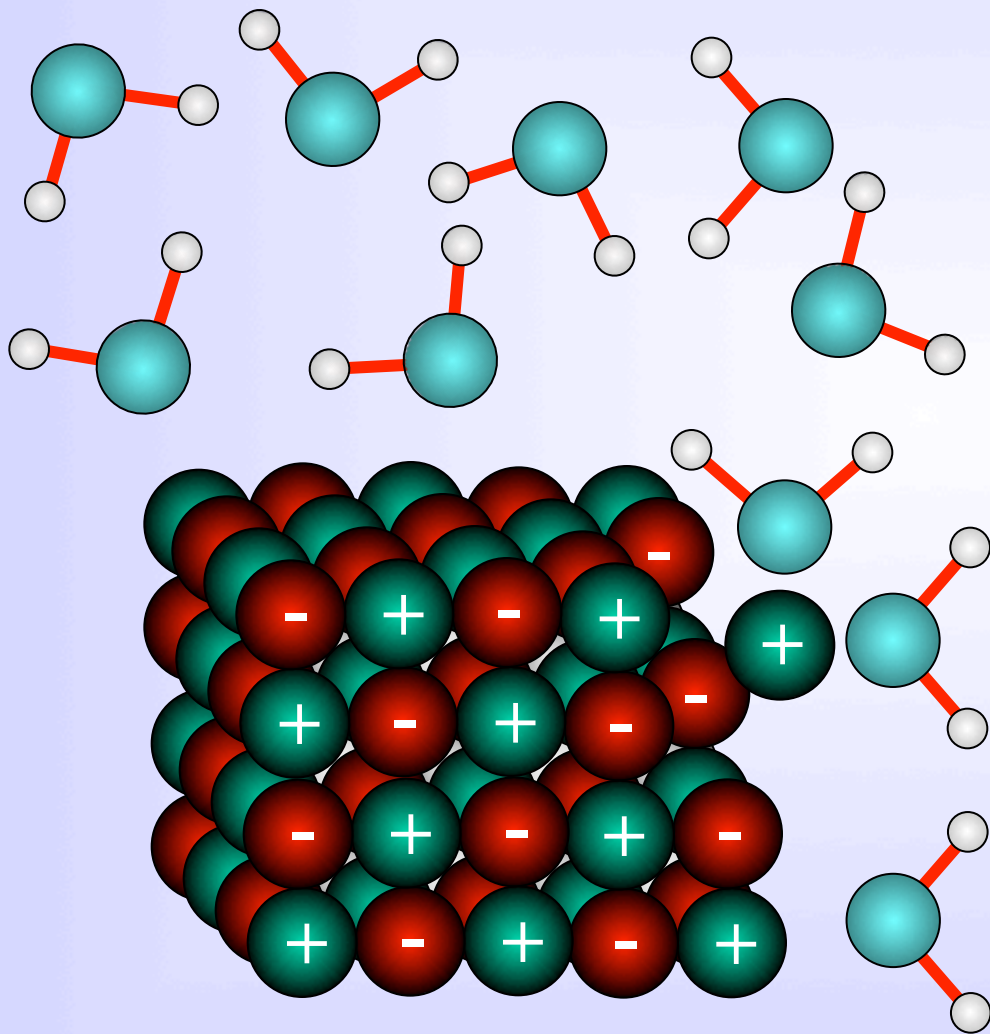
La solubilità di un soluto in un solvente dipende da un bilancio fra questi due fattori.

Soluzioni ioniche

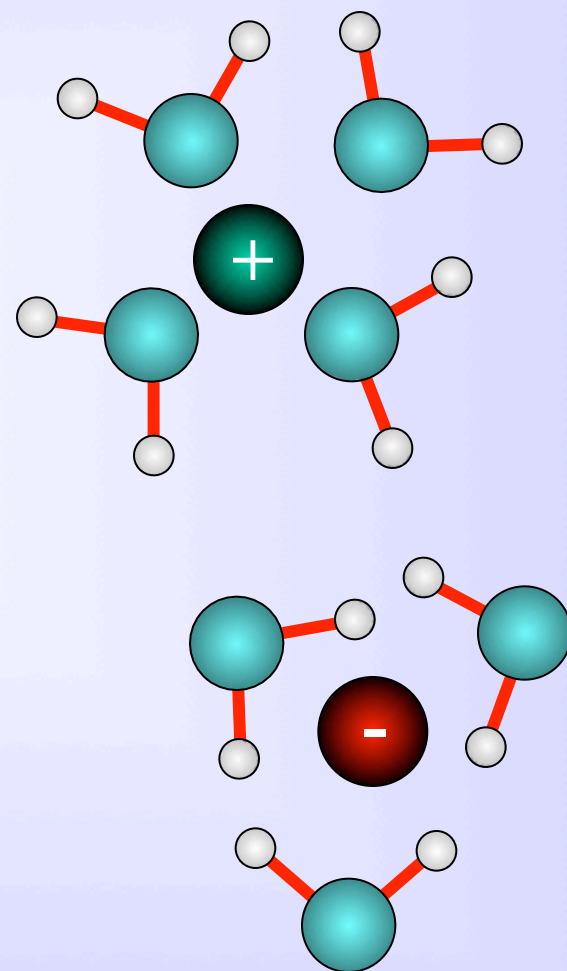
In questo caso il soluto è un solido ionico tenuto assieme da **forti legami ionici** e può sciogliersi solo in solventi polari. I fattori che determinano la dissoluzione di un solido ionico in un solvente polare sono due:

- 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

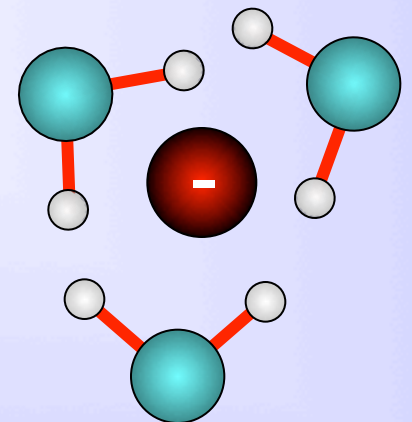
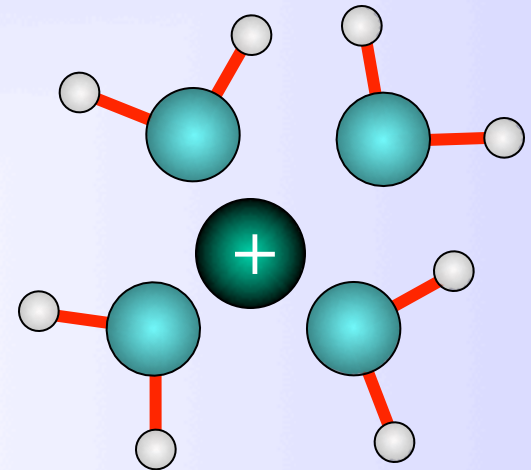


IONI SOLVATATI



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.

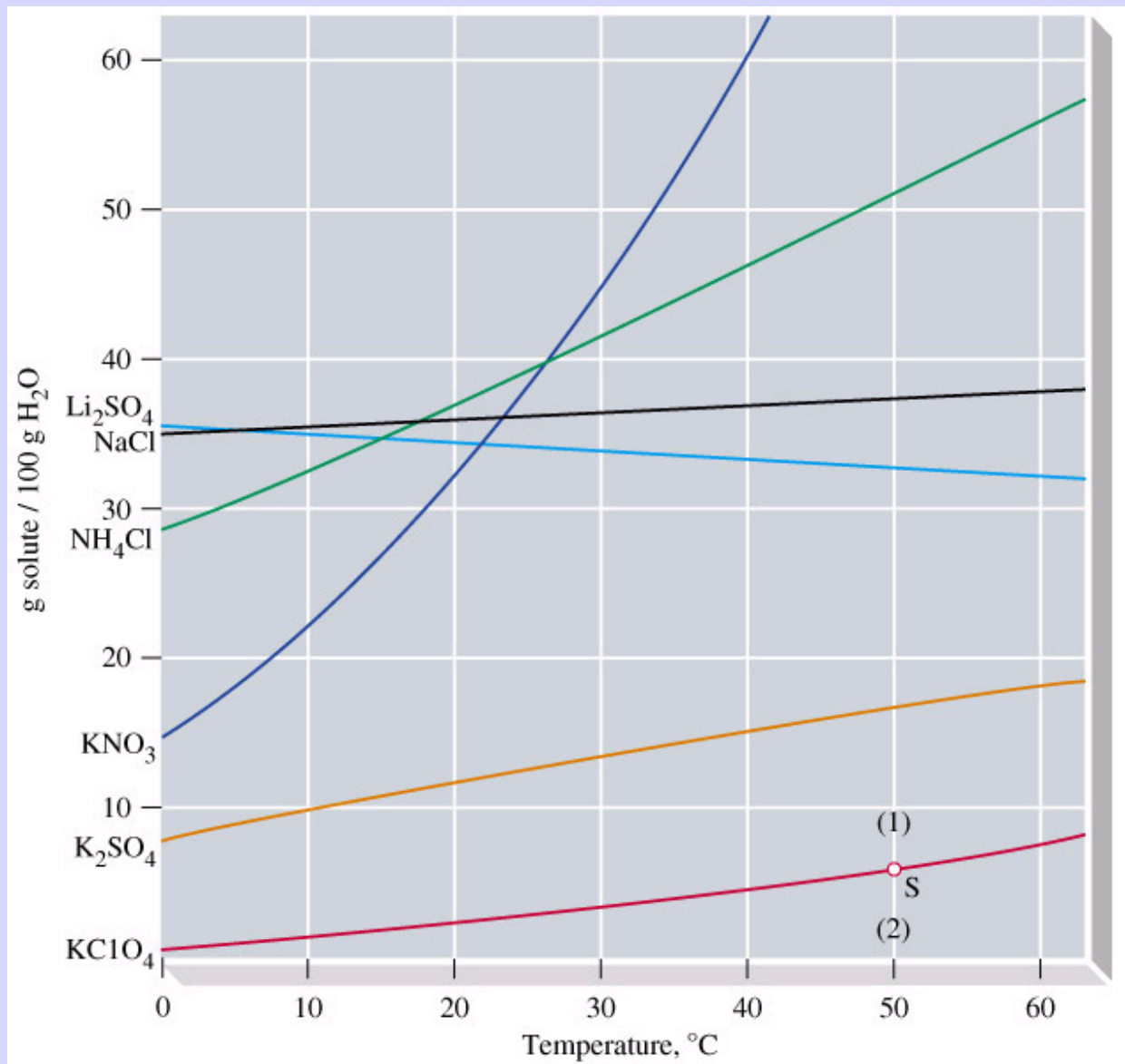
L'energia reticolare dipende sia dalle cariche degli ioni che dalla loro distanza:

- 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 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.

Solubilità in funzione della temperatura



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.

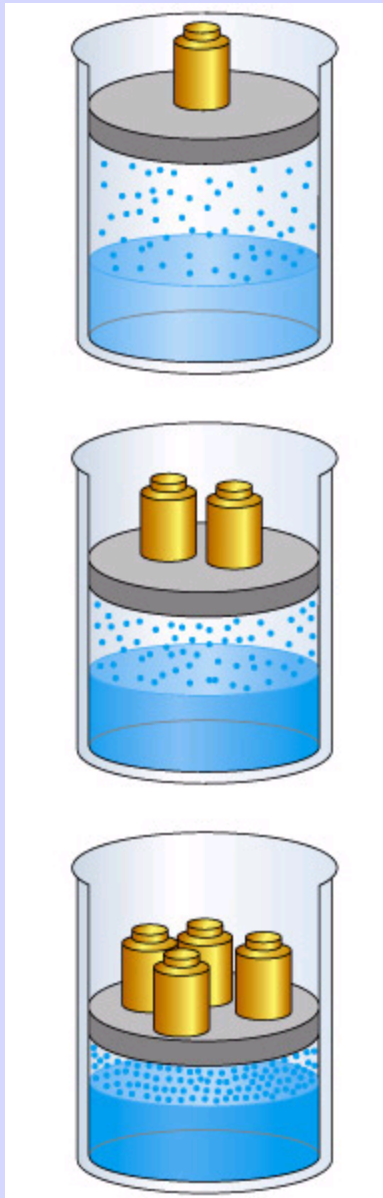
Solubilità dei gas

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.

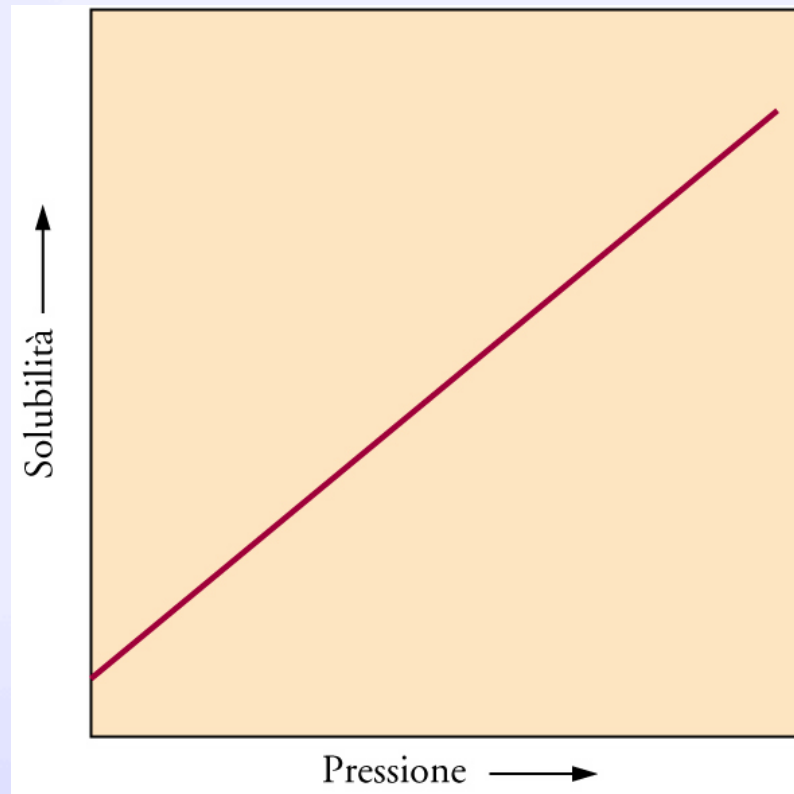


legge di Henry.

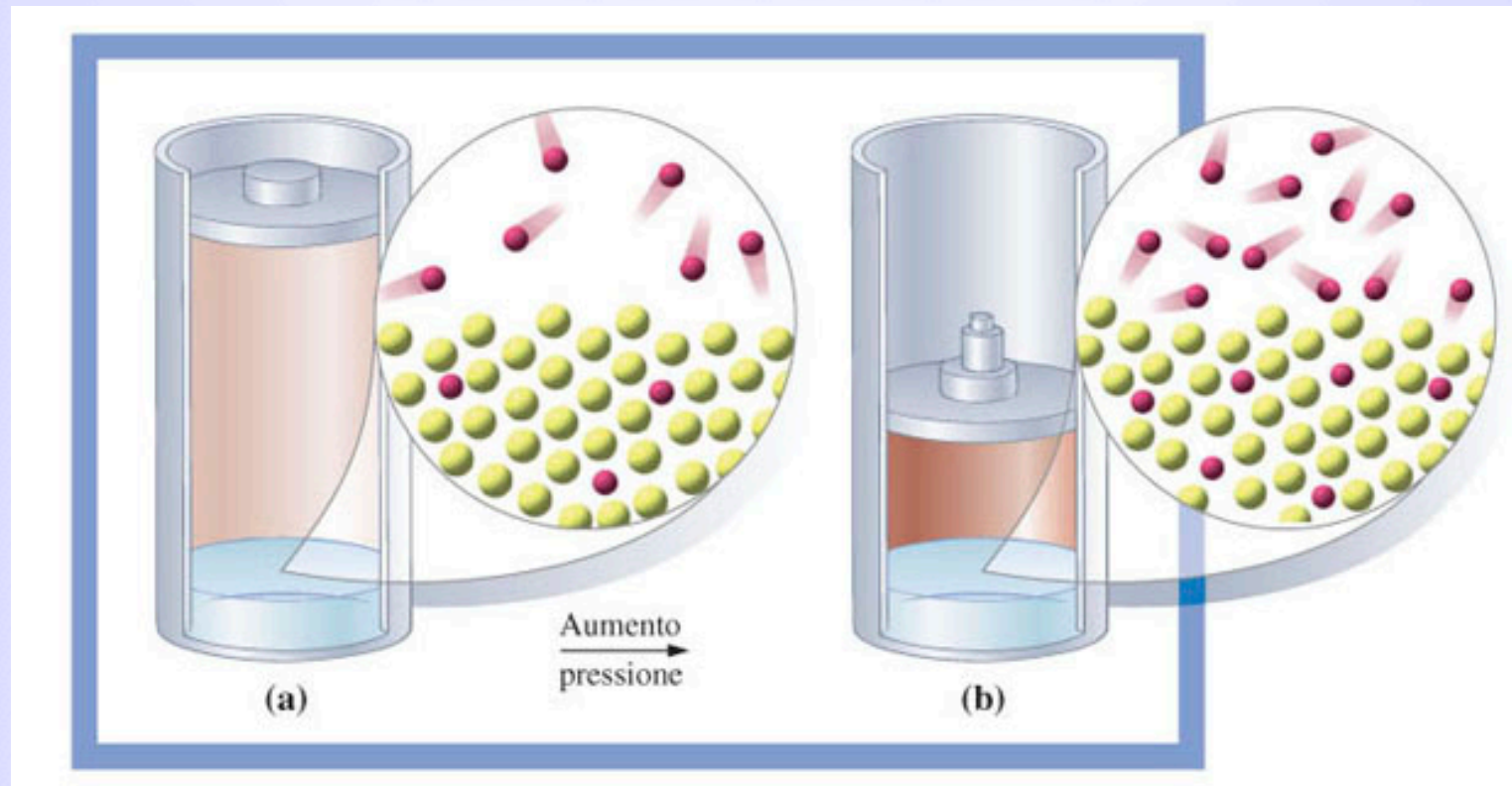
La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P , sopra la soluzione:

$$s = k_H P$$

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



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:

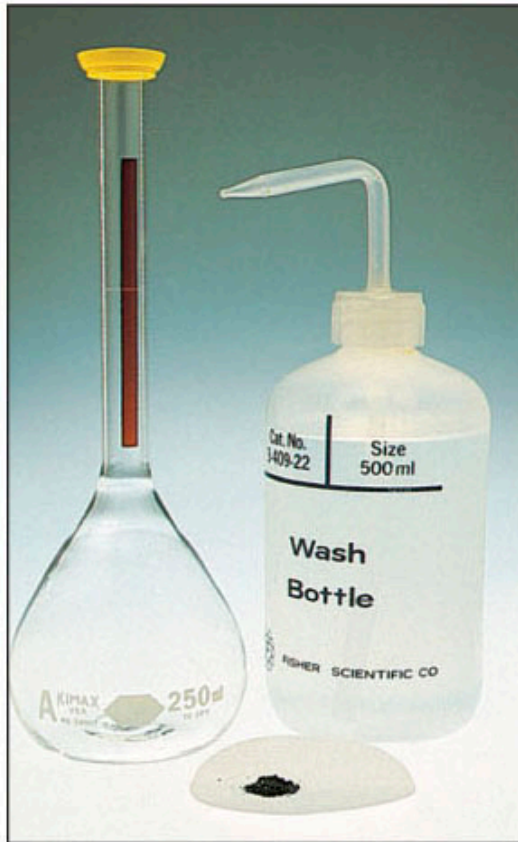
$$\text{Molarità} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{litri di soluzione}}$$

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

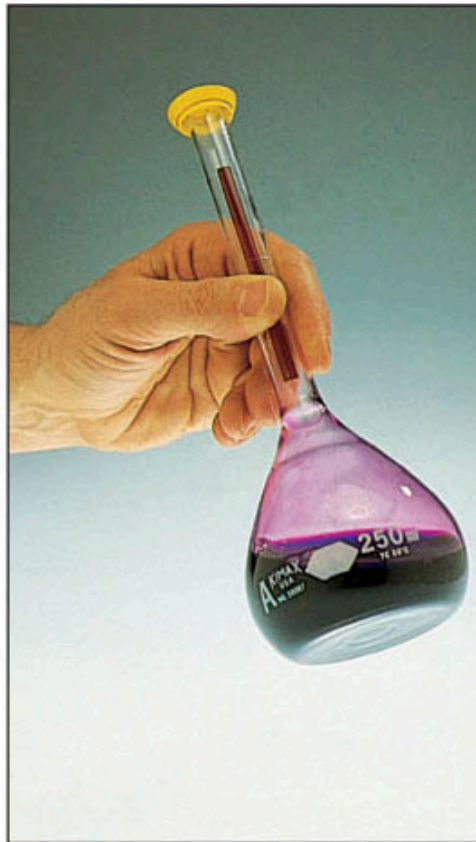
Ad esempio una soluzione ottenuta sciogliendo 0,20 moli di NaCl in acqua **sino ad un volume di 2,0 l** ha molarità:

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

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)

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

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

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

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

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

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:

$$\text{massa}_{\text{tot}} = \text{massa}_{\text{KCl}} + \text{massa}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g} + 20,4 \text{ g} = 1020,4 \text{ g} = 1,0204 \times 10^3 \text{ g}$$

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

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

$$\text{volume} = \frac{\text{massa}}{d} = \frac{1,0204 \times 10^3 \text{ g}}{1,011 \times 10^3 \text{ g/l}} = 1,009 \text{ l}$$

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

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:

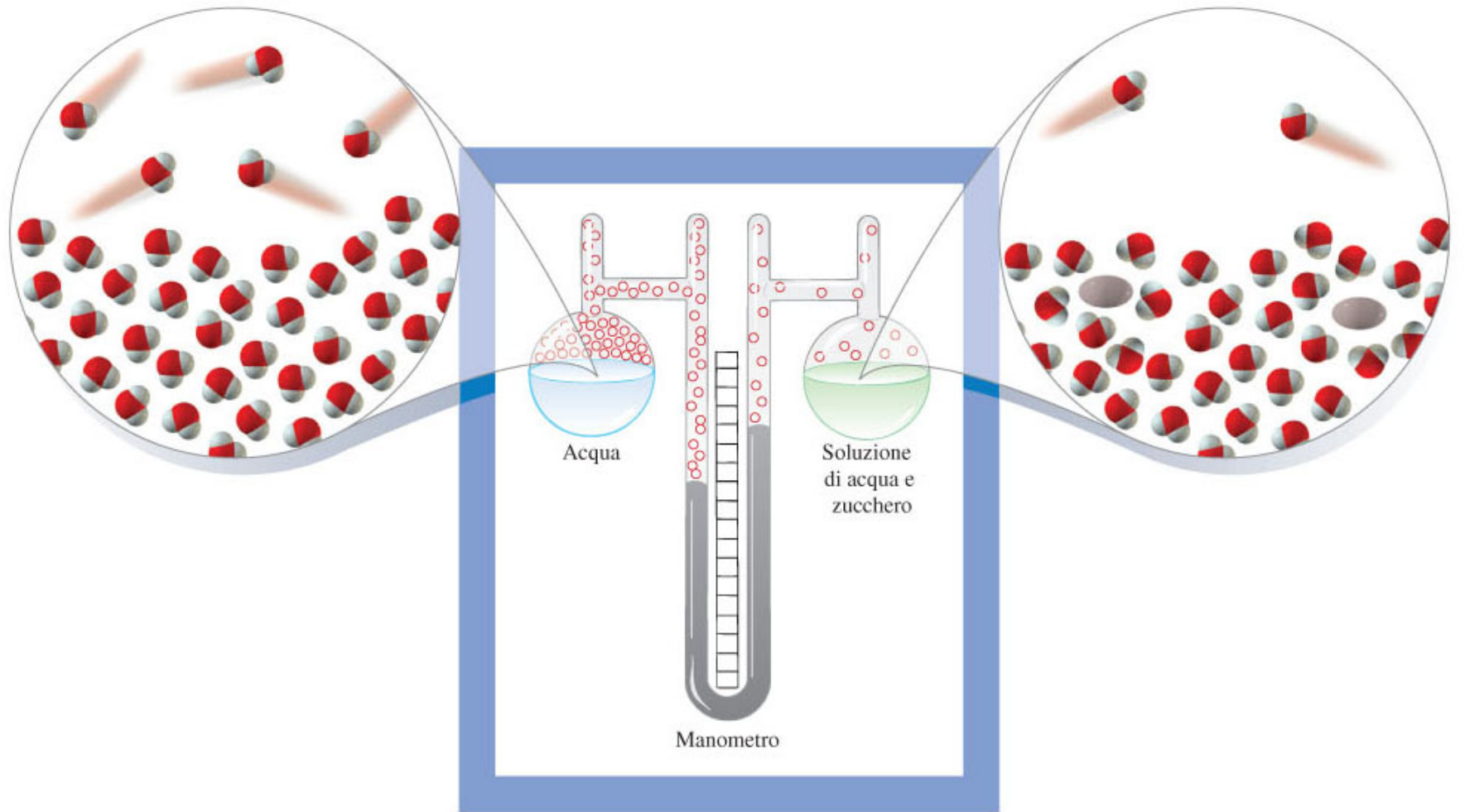
$$\text{molalità} = \frac{0,907 \text{ mol}}{0,952 \text{ Kg}} = 0,953 \text{ m}$$

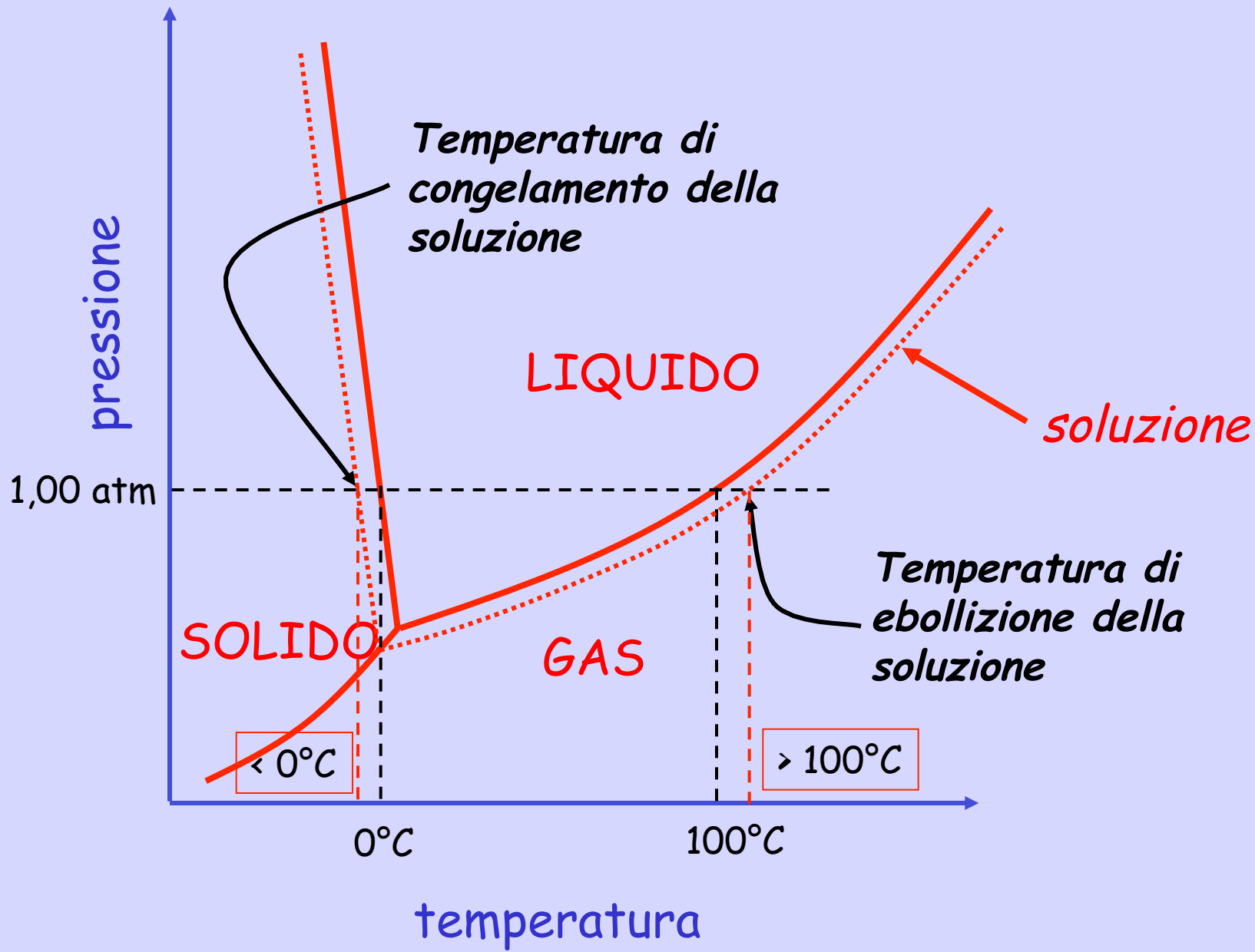
Proprietà colligative

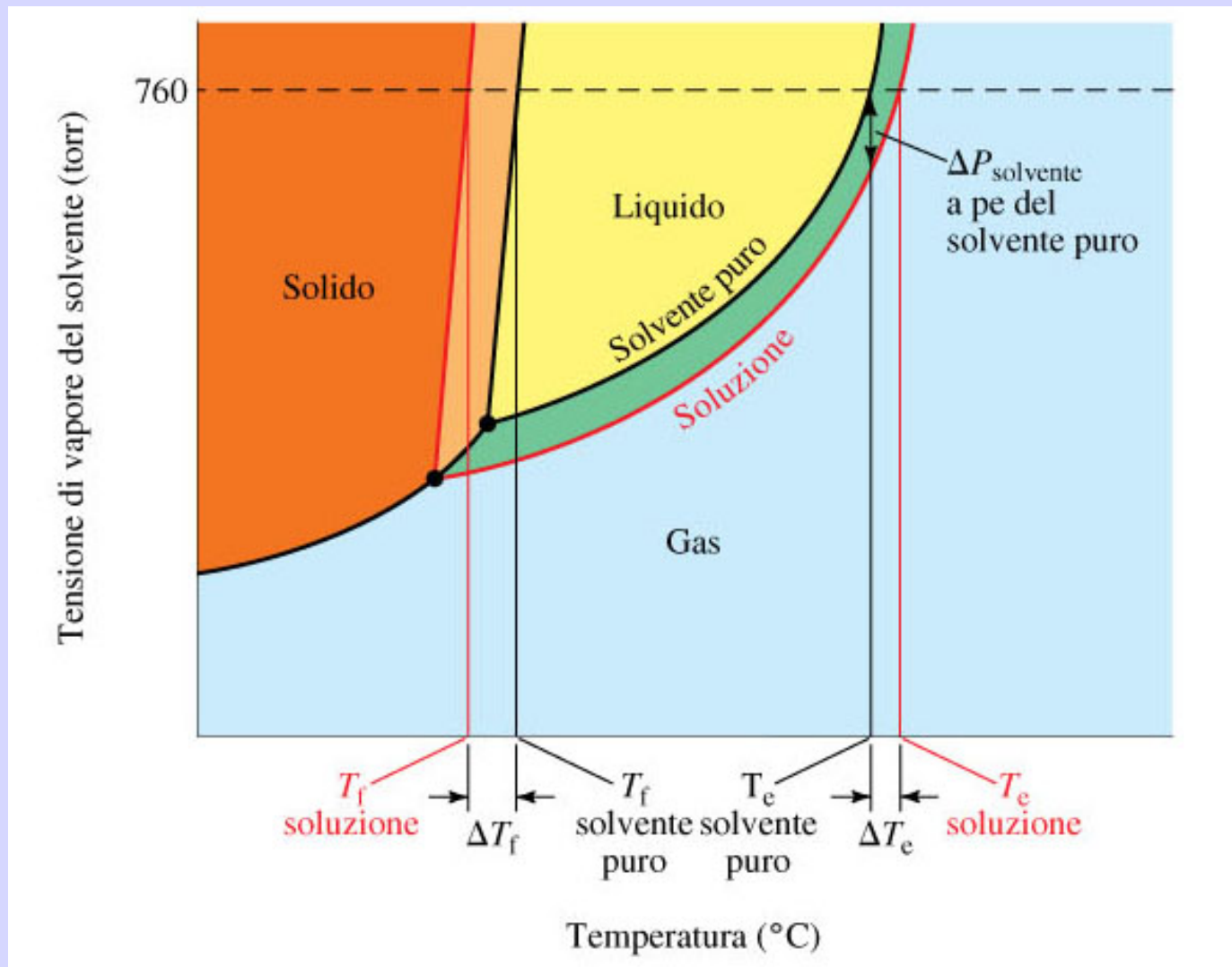
Le proprietà colligative delle soluzioni sono proprietà che dipendono dalla **concentrazione delle molecole di soluto** o degli ioni in soluzione, ma non dalla loro natura.

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.







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.

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:

$$\begin{aligned} \text{Moli} &= m \times \text{Kg solvente} = 0,088 \text{ mol/Kg} \times 78,1 \times 10^{-3} \text{ Kg} \\ &= 6,9 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

La massa molare del composto è data da:

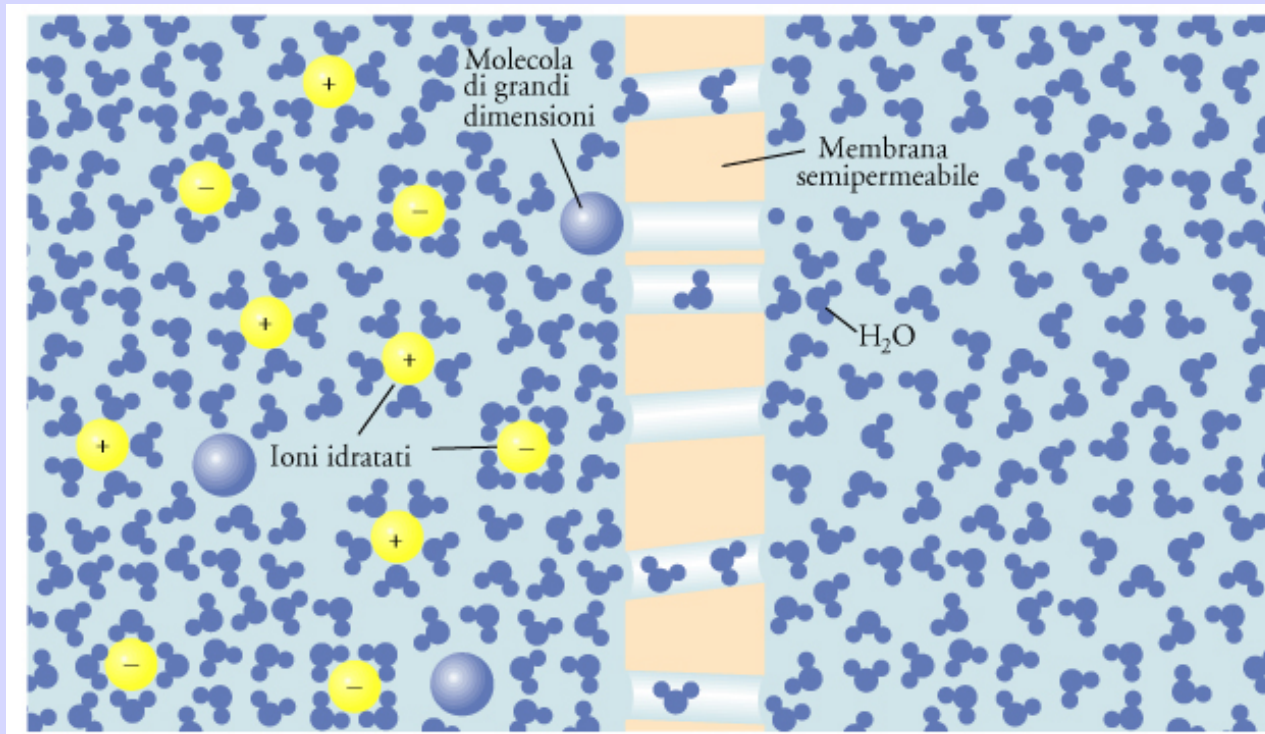
$$\text{moli} = \frac{\text{massa}}{M_m}$$

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

Osmosi

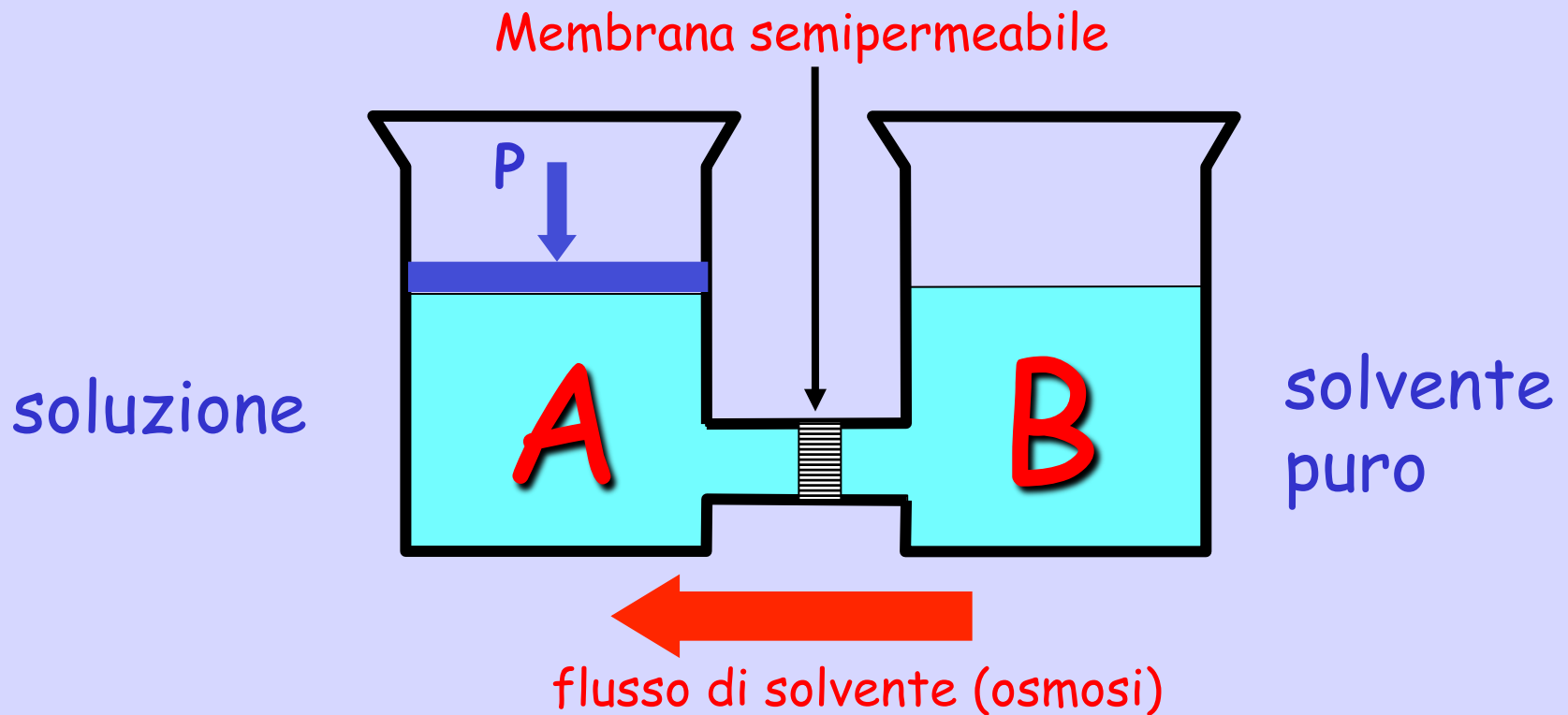
Anche il fenomeno dell'osmosi (pressione osmotica) è associato all'abbassamento della tensione di vapore. Esso riveste una grande importanza in relazione a sistemi biologici.

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.

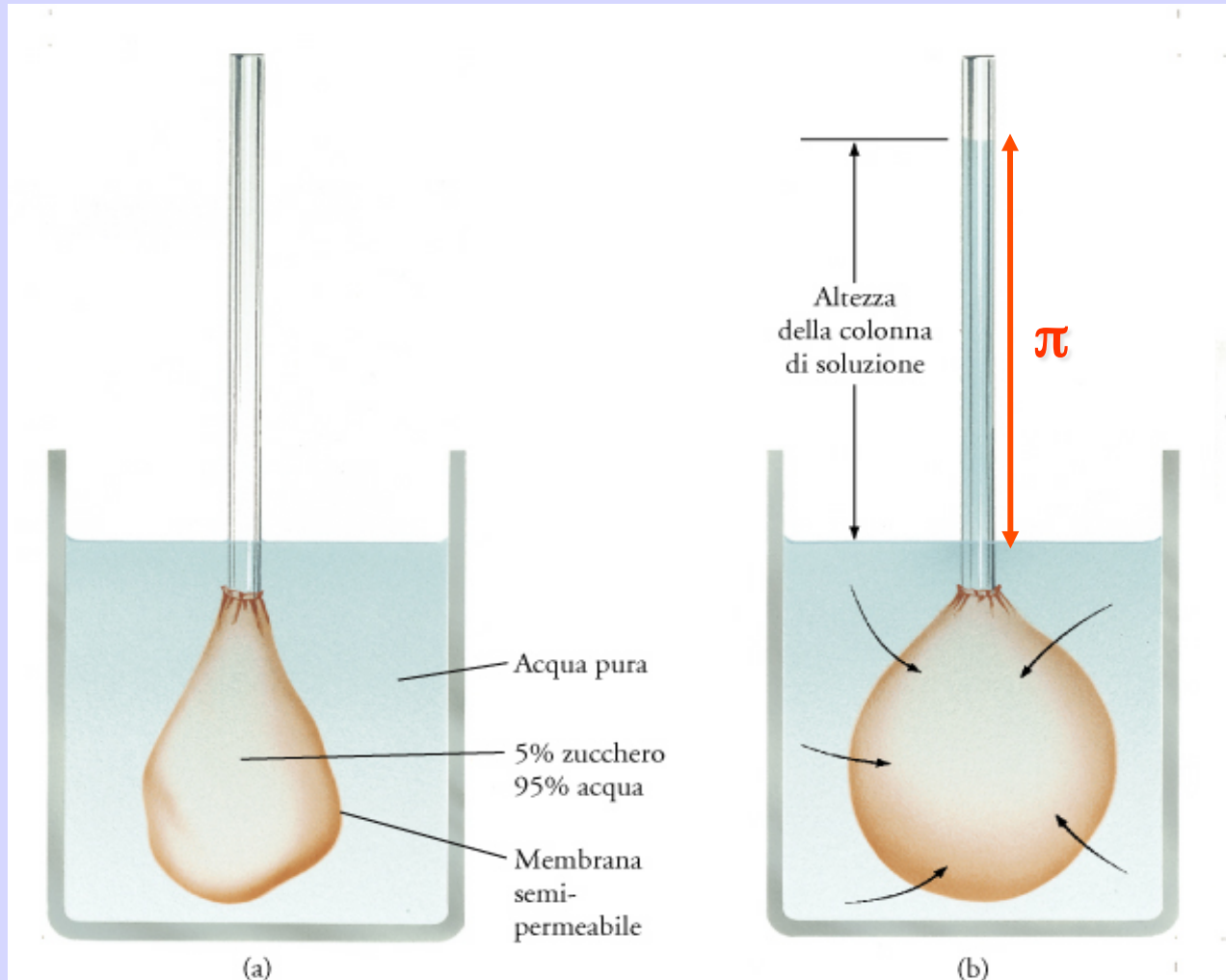


Osmosi: flusso di molecole di solvente dal solvente puro alla soluzione (in generale dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata)

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:



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 reali, 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:

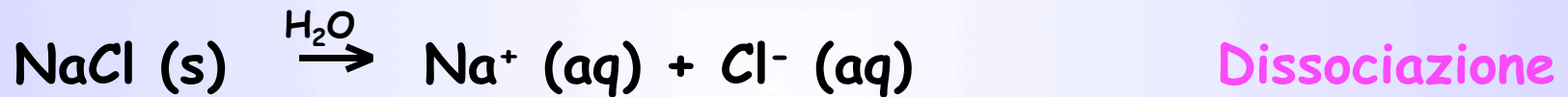
$$M_m = \frac{\text{massa}}{\text{moli}} = \frac{1,08 \text{ g}}{1,58 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 6,84 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

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.

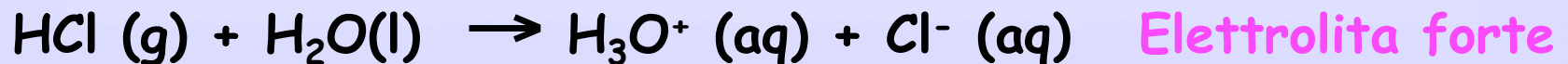
Un elettrolita può essere un composto ionico o molecolare:



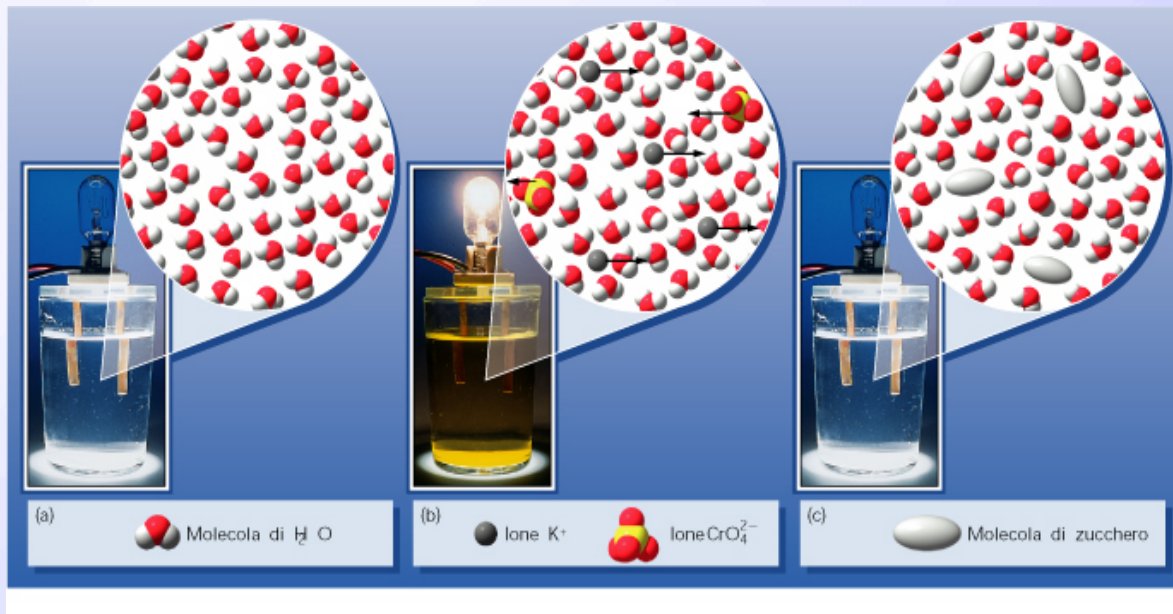
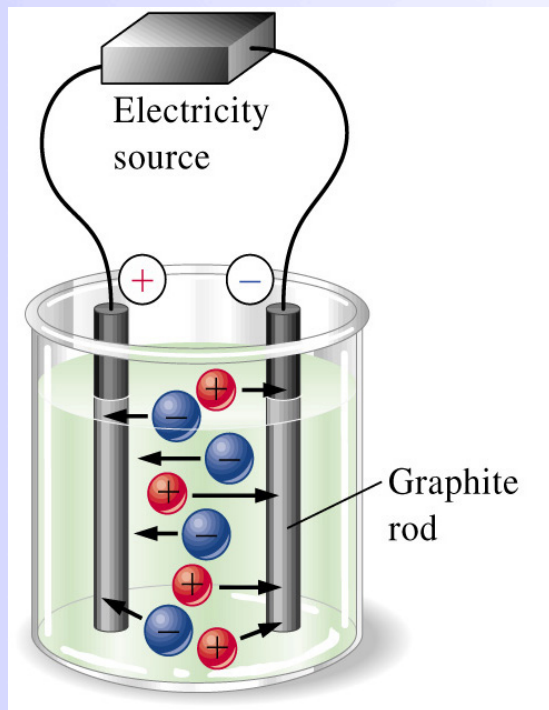
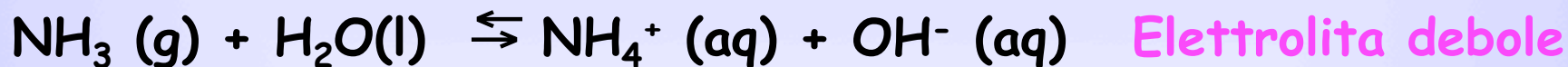
Un non-elettrolita è un composto molecolare che non ionizza

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.