

LE SOLUZIONI

SOLUZIONI

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

Componente in eccesso: solvente

Componente in minore quantità: soluto

Soluzioni gassose, liquide e solide

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

SOLUZIONE SATURA: situazione di equilibrio tra un componente la soluzione ed il componente allo stato puro, ovvero quando la concentrazione di un soluto è uguale alla sua solubilità

SOLUZIONE INSATURA: se la concentrazione del soluto è minore della sua solubilità.

SOLUZIONE SOVRASATURA: il soluto è presente in concentrazione maggiore rispetto a quella di equilibrio.

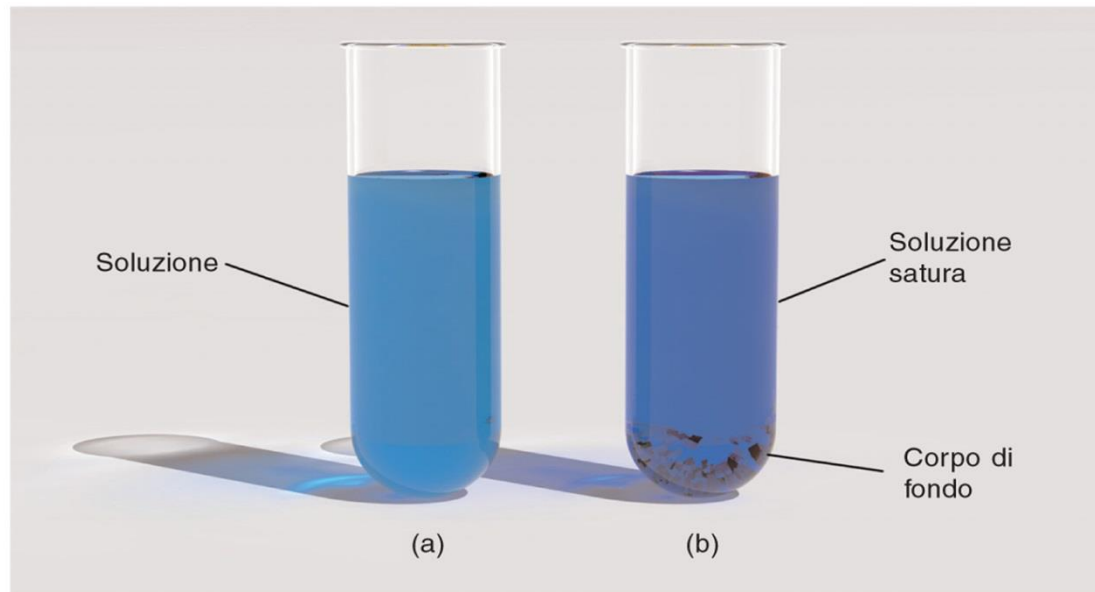
SOLUBILITA': la quantità di soluto che si scioglie ad una determinata T, in una determinata quantità di solvente per ottenere una soluzione satura. E' espressa come grammi di soluto che si sciolgono in 100 ml di solvente.

Solubilità $\approx$ 1g in 100 ml $\Rightarrow$ sostanza solubile

Solubilità $<$ 1 g in 100 ml $\Rightarrow$ sostanza poco solubile

Presenza di tracce imponderabili di sostanza disciolta $\Rightarrow$ sostanza insolubile

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



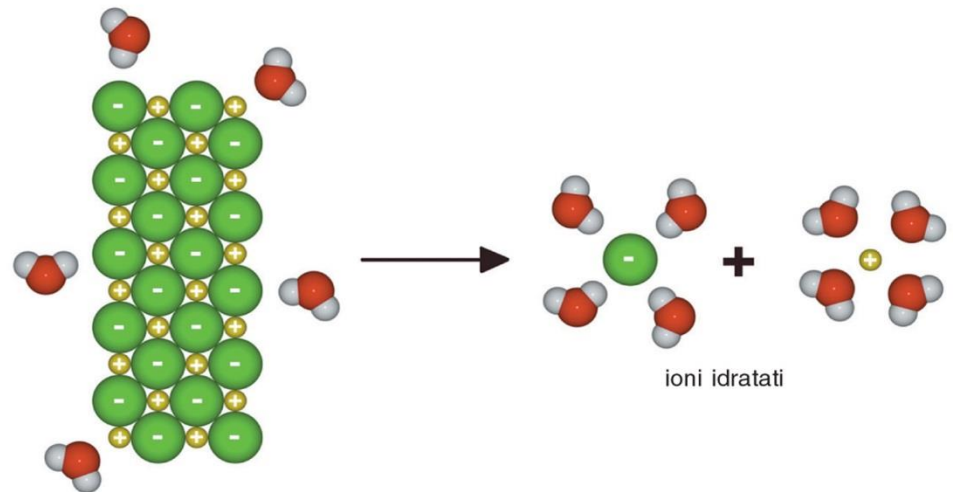
Solventi polari $\Rightarrow$ sciolgono soluti polari

Solventi apolari $\Rightarrow$ sciolgono soluti apolari

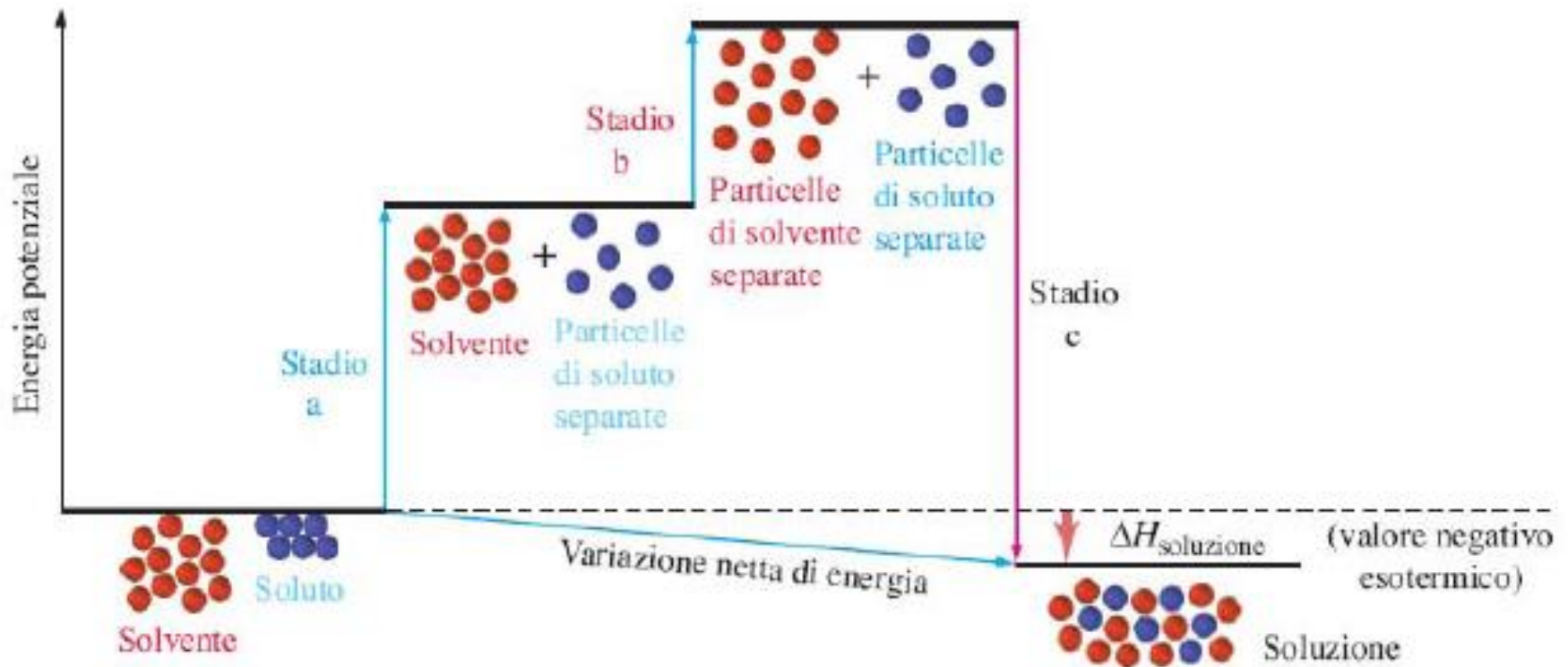
SIMILE SCIoglie IL SIMILE

Soluzioni elettrolitiche

Solvatazione/idratazione



- a. Attrazioni deboli soluto – soluto “favoriscono” il processo di dissoluzione
- b. Attrazioni deboli solvente – solvente “favoriscono” il processo di dissoluzione
- c. Attrazioni forti solvente – soluto “favoriscono” il processo di dissoluzione



Nello stadio **a** gli ioni o le molecole del soluto sono separati gli uni dagli altri. In questo caso l'energia potenziale aumenta perché devono essere vinte le forze attrattive.

Nello stadio **b** le molecole del solvente sono separate le une dalle altre. Anche in questo caso le forze attrattive che tengono unite le molecole del solvente devono essere vinte.

Nello stadio **c** le particelle del soluto e del solvente si mescolano. A causa della loro attrazione reciproca, l'energia potenziale del sistema diminuisce.

L'attitudine di un solido ad andare in soluzione dipende fortemente dalla sua energia reticolare, ovvero dalle forze di attrazione tra le particelle che formano il solido. Si definisce **ENERGIA RETICOLARE** l'energia connessa con la formazione di una mole di unità formula allo stato cristallino a partire dalle particelle costituenti, considerate in fase gassosa.

Questo processo è sempre esotermico, le energie reticolari sono sempre negative.



Se le attrazioni tra gli ioni nel solido sono molto forti, quando si forma il solido si libera una grande quantità di energia ed il solido è molto stabile.

La reazione inversa è il distacco degli ioni dal cristallo

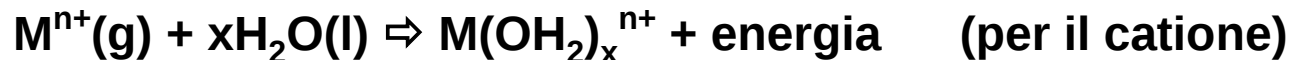


Questo processo può essere considerato il primo stadio nella formazione di una soluzione solido-liquido ed è sempre endotermico.

Nel caso in cui il solvente sia l'acqua, l'energia necessaria per allontanare le molecole del solvente (fase b) è quella necessaria per rompere i legami a idrogeno tra le molecole di acqua.

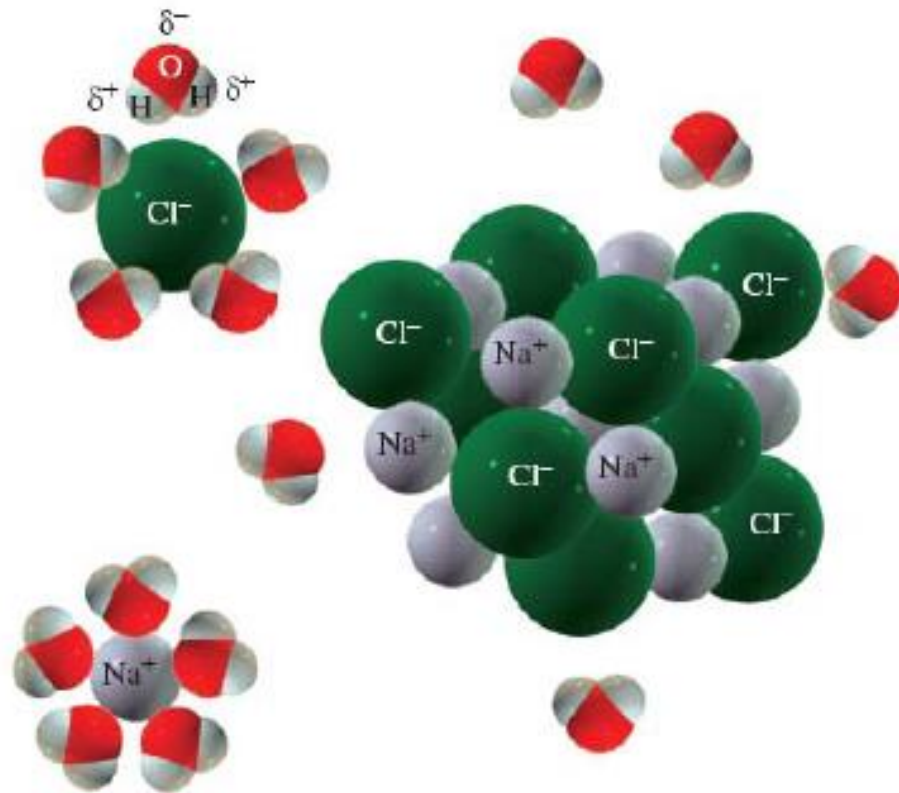
Il terzo contributo energetico è dovuto al grado di interazione tra le molecole del solvente e le particelle del solido, processo questo definito **SOLVATAZIONE**. Qualora il solvente sia l'acqua il termine specifico è **IDRATAZIONE**.

Si definisce **ENERGIA DI IDRATAZIONE** l'energia coinvolta nel processo di idratazione di una mole di ioni gassosi:

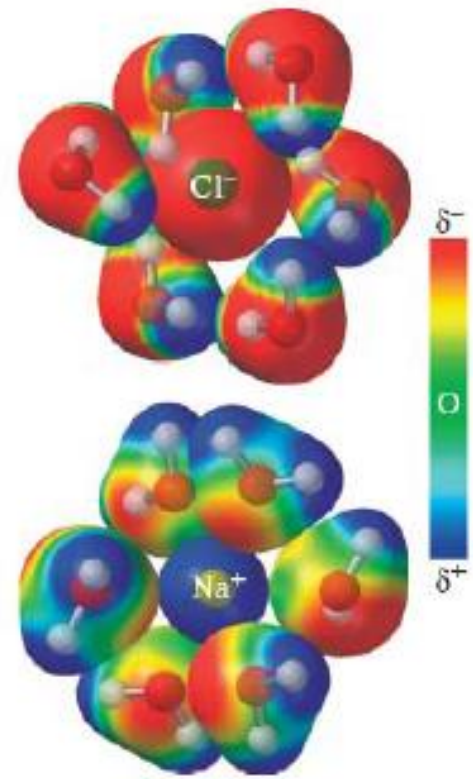


Il processo di idratazione è di solito fortemente esotermico per composti ionici o covalenti polari, perché le molecole d'acqua polari interagiscono molto fortemente con molecole polari o ioni.

DISSOLUZIONE DI NaCl IN ACQUA



(a)



(b)

SOLVENTE POLARE (ACQUA) + SOLUTO APOLARE (I₂)

Una sostanza costituita da molecole apolari è di solito poco solubile nei solventi polari.

L'energia di solvatazione dovuta alle deboli forze di Van der Waals tra le molecole del soluto e quelle del solvente è all'incirca uguale all'energia richiesta per allontanare le molecole dal solido e portarle in soluzione.

Inoltre, le molecole polari del soluto si attraggono reciprocamente e sono orientate in modo tale da presentarsi vicendevolmente le parti cariche con segno opposto. Per separarle è necessario un notevole dispendio energetico.

MISCIBILITA'

Due liquidi sono **completamente miscibili** quando, mescolati in qualsiasi rapporto, formano un'unica soluzione omogenea;

sono **immiscibili** quando non si sciolgono l'uno nell'altro e si ottengono due strati liquidi delle due sostanze pure;

sono **parzialmente miscibili** quando uno scioglie una limitata quantità dell'altro e viceversa.



Le molecole non polari dell'olio non attraggono le molecola polari dell'acqua. Olio ed acqua sono immiscibili.

IDROCARBURI

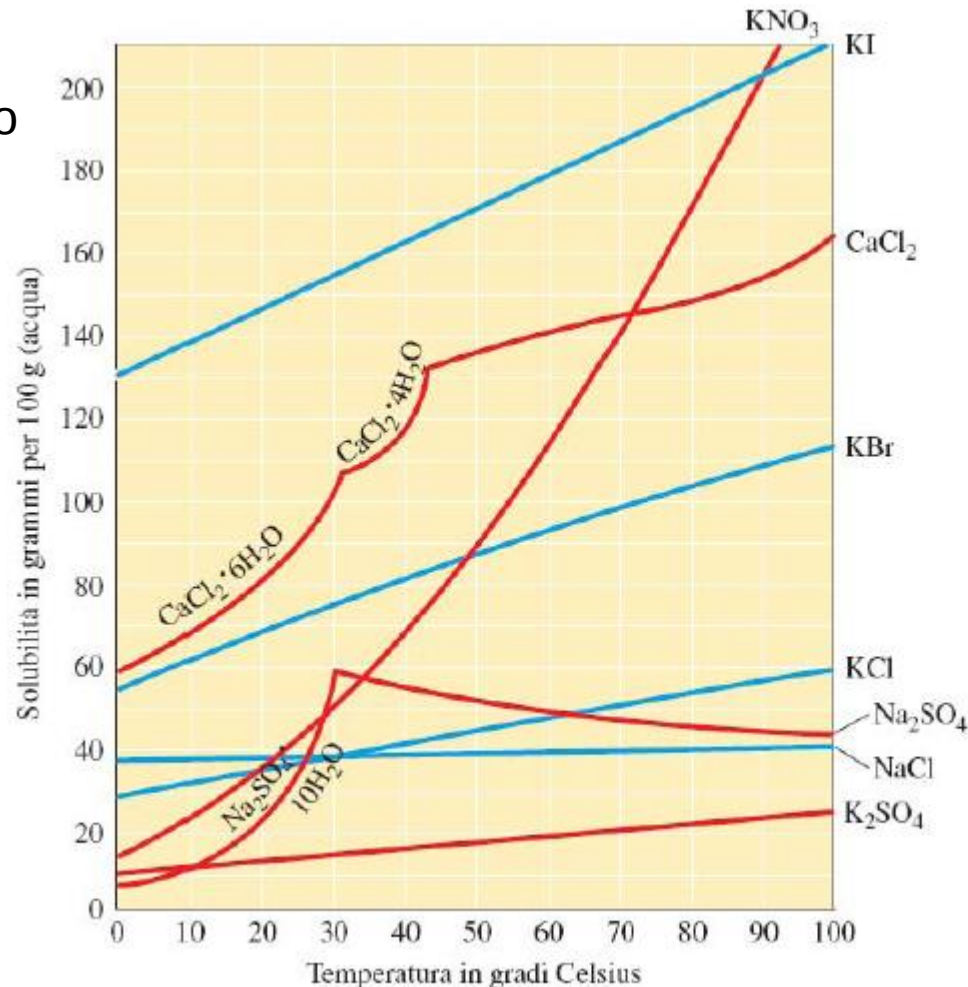
GRUPPI IDROFOBI ED IDROFILI

SOLUBILITA' DI ALCUNI ALCOLI IN ACQUA

COMPOSTO	FORMULA	SOLUBILITA' IN ACQUA (g in 100 ml H ₂ O)
Metanolo	CH ₃ OH	miscibile
Etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	miscibile
Propanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	miscibile
Butanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	7.9
Pentanololo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2.3
Esanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.6

SOLUBILITA' E TEMPERATURA

Alcuni solidi come il solfato di sodio anidro e molti gas e liquidi si disciolgono con un processo esotermico. di solito la loro solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura



Alcuni composti esistono sia come sostanze cristalline non idrate che idrate. Le forme dei cristalli, idrate e non, degli stessi composti hanno spesso solubilità diversa a causa delle diverse forze attrattive all'interno dei solidi.

SOLUBILITA' E PRESSIONE

Variazioni di pressione non hanno effetto apprezzabile sulla solubilità nei liquidi di solidi o di liquidi. La solubilità dei gas, invece, in qualunque solvente, aumenta all'aumentare della pressione parziale dei gas sulla soluzione.

SOLUBILITA dei GAS

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

$$S = kP$$

k = costante di Henry

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

Tensione di vapore delle soluzioni

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

$$P_i = x_i P_i^\circ$$

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

P_i° : tensione di vapore del componente i puro

x_i : frazione molare del componente i nella soluzione

Legge di Dalton: $P = P_A + P_B$

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

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

I SISTEMI DISPERSI

LE DISPERSIONI

Un sistema omogeneo è definito come un sistema all'interno del quale le proprietà chimiche e fisiche sono costanti per ogni volume piccolo a piacere. Una soluzione soddisfa questi requisiti.

La **SOSPENSIONE** di una sostanza insolubile in un dato solvente ottenuta per agitazione, costituisce un sistema eterogeneo (es. succo di frutta, fango, etc.).

Si possono avere sospensioni di aggregati così piccoli da far sì che il sistema sembri omogeneo, mentre alcune sue proprietà rimangono tipiche dei sistemi eterogenei. In questi casi le particelle hanno dimensioni dell'ordine di 1-100 nm e sono costituite da 10^3 - 10^9 atomi e sono dette **DISPERSIONI**.

Le dispersioni colloidali si classificano, in base allo stato di aggregazione della fase dispersa e di quella disperdente in sol, gel, aerosol ed emulsioni.

I **sol**, abbastanza simili alle soluzioni vere, sono costituiti da piccolissime particelle di solido disperse in un solvente.

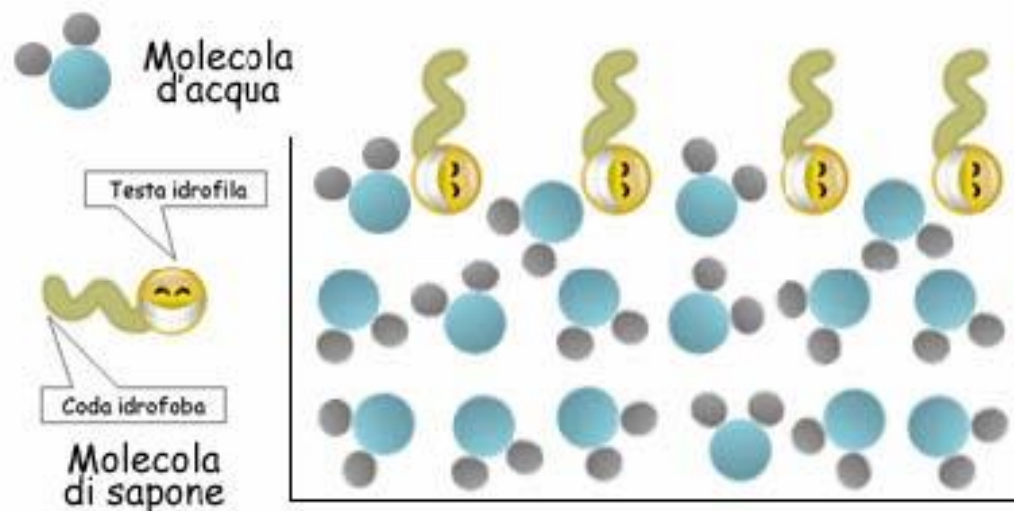
I **gel** sono solidi dispersi uniformemente in liquidi in modo da formare una specie di intelaiatura in tutto il sistema (come, per esempio, la gelatina).

Gli **aerosol** sono costituiti da particelle solide disperse in un gas, come i fumi e lo smog, o da particelle liquide disperse in un gas, come le nebbie.

Le **emulsioni** sono dispersioni di un liquido in un altro liquido immiscibile con il primo (per esempio, il latte è un'emulsione del tipo olio in acqua, essendo la fase dispersa costituita da sostanze grasse).

EMULSIONI E SCHIUME

Le emulsioni sono dispersioni liquide caratterizzate da fase dispersa anch'essa liquida. Es. acqua e olio, quest'ultimo disperso nell'acqua, per energica agitazione, in forma di piccole gocce. Se la miscela acqua-olio è lasciata a riposo, i due liquidi si separano in due strati. Se alla miscela si aggiungono sostanze organiche costituite da parti polari e apolari o i loro sali alcalini dopo agitazione si forma di nuovo un'emulsione che rimane stabile a lungo. In questo caso la parte apolare della molecola penetra dentro la goccia di olio, la parte polare interagisce con l'acqua. Si forma così uno strato di cariche negative all'interfaccia acqua-olio che impedisce alle gocce di olio di aggregarsi e separarsi dall'acqua. Tali sostanze organiche sono dette **TENSIOATTIVE**.



SCHIUME

Sono dispersioni di gas in liquidi che presentano un'enorme superficie di separazione tra le due fasi.

RIPARTIZIONE DI UN SOLUTO TRA SOLVENTI NON MISCIBILI

Quando una soluzione viene agitata vigorosamente con un solvente immiscibile il soluto si ripartisce tra le due fasi liquide in modo che la sua concentrazione sia maggiore nel solvente in cui la sua solubilità è maggiore. Il rapporto tra le concentrazioni nelle due soluzioni è uguale al rapporto delle solubilità del soluto in ciascun solvente, questo rapporto è costante ed è definito **COSTANTE DI RIPARTIZIONE** del soluto tra i due solventi.

CONCENTRAZIONE della SOLUZIONE

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

Modi di esprimere la concentrazione di una soluzione:

1. Massa % del soluto rispetto alla soluzione

% p/p = grammi soluto in 100 g soluzione

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

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

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

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

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

$$X_a = n_a / (n_a + n_b) \quad X_b = n_b / (n_a + n_b) \quad X_a + X_b = 1$$

LE PROPRIETÀ COLLIGATIVE

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

Tali proprietà sono dette

proprietà colligative

abbassamento della tensione di vapore

innalzamento ebullioscopico (cioè del punto di ebollizione)

abbassamento crioscopico (cioè del punto di congelamento)

pressione osmotica

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

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

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

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

Molalità

Molarità

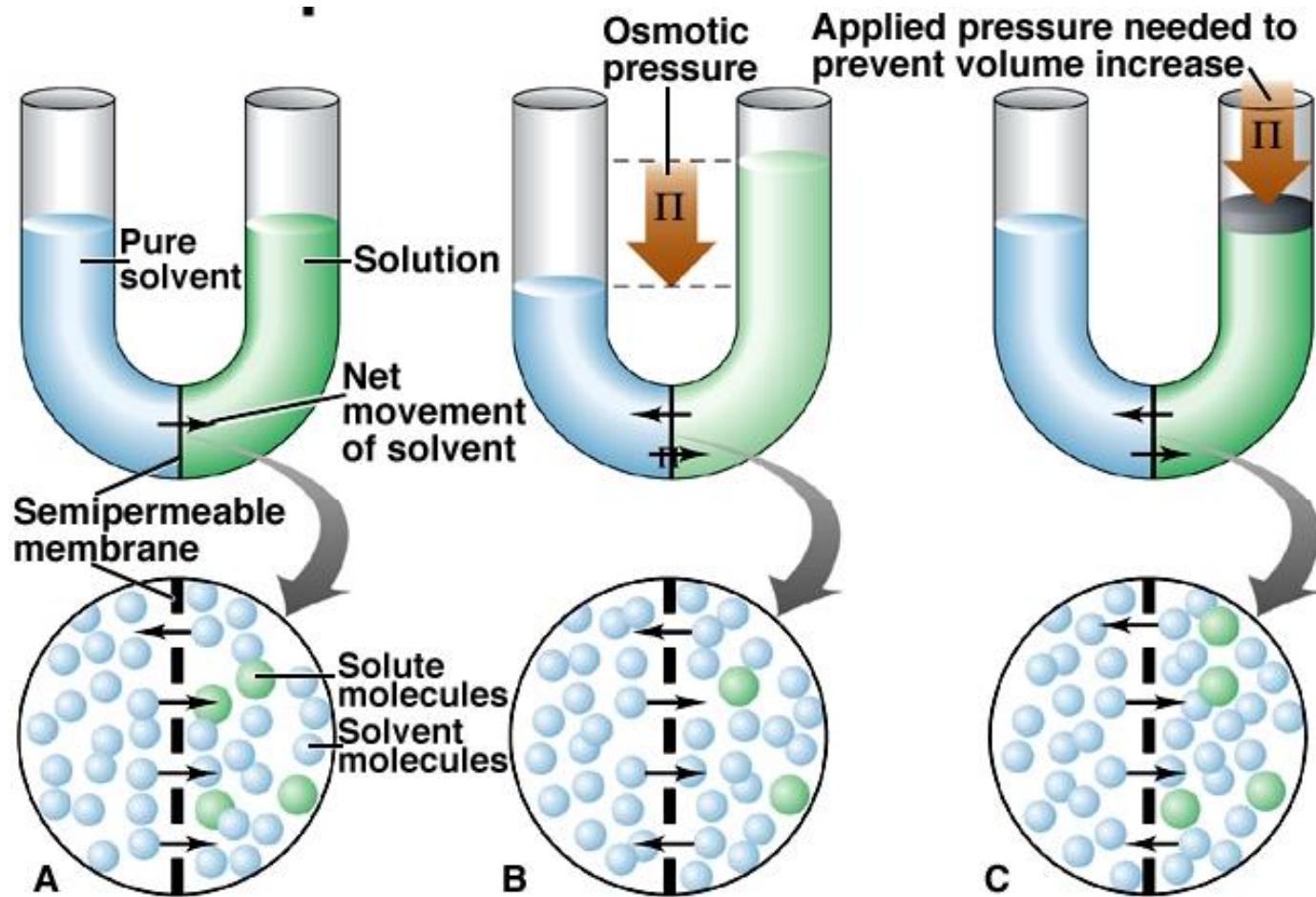
Frazione molare

PRESSIONE OSMOTICA

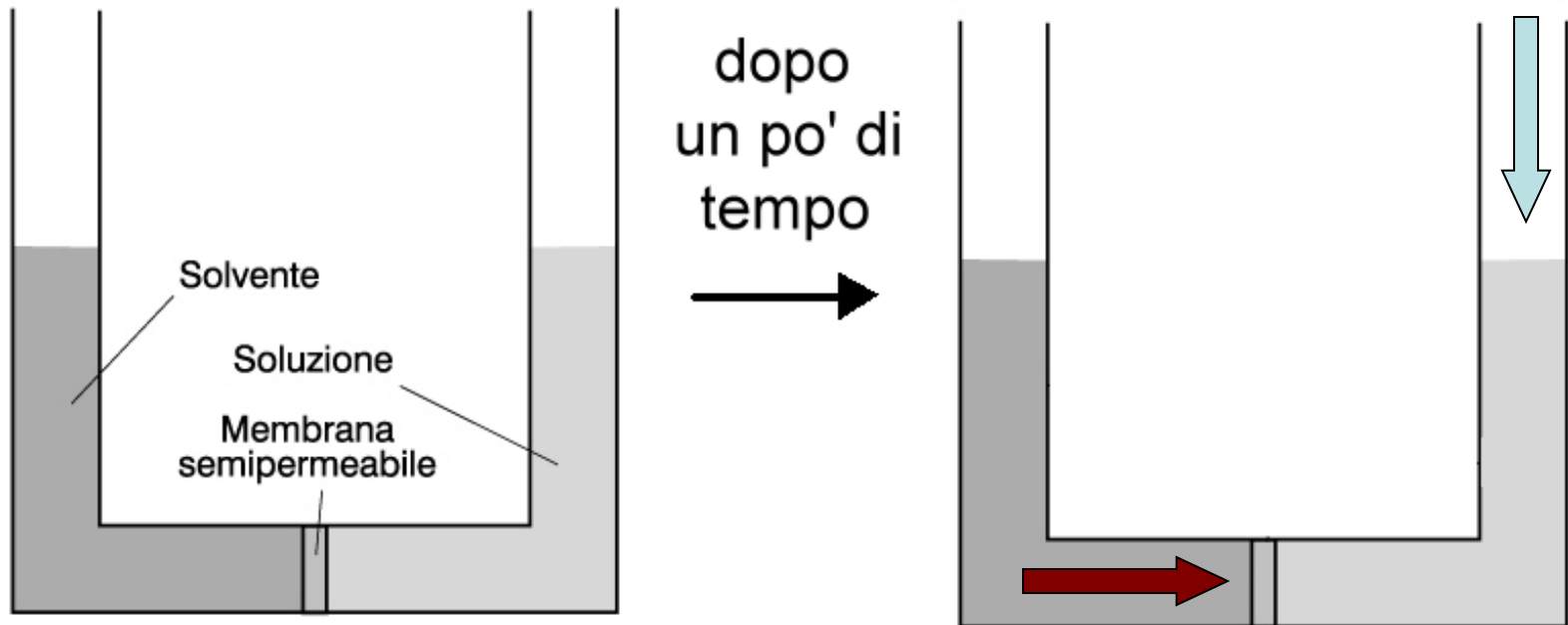
Consideriamo la dissoluzione di una certa sostanza in un solvente.

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

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



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



Si definisce **pressione osmotica π** di una soluzione:

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

Legge di van't Hoff

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



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

$$\pi V = n RT$$

da cui:

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

π = pressione osmotica

c = concentrazione specie in soluzione

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

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

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

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

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

Per 2 stati diversi della soluzione vale

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

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

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

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

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

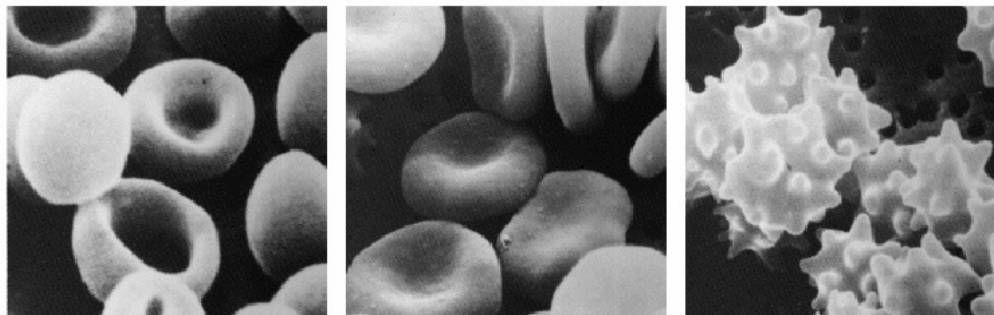
$$\begin{array}{l} \text{Elettrolita} \\ \text{DEBOLE} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \pi V = n [1+(v-1)\alpha]RT \\ \pi = M [1+(v-1)\alpha]RT \end{array} \right.$$

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

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

Osmosi nei processi biologici

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



Pressione Osmotica e Sangue

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

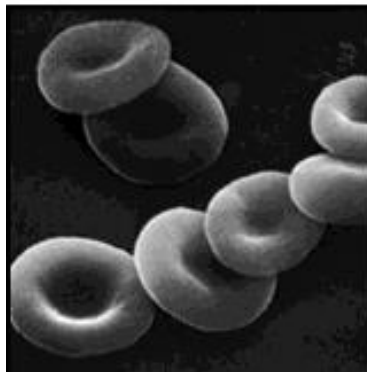
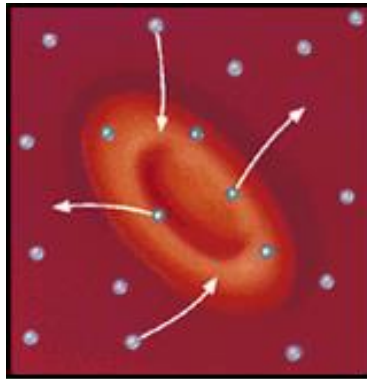


5% glucosio e 0.9% NaCl

Osmosi e Globuli Rossi

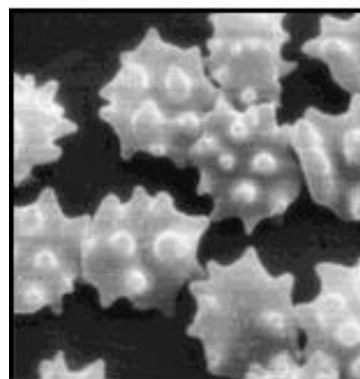
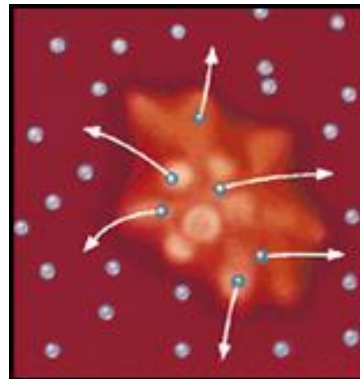
Soluzione Isotonica

La soluzione esterna ha la stessa concentrazione dei globuli rossi



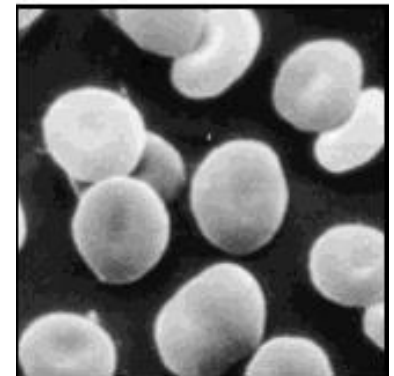
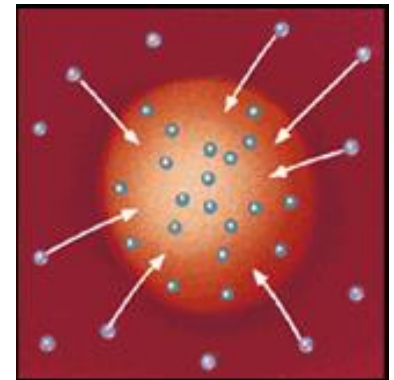
Soluzione Ipertonica

La concentrazione della soluzione esterna è più alta
Raggrinzimento



Soluzione Ipotonica

La concentrazione della soluzione esterna è più bassa
Emolisi



Il Caso del Marinaio Naufrago



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

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

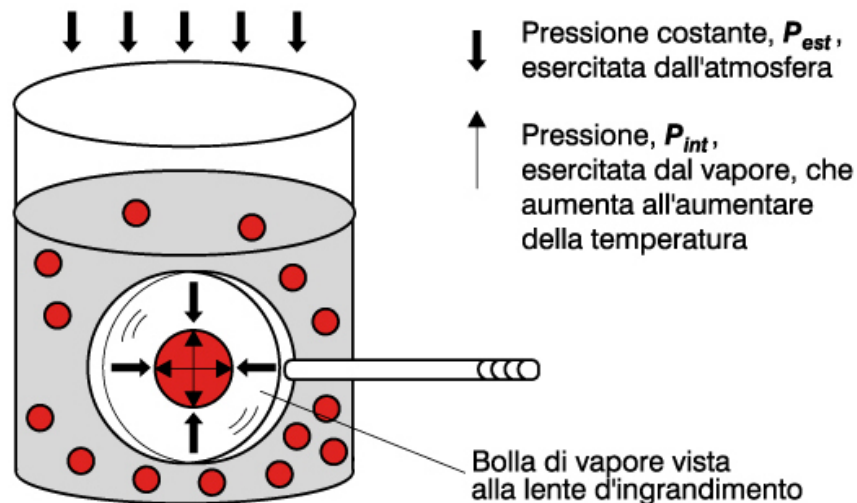
Cosa è successo?

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

ABBASSAMENTO della TENSIONE di VAPORE

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

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



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

Miscela ideali di 2 liquidi

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

Legge di Raoult

$$P = X_A \cdot P^\circ_A + X_B \cdot P^\circ_B$$

P tensione di vapore della soluzione

P°_A, P°_B tensione di vapore rispettivamente dei componente A e B puri

X_A, X_B frazioni molari di A e B

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

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

abbassamento della tensione di vapore

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

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

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

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

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

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

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

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

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

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

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

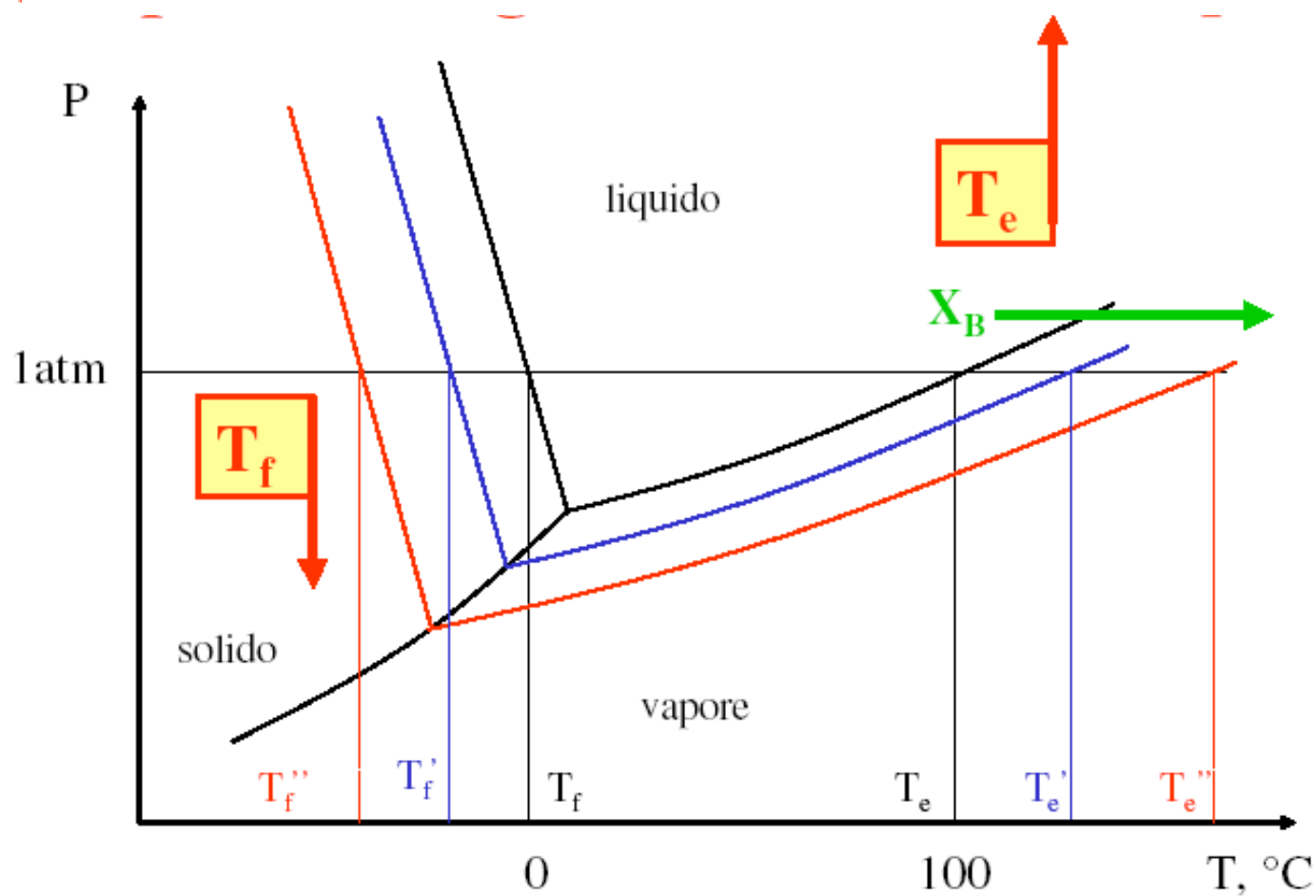
ΔT_{cr} variazione del punto di congelamento

ΔT_{eb} variazione del punto di ebollizione

m molalità

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

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



Diagrammi a composizione costante

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

- ✓ Variazione dovuta ad una mole di soluto per 1000 g di solvente puro.
- ✓ Sono caratteristiche di ciascun solvente. Es: H_2O $k_{cr} = 1.86 \text{ } ^\circ C \text{kg/mol}$ e $k_{eb} = 0.52 \text{ } ^\circ C \text{kg/mol}$

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

variazione del punto di congelamento

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

variazione del punto di ebollizione

Elettroliti
forti

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dissociazione e associazione

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

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

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

pressione osmotica $\pi = i RT M$

$i > 1$: dissociazione

$i < 1$: associazione