

## Cap.6

## Gas

Le particelle gassose hanno **energia cinetica maggiore dell'energia di attrazione**, perciò tendono ad occupare tutto lo spazio disponibile. Nello stato gassoso le distanze tra le molecole risultano elevate rispetto al diametro molecolare

Il **gas ideale** (o **perfetto**) è un modello di stato fisico della materia in cui:

- sono nulle le forze fra le molecole
- il volume effettivo di queste è trascurabile rispetto al volume occupato dall'intera massa gassosa. (**molecole puntiformi**)
- ogni molecola è soggetta ad urti elastici, si muove in linea retta finché viene deviata dall'urto con un'altra molecola o la parete del recipiente.

La distanza tra un urto e l'altro è detta *cammino libero medio*.

Lo stato gassoso è descritto dai valori assunti dalle seguenti grandezze che vengono definite "funzioni di stato":

**volume** (è una proprietà estensiva, dipende cioè dalla quantità di sostanza)  
**temperatura, pressione** (proprietà intensive)

Queste grandezze compaiono nell' **equazione di stato dei gas perfetti o gas ideali**:

$$P V = n R T$$

in cui **P** rappresenta la pressione, **V** il volume, **n** il numero di moli, **T** la temperatura assoluta e **R** una costante detta **costante universale dei gas** che dipende dalle unità di misura usate per le variabili.

- Il **volume** del gas è il volume del suo contenitore, si esprime in litri (L), millilitri (mL), centimetri cubici (cm<sup>3</sup>)

$$1\text{L} = 1000\text{ mL} = 1\text{dm}^3 = 1000\text{ cm}^3$$
$$1\text{mL} = 1 \times 10^{-3}\text{ L} = 1\text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3}\text{ dm}^3$$

- La **pressione** è per definizione la forza esercitata per unità di superficie. La pressione atmosferica, misurata la prima volta da E. Torricelli, è la pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 760 mm, misurata a livello del mare a 0° C e viene indicata 1 atm

$$1\text{ atm} = 760\text{ mm Hg} = 760\text{ torr}$$

Nel **SI** l'unità di misura della pressione è il **pascal** (**1 Pa** = 1 Newton/m<sup>2</sup>). La pressione in pascal esercitata da 760 mmHg su una sezione A si ricava:

$$\text{Pressione } 1\text{ atm} = \frac{h \times A \times d \times g}{A} = h d g = 0.760\text{m} \times 13590\text{ kg/m}^3 \times 9.81\text{ m/sec} =$$

$$1\text{ atm} = 101325\text{ Pa} = 1.013 \times 10^5\text{ Pa} = 1013\text{ hPa}$$

Il Pascal è una unità molto piccola e nei dati meteorologici viene correntemente usato l'ettopascal (hPa).

Nei lavori scientifici è ancora usata l'atmosfera come unità di misura per la pressione e noi l'useremo nei calcoli stechiometrici sui gas .

- La **temperatura** è espressa in gradi Kelvin,  $T\text{ (K)} = t\text{ (}^\circ\text{C)} + 273.15$

La costante  $R = 0.082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  esprimendo V in litri, P in atm, T in K  
( $R = 8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  nel SI con l'energia espressa in Joule)

L' **equazione di stato** è comprensiva delle leggi che prendono in considerazione il comportamento dei gas mantenendo fissa una delle variabili:

- **Legge di Boyle**, il volume di una data massa di gas è inversamente proporzionale alla pressione esercitata su di esso a T costante (condizioni isoterme).

$$(PV)_{T= \text{cost}} = K_1 \quad (\text{leggasi } pV = \text{costante})$$

- **Legge di Charles-Gay Lussac**, in condizioni isobare (cioè a P costante) il volume di una data massa di gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta (temperatura espressa in gradi K).

$$(V/T)_{p= \text{cost}} = K_2$$

Se poniamo  $t = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$ , allora  $V = 0$ . La  $t$  di  $-273.15 \text{ }^\circ\text{C}$ , corrispondente a 0 K (Kelvin), è definita **punto di zero della scala assoluta**.

- **Principio di Avogadro**: volumi eguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di T e P, contengono lo stesso numero di molecole.

In altri termini il volume di un gas può essere usato come misura della quantità. Il volume è proporzionale al numero di moli di gas  $n$  (a T, p costanti)

$$(V/n)_{p,T= \text{cost}} = K_3$$

**Volume molare del gas ideale** a  $0^\circ \text{ C}$  e 1 atm.

Ponendo  $n = 1$ ,  $T = 273.15 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , allora  
 $V = RT/P = 22.41 \text{ litri}$ .

### Densità del gas

Ricordando la definizione di mole, dalla  $PV = \text{massa (g)}/MM \text{ RT}$  si può ricavare la densità del gas espressa da

$$d \text{ (g/L)} = \frac{\text{massa(g)}}{V} = \frac{P \text{ MM}}{RT}$$

Quindi misurando la densità del gas si può calcolare il suo peso molecolare (MM).

## Miscela di gas – Pressioni parziali

Se il sistema è costituito da una **miscela di due o più gas** che occupano lo stesso volume  $V$ , identificando ogni singola specie gassosa con i simboli A, B, ... e considerando che tutti si comportino come gas ideali, ognuno di essi seguirà la legge generale:

$$p_A = n_A \frac{RT}{V} \quad p_B = n_B \frac{RT}{V} \quad p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

La pressione esercitata da ogni singolo componente (se occupasse da solo tutto il volume disponibile) è detta **pressione parziale**  $p_i$  del gas i-esimo.

**La pressione totale della miscela è la somma delle pressioni parziali**

$$P_{\text{tot}} = \sum_i p_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} \quad \text{Legge di Dalton}$$

Se dividiamo l'espressione relativa a un gas generico  $j$  per l'espressione relativa alla pressione totale  $P_{\text{tot}}$ , avremo la relazione

$$\rightarrow \frac{p_j}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_j}{\sum_i n_i}$$

dalla quale si ottiene

$$P_j = \chi_j P_{\text{tot}}$$

in cui  $\chi_j$  rappresenta la **frazione molare** del gas  $j$ .

In conclusione, la pressione parziale di un gas è data dal prodotto della sua frazione molare per la pressione totale della miscela.

Nei calcoli sui gas usiamo normalmente l'equazione di stato  $PV = nRT$ , poiché nelle condizioni ambientali normali risulta abbastanza attendibile. Ciò comporta l'introduzione nei calcoli stechiometrici di notevoli approssimazioni.

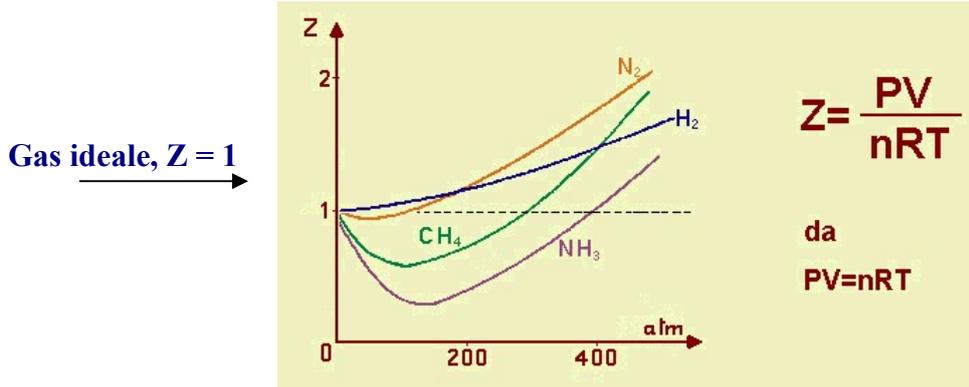
## Gas reali

Tutti i gas reali si comportano in modo anomalo, ma tendono all'idealità quando la  $P$  tende a zero e quando la loro temperatura è alta.

Le deviazioni dalla idealità possono essere evidenziate esaminando il **fattore di comprimibilità**  $Z$ , cioè il rapporto  $PV/RT$  al variare della pressione.

Per **1 mole** di gas **ideale**  $Z=1$ , come si può ricavare dall'equazione di stato

$$PV/RT = 1 \quad (\text{per 1 mole})$$



**Figura.** Curve isoterme sperimentali relative al fattore di comprimibilità  $Z$  per alcuni gas reali. Sono evidenti le deviazioni dall'idealità ( $Z=1$ ).

Perciò la descrizione del comportamento dei gas reali richiede l'introduzione di correttivi che tengano conto del volume proprio delle particelle e delle interazioni tra queste. **Van der Waals** propose **per i gas reali** la seguente equazione:

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

nella quale vengono presi in considerazione le deviazioni dalla idealità:

**"b"** = **covolume**, è il volume proprio di una mole di molecole (= volume del gas condensato)

**"a"** = tiene conto delle forze di interazione intermolecolari e il termine ( $a n^2/V^2$ ) è chiamato **pressione interna**, o **di coesione**. Tale termine è proporzionale al quadrato della concentrazione,  $n^2/V^2$ , ( $n/V$  = moli/Volume)

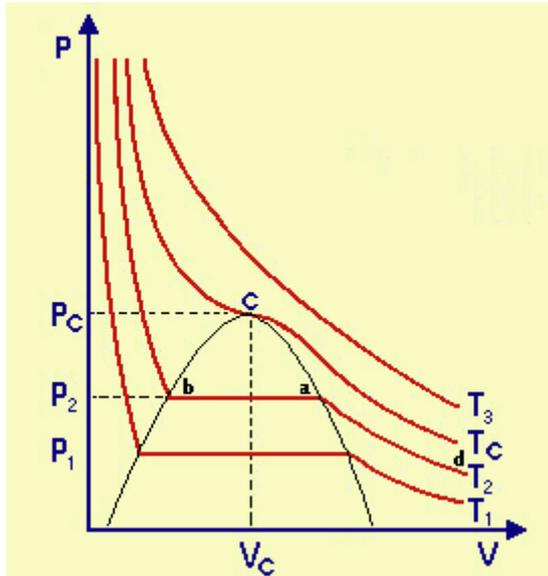
I coefficienti **"a"** e **"b"** nella equazione di Van der Waals sono caratteristici per ciascun gas e sono valutati sperimentalmente. L'uso dell'equazione richiede pertanto la conoscenza dei parametri **"a"** e **"b"**, ripostati in tabelle in testi specializzati.

### Condensazione dei gas

I gas reali se sottoposti ad una adeguata pressione e portati ad una  $T$  abbastanza bassa, condensano, diventando prima liquidi, poi solidi.

In un **diagramma  $P/V$**  solo le isoterme a  $T > T_C$ , come per esempio  $T_3$ , hanno un andamento simile a quello dei gas ideali (vale la legge di Boyle  $(PV)_{T=cost} = K$ ), e corrispondono perciò al ramo di un'iperbole equilatera).

La temperatura  $T_C$  è chiamata **temperatura critica** del gas e al di sopra di essa **non** è possibile liquefare il gas, qualunque sia la  $P$  esercitata (per  $H_2O$ ,  $T_C = 374$  °C): la sostanza resta perciò sempre nel suo stato gassoso.



La temperatura  $T_c$  è chiamata **temperatura critica** del gas e al di sopra di essa **non** è possibile liquefare il gas, qualunque sia la  $P$  esercitata (per  $H_2O$ ,  $T_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$ ): la sostanza resta perciò sempre nel suo stato gassoso.

“**C**” è detto **punto critico** ed è identificato da una coppia di valori

**$P_c$  = pressione critica**

**$V_c$  = volume critico**

A temperature inferiori (isoterme con  $T < T_c$  ( $T_1, T_2\dots$ )) il gas può essere **liquefatto**.

Possiamo notare tre parti distinte: nella curva  $T_2$ , per esempio, un tratto (**d-a**), a bassa  $P$ , corrisponde alla legge di Boyle; una parte orizzontale in cui cala il volume ma la  $P$  resta costante (**a-b**) e infine una in cui la  $P$  cresce rapidamente a partire da **b**.

Supponiamo di comprimere il gas a  $T = T_2$  (partendo da **d**). In **a** inizia la liquefazione: da **a** a **b** diminuisce il volume, mentre  $P_2$  resta costante. La pressione  $P_2$  (a  $T = T_2$ ) è quella esercitata dal gas in equilibrio con il liquido ed è detta **tensione di vapore del liquido** a quella temperatura.

In **b** la liquefazione è totale e occorre esercitare un forte aumento di pressione per piccole variazioni di volume  $\Delta V$  (i liquidi infatti sono poco comprimibili).

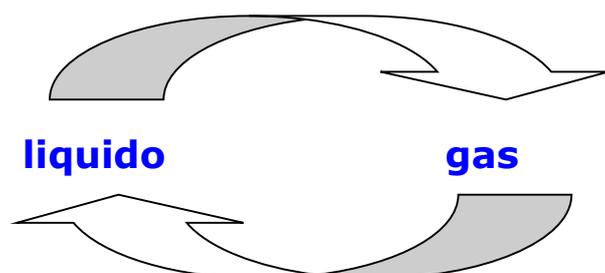
I punti del diagramma all'interno della “campana” indicano la coesistenza di due fasi (liquido e vapore) all'equilibrio.

Questo tipo di comportamento è conseguenza della **non idealità del gas**.

Il passaggio vapore  $\rightarrow$  liquido è un processo esotermico e viceversa (che trova applicazione nei sistemi frigoriferi)

**Evaporazione**  
processo endotermico  
assorbimento di calore

**Condensazione**  
processo esotermico  
cessione di calore



## Esempi numerici – stato gassoso

**Es. 1.** Una certa quantità di He occupa a 78° C e a 45.6 atm un volume di 15.6 L. Qual'è il volume occupato a 0 °C e 1 atm di pressione ?

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = nR = \text{costante} \quad \frac{45.6 \text{ atm} \times 15.6 \text{ L}}{78 + 273.15 \text{ K}} = \frac{1 \text{ atm} V_2}{273.15 \text{ K}}$$

da cui **V<sub>2</sub> = 553.3. L**

**Es. 2.** Quale pressione in atm esercita una miscela di 2.00 g di H<sub>2</sub> e 8.00 g di N<sub>2</sub> in un recipiente da 10 L a 273 K ? Quali le pressioni parziali ?

$$n(\text{H}_2) = 2. \text{ g} / 2.02 \text{ g/mole} = 0.99 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = 8. \text{ g} / 28.0 \text{ g/mole} = 0.285 \text{ mol}$$

$$P_{\text{tot}} \times 10\text{L} = (0.99 + 0.285) \times 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}$$

$$P_{\text{tot}} = \mathbf{2.85 \text{ atm}}$$

Per le p parziali applico la legge di Dalton

$$P_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}/n_{\text{tot}} P_{\text{tot}} = (0.99 / 0.99 + 0.285) \times 2.85 \text{ atm} = 2.21$$

$$P_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}/n_{\text{tot}} P_{\text{tot}} = (0.285 / 0.99 + 0.285) \times 2.85 \text{ atm} = 0.64$$

**NOTA:** **somma fraz molari** =  $n_{\text{H}_2}/n_{\text{tot}} + n_{\text{N}_2}/n_{\text{tot}} = \mathbf{1.00}$   
**P<sub>tot</sub> = somma p parziali** =  $P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} = \mathbf{2.85 \text{ Atm}}$

**Es 3.** 2.96 g di un cloruro di mercurio (Hg) vengono evaporati in un contenitore da 1.0 L a 680 K e la pressione risultante è 458 torr. Qual'è la massa molare del cloruro di Hg e la sua formula ?

$$\frac{458 \text{ torr}}{760 \text{ torr}} 1.0 \text{ L} = \frac{2.96 \text{ g}}{\text{MM}} 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 680 \text{ K}$$

$$\mathbf{MM = 273.9}$$

Tra le possibili formule HgCl, HgCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>3</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,.....

**HgCl<sub>2</sub>** ha una massa molecolare di **271.6 g/mol**

**Es 4.** In una giornata fredda (-6 °C) una persona aspira 0.5 L di aria a 751 mmHg. Qual'è il volume dell'aria nei polmoni a 37°C e alla pressione di 1 atm ?

Applichiamo la

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = nR = \text{costante}$$

$$\frac{751/760 \text{ atm} \times 0.5\text{L}}{(-6 + 273.15 \text{ K})} = \frac{1 \text{ atm} \times V_2}{(37 + 273.15 \text{ K})}$$

da cui **V<sub>2</sub> = 0.57 L**

**Es 5.** Un composto gassoso costituito da C e H, dà all'analisi 7.69.0% H. La densità del gas è 0.897 g/L a 45°C e 0.9 atm di pressione. Calcolare la formula molecolare.

In 100 g di composto sono contenute:

$$7.69 / \text{H} = 7.69 / 1 = 7.69 \text{ moli di H}$$

$$92.31 / \text{C} = 92.31 / 12 = 7.69 \text{ moli di C}$$

da cui la formula minima è CH. (MM = 13 g /mole)

La massa molecolare si ottiene dalla eq di stato dei gas:

$$PV = \frac{\text{massa}}{\text{MM}} RT$$

ma massa/V = densità (d) per cui riarrangiando

$$d = \frac{\text{massa}}{V} = \frac{P \text{ MM}}{RT} = 0.897 \text{ g/L} = \frac{0.9 \text{ atm} \times \text{MM}}{0.082 (45 + 273 \text{ K})}$$

MM = 26, per cui la formula molecolare è **C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** (etene o etilene)

**Es 6.** Quanta sodio azide (MM= 65) è necessaria per produrre 45 L di N<sub>2</sub> a 25 °C e 1.3 atm negli air-bag secondo la reazione:



$$\frac{P_1 V_1}{RT} = n \text{ di moli} = \frac{1.3 \text{ atm} \cdot 45 \text{ L}}{0.082 \times 298 \text{ K}} = 2.39 \text{ mol}$$

Per produrre 2.39 mol di N<sub>2</sub> sono necessari 1.596 moli di NaN<sub>3</sub>

E quindi 1.596 mol x 65 g/mol = **103.74 g**

**Esercizio.** Calcolare il volume di H<sub>2</sub> (a 20°C e 1 atm) che si ottiene da 46 gr di sodio metallico secondo la reazione (da bilanciare)



## Liquidi

Si è visto che in certe condizioni i gas possono passare allo **stato liquido**, caratterizzato da bassa comprimibilità, poiché le distanze tra le molecole risultano estremamente ridotte.

Il passaggio di stato avviene quando le **forze di attrazione intermolecolari** diventano predominanti su quelle dovute all'**energia cinetica**.

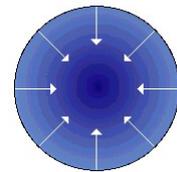
Proprietà dei liquidi:

- **volume proprio** (Il liquido si adatta alla forma del recipiente)
- **ordine a corto raggio**
- **densità minore (10-20%) dei solidi**
- **bassa comprimibilità**
- **si espandono per innalzamento della T**
- **diffondono uno nell'altro**
- **hanno proprietà isotrope**

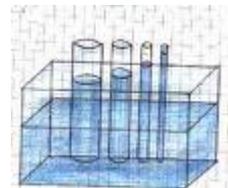
Conseguenze macroscopiche della **forza di coesione in un liquido**, cioè delle forze di attrazione intermolecolari, sono

**a-- La tendenza** del liquido ad assumere una **forma sferica**.

La sfera è il solido che a parità di volume presenta la minima area superficiale.



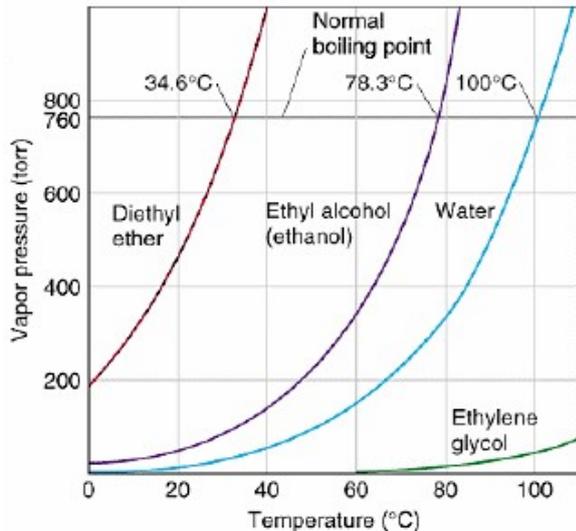
**b-- La capillarità**, fenomeno dovuto all'interazione tra un liquido e le pareti del contenitore: quando predominano le forze di adesione del liquido con la parete sulle forze di coesione del liquido, il liquido tende a risalire lungo la parete.



**c-- La tensione superficiale** è la forza che agisce sulle molecole della superficie libera di un liquido. E' definita come il lavoro richiesto per aumentare la estensione della superficie del liquido di una unità

Un'altra caratteristica dei liquidi è la **viscosità**, cioè la resistenza allo scorrimento che diminuisce all'aumentare della temperatura. La **viscosità** è presente anche nei gas, ma è molto bassa.

**NOTA: Non confondere la viscosità con la densità** (espressa generalmente in grammi/Litro) di un liquido. Nel linguaggio comune, per esempio, si dice che l'olio è un liquido denso: esso è invece un liquido "viscoso", non "denso", dato che, rispetto alla densità dell'acqua, la densità di un olio è inferiore.



Curve tensione di vapore (mm Hg) al variare della temperatura (°C).  
Il dietil etere è il liquido più volatile; etilenglicol quello meno volatile

**Volatilità.** Quando un liquido è in un recipiente chiuso, le molecole che hanno **energia cinetica** sufficiente (e statisticamente ce ne sono sempre) passano allo **stato di vapore**, occupando tutto lo spazio disponibile.

La pressione esercitata dal vapore in equilibrio col liquido, a quella temperatura, si chiama **tensione di vapore**.

La temperatura di ebollizione dipende dalla pressione esterna. Si definisce **punto di ebollizione normale** la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (1 atm).

Alla pressione di 1 atm l'acqua è in equilibrio con il suo vapore a 100 °C.

### Equilibri tra le fasi - Diagrammi di stato

Consideriamo un sistema a un solo componente (es. l'**acqua**) e misuriamo i valori delle grandezze **P** e **t** in diverse condizioni in cui si presenta l'acqua nella fase solida, liquida, gassosa. I dati riportati in un **grafico P/t** forniscono il **diagramma di stato** per quella sostanza.

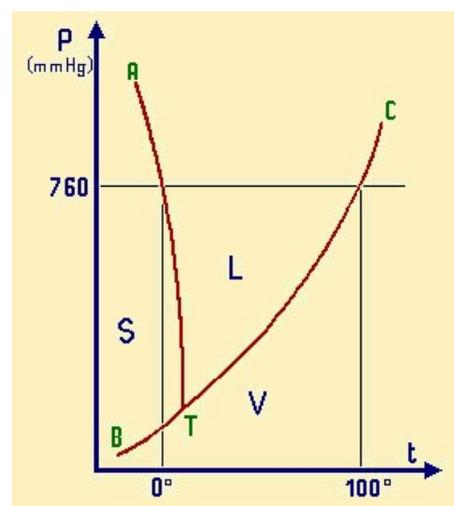
#### Diagramma di stato dell'acqua.

**NOTA:** la linea di equilibrio S-L ha pendenza negativa (è inclinata verso sinistra!)

S, L, V = zona di esistenza della fase solida; della fase liquida e della fase vapore

Le curve rappresentano i valori di p,T a cui due fasi coesistono all'equilibrio:

BT = curva di coesistenza delle fasi solido-vapore; corrisponde al processo di sublimazione  
 TC = curva di coesistenza delle fasi liquido-vapore; corrisponde ai processi di evaporazione-condensazione  
 TA = curva di coesistenza delle fasi solido-liquido; corrisponde ai processi di fusione-solidificazione



Dalla **curva** della **tensione di vapore** (TC) si ricavano i valori di **p** e **T** a cui coesistono all'equilibrio le fasi liquido-vapore. La curva indica perciò i valori della tensione di vapore alle varie temperature o la temperatura di ebollizione dell'acqua alle varie pressioni (ricordare che la temperatura di ebollizione è la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna).

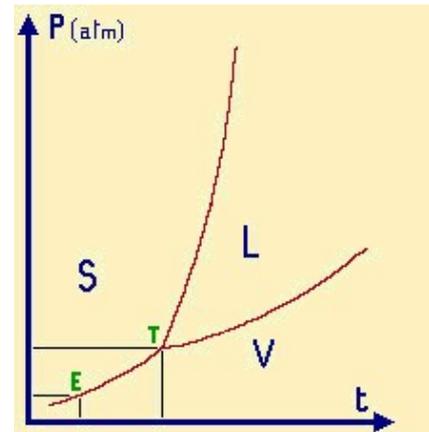
T = punto triplo: punto in cui coesistono **all'equilibrio** le tre fasi solido-liquido-vapore

**Punto triplo dell'acqua** **p = 4.58 mm Hg, T = 0.01°C.**

Al punto di fusione normale (0.0 °C e p = 760 mmHg, 1 atm), acqua e ghiaccio sono in equilibrio.

C= punto critico (temperatura critica 374°C, pressione critica 218 atm) non può esistere equilibrio liquido-vapore L-V, poiché l'acqua esiste solo allo stato gassoso.

**Diagramma di stato del diossido di carbonio, CO<sub>2</sub>** (anidride carbonica)



S = zona di esistenza della fase solida  
 L = zona di esistenza della fase liquida  
 V = zona di esistenza della fase vapore

*Il diagramma è caratterizzato dal fatto che il punto triplo si trova al di sopra della p atm.*

T = punto triplo di coesistenza delle tre fasi  
 (P = 5.2 atm; t = -57°C)

E = punto di sublimazione del "ghiaccio secco"  
 (P = 1 atm; t = -78°C)

Se riscaldiamo **CO<sub>2</sub>** solida (ghiaccio secco) a pressione ambiente (1 atm), essa **sublima** senza passare allo stato liquido: infatti l'equilibrio solido-liquido esiste solo per p > 5.2 atm.

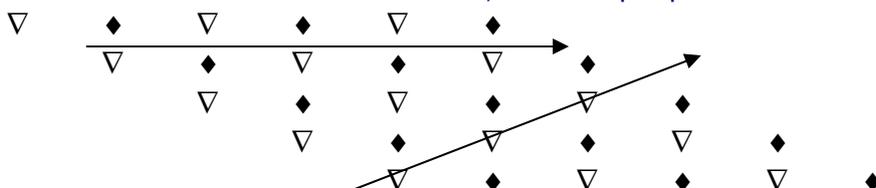
## Solidi

Lo **stato solido** è caratterizzato da rigidità, incompressibilità e forma geometrica definita (forma e volume propri).

Distinguiamo:

a) **Solidi cristallini**, caratterizzati da una disposizione regolare e stabile degli atomi/ioni/molecole a lungo raggio.

I **cristalli** sono solidi **omogenei** e **anisotropi** delimitati da facce piane che rispecchiano l'ordine interno della materia. L'**anisotropia** indica la presenza di proprietà fisiche diverse a seconda della direzione considerata, ad esempio per uno sforzo di taglio:



Per un solido cristallino la **temperatura di fusione** risulta ben definita.

b) **Solidi amorfi**, con disposizione disordinata degli atomi, assimilabili ad uno stato liquido estremamente viscoso (vetro, materiali polimerici).; sono **isotropi** (le proprietà fisiche sono costanti in tutte le direzioni). Non mostrano una **temperatura di fusione** definita ma cominciano a fondere a una temperatura e diventano completamente liquidi ad una temperatura superiore.

Lo stato amorfo è uno stato **metastabile**, poiché si può avere un riarrangiamento della struttura verso forme cristalline (che sono energeticamente favorite); ma il processo è lentissimo data la altissima viscosità del sistema.

### **Classificazione dei solidi:**

le caratteristiche più specifiche dei solidi sembrano legate alla natura delle forze che tengono uniti i reticoli cristallini.

	<b>ionici</b>	<b>covalenti</b>	<b>molecolari</b>	<b>metallici</b>
<b>Costituenti</b>	ioni negativi e positivi	atomi legati da legami covalenti	molecole discrete	ioni positivi immersi in un mare di elettroni
<b>Esempi</b>	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> molti ossidi	Diamante (C), Si, Ge, SiO <sub>2</sub> ,...	I <sub>2</sub> , naftalene, zucchero, ghiaccio, CO <sub>2</sub> (ghiaccio secco),	Na, W, Ag, etc.
<b>Natura dei legami</b>	legami ionici, attrazioni elettrostatiche	legami covalenti	forze di Van der Waals, legami H.	legame metallico
<b>Proprietà</b>	Duri ma fragili, alti punti di fusione (T <sub>f</sub> ). <b>Non</b> sono <b>conduttori</b> , ma lo diventano allo stato fuso o in soluzione	Molto duri, altofondenti, <b>insolubili</b> , Pessimi conduttori di elettricità	Teneri, soffici, T fusione basse. Elevata volatilità. Solubili in opportuni solventi	<b>Proprietà molto variabili.</b> Lucenti, malleabili, duttili, conducibilità elettrica che diminuisce all'aumentare della T.

## Strutture dei solidi cristallini

Atomi identici si impaccano nei cristalli in modo da raggiungere la massima densità. Quasi tutti gli elementi metallici e molti cristalli ionici mostrano **strutture nelle quali** atomi, ioni, o molecole sono impaccati in un reticolo cristallino in modo da lasciare il minor spazio vuoto.

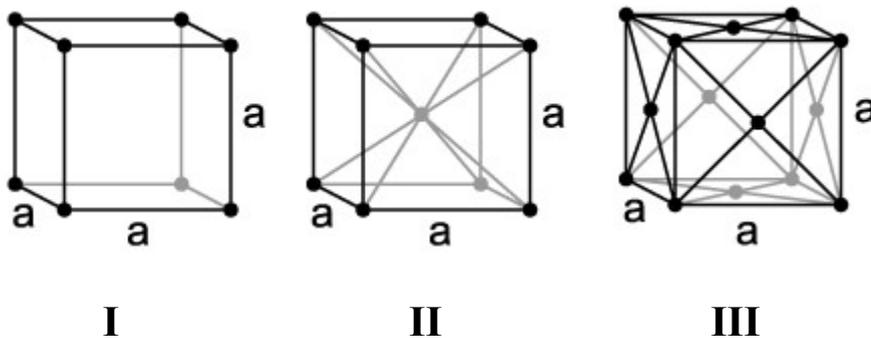
Un solido cristallino è caratterizzato da una **cella elementare**, un entità geometrica (un parallelepipedo) che ripetuto nelle 3 direzioni dello spazio genera l'intero cristallo.

La cella è definita dalla lunghezza degli assi che definiscono gli spigoli (**a, b, c**) e dagli angoli tra questi ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), detti costanti o parametri di cella.

Esistono **7** sistemi cristallini caratterizzati da diversi tipi di celle elementari.

Di queste, quella cubica (**a=b=c**,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) è la **cella elementare** più semplice e a più alta simmetria.

Gli atomi di **molte metalli** e gli ioni nei **sal**i si impaccano frequentemente in strutture cubiche che possono essere (considerando gli atomi come delle sfere identiche),



**cubica semplice (o primitiva, I)**, otto sfere (atomi) poste ai vertici della cella cubica. (spazio occupato 52.4%)

$$N_{\text{atomi cella}} = \frac{1}{8} 8 = 1$$

**cubica a corpo centrato (II)**, otto sfere poste ai vertici e una al centro della cella cubica. (spazio occupato 68%)

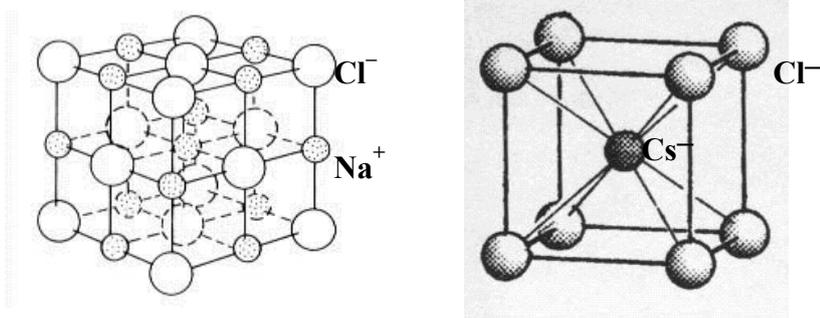
$$N_{\text{atomi cella}} = \frac{1}{8} 8 + 1 = 2$$

**cubica a facce centrate (III)** rappresenta il modo più efficiente di impaccamento (spazio occupato 74%). Le sfere sono poste ai vertici e al centro di ogni faccia. Viene definito impaccamento cubico **compatto**.

$$N_{\text{atomi cella}} = \frac{1}{8} 8 + \frac{1}{2} 6 = 4$$

Le celle e quindi gli impaccamenti di molti sali possono essere descritti a partire da queste semplici celle, ad esempio

**Cella elementare del NaCl:** Gli ioni cloruro formano un reticolo cubico a facce centrate: (ioni  $\text{Cl}^-$  sono localizzati sui vertici e al centro delle facce della cella), i cationi  $\text{Na}^+$  sono situati a metà degli spigoli e uno al centro della cella. In questo impaccamento, entrambi gli ioni sono circondati da sei ioni di carica opposta (contorno ottaedrico). In cella ci sono 4 ioni  $\text{Cl}^-$  e 4 ioni  $\text{Na}^+$ . Anche il cloruro di potassio (KCl) ha una struttura simile.



Il cloruro di cesio (**CsCl**) *invece* presenta una struttura in cui lo ione  $\text{Cl}^-$  occupa i vertici di un cubo, con lo ione  $\text{Cs}^+$  al centro della cella.

Lo ione  $\text{Cs}^+$ , più grande degli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , non permette la formazione di una struttura simile a quelle di NaCl e KCl.

**Quesito:** Quale contorno (quanti ioni di carica opposta) presenta ogni ioni sodio e ogni ione cloruro nel cristallo di NaCl ?

Sono miscele omogenee e quindi costituenti un'unica fase di due o più componenti sotto forma di dispersione molecolare.

**Solvente**  $\Rightarrow$  componente che all'atto della dissoluzione conserva il proprio stato di aggregazione, oppure quello presente in misura maggiore.

**Soluti**  $\Rightarrow$  altri componenti

I componenti possono essere separati per mezzo di processi fisici (**evaporazione, cristallizzazione, distillazione**).

Le soluzioni possono essere: **gassose** (es. aria), **liquide**, **solide** (leghe metalliche)  
 I gas sono miscibili in tutte le proporzioni, e quindi.....ogni **miscuglio gassoso** costituisce una **soluzione**.

Il mescolamento dei gas e' un processo spontaneo.

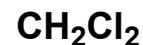
**La solubilità di un soluto dipende da:**

- natura del soluto e del solvente e le loro interazioni
- temperatura
- pressione (specialmente per soluti gassosi)

In generale una soluzione è detta "**ideale**" se all'atto del mescolamento non si osserva assorbimento o cessione di calore (**entalpia di mescolamento**) a pressione e temperatura costanti, cioè

$$\Delta H_{\text{mesc}} = 0$$

I limiti di solubilità dipendono dalle differenze tra le rispettive forze di interazione. Liquidi con strutture molecolari molto simili (attrazioni intermolecolari paragonabili) **sono completamente miscibili** in tutte le proporzioni e costituiscono soluzioni ideali. Ad esempio pentano-esano o cloroformio-diclorometano



pentano

esano

cloroformio

diclorometano

Liquidi che formano soluzioni ideali  $\Rightarrow$  sono **miscibili in tutte le proporzioni**

**Ricorda:** nei **gas ideali** = assenza di interazioni molecolari  
 nelle **soluzioni ideali** = interazioni A-A, B-B, A-B **non** sono nulle, bensì virtualmente uguali.

**Effetto della pressione - Soluzioni di gas in liquidi**

La pressione influenza la **solubilità di un gas** in un liquido. Nelle soluzioni molto diluite di gas che non reagiscono con il solvente vale la legge di Henry (a

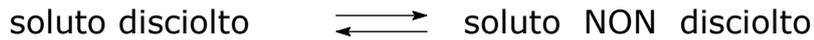
temperatura costante): la concentrazione del gas disciolto ( $\chi$ , frazione molare) è proporzionale alla pressione parziale del gas  $P_{\text{gas}}$  al disopra del solvente

$$P_{\text{gas}} = K \chi_{\text{gas}}$$

$K$  è nota come costante di Henry ed è caratteristica del gas e del solvente.

### Effetto della temperatura - Soluzioni di solidi in liquidi

Se si aggiunge un soluto a un solvente liquido, il soluto si scioglie fino a raggiungere uno stato di equilibrio :



e, all'equilibrio, la soluzione è detta **saturo**.

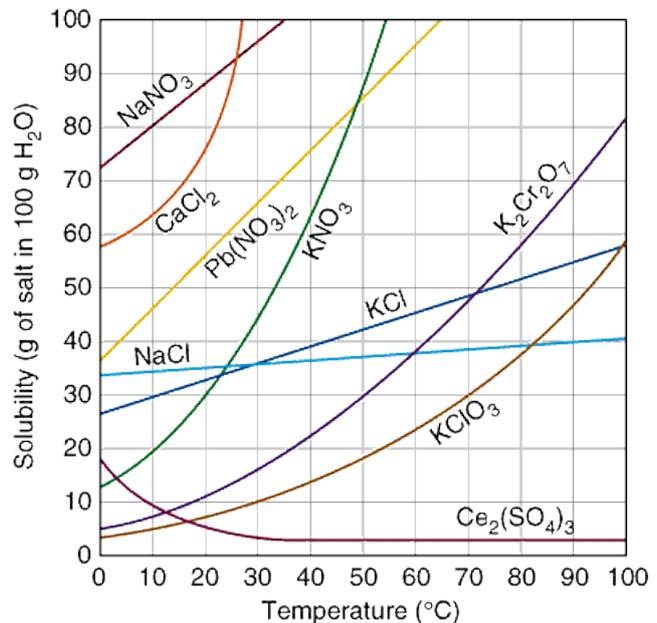
Nella **soluzione saturo** il soluto disciolto è in equilibrio *dinamico* con quello indisciolto.

**Solubilità** = quantità massima di sostanza che può essere sciolta in una data quantità di solvente ad una certa T.

La **solubilità** (espressa in g/L o moli/L) può essere definita come la concentrazione della soluzione saturo.

**La maggior parte delle sostanze mostra un** aumento di solubilità con la temperatura. In questo caso il processo avviene con assorbimento di calore ( $\Delta H_{\text{mesc}}$  è **> 0**, **reazione endotermica**), e la solubilità aumenta all'aumentare della T.

Se la reazione avviene con sviluppo di calore ( $\Delta H_{\text{mesc}}$  è **< 0**, **reazione esotermica**), la solubilità diminuisce all'aumentare della T.



Alcuni elettroliti (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH) si ionizzano con grande sviluppo di calore, altri, come NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> con assorbimento di calore (es., borse di ghiaccio istantanee)

Quindi la solubilità dipende dalla **natura del soluto e solvente**, dalla **temperatura**, dalla **pressione**.

In una **soluzione acquosa (o in un solvente liquido) distinguiamo:**

## - soluti molecolari

sono sostanze che conservano la propria struttura in soluzione.

Sostanze che non subiscono dissociazione sono detti **non-elettroliti**. La maggioranza dei composti organici, quali glucosio  $C_6H_{12}O_6$ , urea, ecc. si comportano in questo modo.

Anche i gas (es.  $O_2$ ,  $N_2$ ), i liquidi (es. etanolo  $C_2H_5OH$ , ecc.) sono **non-elettroliti**.

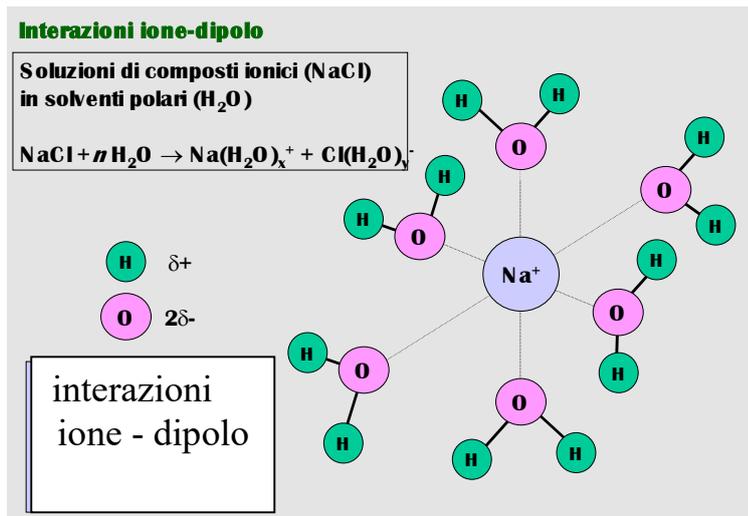
## - soluti ionici

La distruzione dell'arrangiamento tridimensionale ordinato di ioni (es  $K^+$   $Cl^-$ ) nel reticolo cristallino produce ioni  $K^+$  e  $Cl^-$  *solvatati*.

La solubilità dei sali dipende dalle dimensioni degli ioni e dalle interazioni ioniche (energia reticolare) nel cristallo.

## Soluti ionici si sciolgono in solventi polari (acqua, alcool).

In tali soluzioni, ciascuno ione vincola un numero più o meno grande di molecole di solvente. Quando una specie ionica viene solubilizzata in acqua gli ioni sono solvatati (o idratati) da un certo numero di molecole d'acqua.



Più alta è la carica dello ione e minore il suo raggio, maggiore è l'interazione con le molecole di solvente.

Le interazioni che si instaurano tra gli ioni e le molecole polari sono **interazioni ione-dipolo**.

Le forze attrattive fra ioni solvatati sono molte ridotte rispetto a quelle fra ioni liberi.

Mediamente vicino ad uno ione

$M^{n+}$  si affolla un certo numero di molecole d'acqua in una disposizione geometrica ben definita.

Molti solidi ionici sono solubili in acqua grazie alle interazioni ione-dipolo che favoriscono la distruzione del reticolo cristallino e portano gli ioni in soluzione.

I soluti che in acqua danno origine a ioni si dicono **elettroliti**.

Un elettrolita si dice **forte** se completamente ionizzato (dissociato)



Un elettrolita è **debole** se la ionizzazione è parziale (scarsamente o poco dissociato).



Conseguentemente le soluzioni di elettroliti (acidi, basi e sali) conducono la corrente.

	<b>Elettroliti forti</b>	<b>Elettroliti deboli</b>
<b>Acidi</b>	HCl, HBr, HI, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , HF, HCN, CH <sub>3</sub> COOH (Ac. Acetico) acidi carbossilici organici
<b>Basi</b>	NaOH, KOH, Ba(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
<b>sali</b>	tutti	—

### **Ricorda**

**Non tutti i solidi ionici sono solubili**, ma seppur poco solubili (es. CaCO<sub>3</sub>, AgCl), essi sono **completamente dissociati**.

**Soluti NON polari** (es. molecole di I<sub>2</sub>) si sciolgono più facilmente in **solventi NON polari** e **soluti polari** si sciolgono in **solventi polari**:

Nelle soluzioni vale la regola:

***il simile scioglie il suo simile***

## Unità di concentrazione

La composizione di una soluzione è definita in funzione delle quantità relative dei componenti, poiché le proprietà delle soluzioni non dipendono dalle quantità assolute di sostanza presente.

Le unità di concentrazione possono essere di tipo

**Fisico:** % peso, % volume

**% peso** indica il numero di g di soluto per 100 g di **soluzione**.

Una soluzione di aceto al 5% indica che la soluzione contiene 5 g di acido acetico e 95 g di acqua

**% volume** indica il volume (mL) di soluto sul volume (100 mL) di **soluzione**. È una unità usata per soluzioni di 2 liquidi.

**Chimico:** frazione molare ( $\chi$ ), Molarità (M), molalità (m)

**Frazione molare** ( $\chi$ ). È il rapporto del numero di moli di un componente rispetto al numero totale delle moli. Per una soluzione a due componenti:

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\text{moli di A}}{\text{moli totali}} \quad \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\text{moli di B}}{\text{moli totali}}$$

La sommatoria delle frazioni molari è pari ad 1.

**Molarità (M)** È definita come il numero di moli di soluto per litro di **soluzione**.

$$M = \frac{n_A}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{L soluzione}} = \frac{\text{massa (g)} / MM}{\text{L soluzione}}$$

**molalità (m)** È definita come il numero di moli di soluto per kg di **solvente**.

$$m = \frac{n_A}{\text{kg}_{\text{solvente}}} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{kg solvente}} = \frac{\text{massa (g)} / MM}{\text{kg solvente}}$$

La molalità (**m**) **non** dipende dalla temperatura, al contrario della molarità (**M**) che **dipende** dalla temperatura, poiché il volume dipende dalla T.

## Esercizi sulle concentrazioni

**1.** Quanti g di NaOH sono necessari per preparare un dm<sup>3</sup> di una soluzione 0.100 M di NaOH?

Dalla definizione di molarità calcoliamo il numero di moli, e quindi i grammi da pesare

$$V \times M = \text{numero di moli} = 1 \text{ L} \times 0.100 \text{ moli/L} = 0.100 \text{ moli}$$

$$0.100 \text{ moli} \times 40 \text{ g/mol (MM)} = \mathbf{0.40 \text{ g}}$$

---

**2.** Quanti g di HNO<sub>3</sub> sono disciolti in 5.00 dm<sup>3</sup> di una soluzione 1.55x 10<sup>-2</sup> M dell'acido?

$$V \times M = \text{numero di moli} = 5 \text{ L} \times 1.55 \times 10^{-2} \text{ moli/L} = 7.75 \times 10^{-2} \text{ moli}$$

$$7.75 \times 10^{-2} \text{ moli} \times 63.0 \text{ g/mol} = \mathbf{4.88 \text{ g}}$$

---

**3.** Calcolare la concentrazione molare e molale di una soluzione di HNO<sub>3</sub> al 69.8% in peso. La densità della soluzione è 1.42 g/cm<sup>3</sup>

1L di soluzione pesa 1420 g e contengono 1420g x 0.688 = 991.6 g di acido

$$\text{Molarità, } M = \frac{991.6 \text{ g} / 63.3 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{15.7 \text{ moli/L}}$$

$$\text{Molalità, } m = \frac{991.6 \text{ g} / 63.3 \text{ g/mol}}{1.420 - 0.9916 \text{ kg}} = \mathbf{36.65 \text{ moli/kg solvente}}$$

---

**4.** Si calcoli il volume di una soluzione 0.100 M di acido solforico che reagisce esattamente con 5.0 g di Zn



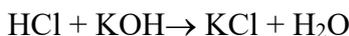
1 mole di Zn reagisce con 1 mole di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il volume di acido è quel volume che contiene tante moli di acido quante moli di Zn sono contenute in 5.0 g.

$$\text{moli Zn} = 5 \text{ g} / 65.4 \text{ g mol}^{-1} = V(\text{L}) \times 0.100 \text{ (mol/L)} = \text{num moli di acido}$$

$$V = \mathbf{0.76 \text{ L}}$$

---

**5.** Calcolare il volume di una soluzione 0.525 M di HCl che reagisce con 25 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0.770 M di KOH



La reazione avviene in un rapporto 1: 1

$$V(\text{HCl}) \times M(\text{HCl}) = V(\text{KOH}) \times M(\text{KOH}) = V(\text{HCl}) \times 0.525 \text{ M} = 0.025 \text{ L} \times 0.770(\text{KOH})$$

$$V(\text{HCl}) = 0.0367 \text{ L} = \mathbf{36.7 \text{ cm}^3}$$

---

**6.** Quanti g e quante moli di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sono contenuti in 0.5 dm<sup>3</sup> di una soluzione acquosa di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che presenta una concentrazione al 35.5% in peso. (densità d = 1.260 g/cm<sup>3</sup>)

1L di soluzione pesa 1260 g e in 1L sono contenuti 1260 x 0.355 = 447.3 g di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

447.3 g/98 (MM di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 4.56 moli in 1L, quindi **2.28 moli in 0.5 L** corrispondenti a **223.65 g**.

---

7. HCl forma con acqua una miscela azeotropica ( $d = 1.100 \text{ g/cm}^3$ ) che contiene il 20.2% in peso di HCl. Calcolare la concentrazione molare M.

1L di soluzione pesa 1100 g e in 1L sono contenuti  $1100 \times 0.202 = 222.2 \text{ g}$  di HCl  
 $222.2 \text{ g} / 36.5 \text{ (MM di HCl)} = 6.09 \text{ moli HCl in 1L}$ , quindi **M = 6.09**.

8. a- Calcolare la molarità di una soluzione di acido ascorbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) preparata sciogliendo 1.8 g di in tanat acqua da ottenere 125 mL di soluzione  
b- Quanti mL di detta soluzione contengono 0.01 moli di acido ascorbico ?

- a) moli =  $1.8 \text{ g} / 176 \text{ g/mole} = 0.01$  Molarità =  $0.01 \text{ moli} / 0.125 \text{ L} = 0.082 \text{ moli/L}$   
b)  $V \times M = n \text{ moli}$  Volume =  $n \text{ moli} / M = 0.01 / 0.082 = 0.122 \text{ L} = 122 \text{ mL}$

### Diluizioni

Come si prepara una soluzione diluita da una concentrata?

**Numero di moli misurate nella soluzione conc = Numero di moli necessarie nella soluzione diluita**

e quindi

$$\mathbf{C \text{ iniziale} \times V \text{ iniziale} = C \text{ finale} \times V \text{ finale}}$$

8. Quale volume di  $\text{CuSO}_4$  2.00 M deve essere diluito con acqua per dare 1L di  $\text{CuSO}_4$  0.10 M ?. Si fa uso dell'equazione:

$$[\text{CuSO}_4]_i V_i = [\text{CuSO}_4]_f V_f$$

$$2.00 V_i = 0.10 \times 1 \text{ L}$$

$$\mathbf{V_i = 0.050 \text{ L,} = 50 \text{ mL}}$$

Si prelevano 50 mL della soluzione di partenza e si diluiscono con acqua fino a 1 L.

9. 250 mL di una soluzione di HCl 0.6 M vengono diluiti con acqua fino ad un volume complessivo di 750 mL. Calcolare la M della soluzione risultante.

$$[\text{HCl}]_i V_i = [\text{HCL}]_f V_f$$

$$0.6 \text{ moli/L} \times 0.250 \text{ L} = [\text{HCL}]_f \times 0.750 \text{ L}$$

$$\mathbf{[\text{HCL}]_f = 0.2 \text{ moli /L}}$$

10. Si devono preparare 250 mL di una soluzione di HCl 1.0 M. Quanti mL di una soluzione 12 M dovremmo diluire ?

$$[\text{HCl}]_i V_i = [\text{HCL}]_f V_f$$

$$12 \text{ moli/L} \times V_i = 1.0 \text{ moli/L} \times 250 \text{ mL}$$

$$\mathbf{V_i[\text{HCL}] = 20.8 \text{ mL}}$$

## Cap.8

### Soluzione ideale

Il chimico fisico francese **François Marie Raoult** (1830-1901) ha studiato il comportamento delle soluzioni. Dalle sue esperienze ha dedotto che, ad una temperatura prefissata, la **tensione di vapore** di un componente è proporzionale alla sua **frazione molare** (legge di Raoult).

Una soluzione è definita ideale se segue la legge di Raoult:

$$p_A = \chi_A p^{\circ}_A$$

Nella quale il pedice "A" fa riferimento al solvente:

$p_A$  indica la tensione di vapore del **solvente** sulla soluzione,

$p^{\circ}_A$  la tensione di vapore del **solvente puro** e

$\chi_A$  la frazione molare del **solvente**. La tensione di vapore del solvente risulta quindi influenzata dalla presenza del soluto.

Una **soluzione diluita** segue la teoria della soluzione **ideale**.

### Proprietà colligative

Alcune proprietà fisiche delle soluzioni dipendono dal numero di particelle del soluto, ma non dalla loro identità e prendono il nome di **proprietà colligative** (riferibili cioè alla collettività, all'insieme).

Le proprietà **colligative** si applicano a soluzioni diluite di soluti **non** volatili. Se il soluto NON è volatile, la tensione di vapore del solvente si identifica con quella della soluzione. Queste soluzioni seguono la legge di Raoult

Le proprietà **colligative** sono:

- Abbassamento della tensione di vapore
- Innalzamento ebullioscopico (innalzamento del punto di ebollizione)
- Abbassamento crioscopico (abbassamento del punto di congelamento)
- Pressione osmotica.

#### -Abbassamento della tensione di vapore

Se  $p^{\circ}_A$  e  $p_A$  indicano la tensione di vapore del solvente puro e della soluzione, la relazione dell'abbassamento della tensione di vapore  $p^{\circ}_A - p_A$  si ricava dalla legge di Raoult:

$$\Delta p = p^{\circ}_A - p_A = p^{\circ}_A - \chi_A p^{\circ}_A$$

$$= p^{\circ}_A (1 - \chi_A)$$

$$\Delta p = p^{\circ}_A \chi_b$$

$\Delta p$  dipende dalla frazione molare del soluto ( $\chi_b$ ) ma **non** dalla natura di questo. La proprietà può essere utilizzata per derivare la massa (peso) molecolare di un soluto:

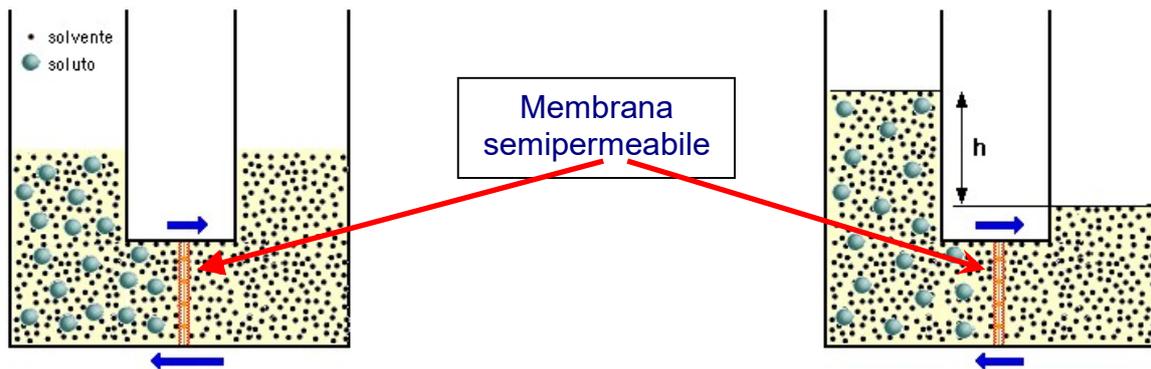
$$\chi_b = \frac{\text{moli soluto}}{\text{moli totali}} = \frac{\Delta p}{p^{\circ}_A}$$

$\Delta p/p^{\circ}_A$  è detto **abbassamento relativo della tensione di vapore**

- **L'innalzamento ebullioscopico** segue la legge:

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





$M$  = concentrazione molare (moli/L, molarità),  
 $R$  = costante gas ( $0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
 $T$  temperatura assoluta in gradi Kelvin ( $t \text{ } ^\circ\text{C} + 273.15$ ).  
 (E' una relazione simile all'equazione di stato dei gas perfetti,  $M = n \text{ moli/V}$ ).

In altri termini **la pressione osmotica** è la pressione che occorre applicare alla soluzione (a sinistra della figura) affinché il passaggio del solvente non avvenga.

Due soluzioni a differente concentrazione molare (diverso numero di particelle in esse disciolte), sono definite:

**ipotonica** la soluzione a minore concentrazione molare

**ipertonica** quella più concentrata.

Due soluzioni sono invece **isotoniche** (o equimolari) quando hanno la medesima concentrazione.

### Proprietà colligative per soluzioni di elettroliti

Poiché queste proprietà dipendono dal numero non dalla natura delle particelle, è la **concentrazione totale degli ioni** che va inserita nelle relazioni delle proprietà colligative tenendo conto della dissociazione

$\Delta T_{cr}$	=	$i K_{cr} m$
$\Delta T_{eb}$	=	$i K_{eb} m$
$\pi$	=	$i M R T$

Nelle relazioni "**i**" (**coefficiente di van't Hoff**) rappresenta il numero di ioni in cui si scinde ogni unità formula di un elettrolita forte

Un **sale** è un **elettrolita forte** e

... una soluzione di **NaCl** 1m (1 mole/kg solvente) dà origine ad 1 mole di  $\text{Na}^+$  e 1 mole di  $\text{Cl}^-$  e quindi in totale **2 moli** di particelle. ( **$i=2$** )

... una soluzione di  **$\text{Na}_2\text{SO}_4$**  1m dà origine ad 2 moli di  $\text{Na}^+$  e 1 mole di  $\text{SO}_4^{2-}$  e quindi in totale **3 moli** di particelle, ( **$i=3$** )

ecc.

E pertanto una soluzione 1 molale (o 1 molare) di  **$\text{Na}_2\text{SO}_4$**  produrrà un effetto sulle proprietà colligative più alto di una soluzione 1 molale (o molare) di **NaCl**.

---

**Esercizio.** 5g di emoglobina in 1L di soluzione presenta una **pressione osmotica** di  $1.8 \times 10^{-3}$  atm a 298 K. Calcolare la massa molecolare dell'emoglobina.

$$\text{Concentrazione, } M = \frac{1.8 \times 10^{-3} \text{ atm}}{0.082 \times 298 \text{ K}} = 0.74 \times 10^{-4} \text{ moli /L}$$

$$\text{Massa molecolare} = \frac{5 \text{ g /L}}{0.74 \times 10^{-4} \text{ moli /L}} = 68000 \text{ g/mol}$$

---

**Esercizio.** 1.210 g di uno zucchero sono sciolti in 10.0 g di acqua ( $K_{eb} = 0.52$ ). La soluzione, alla  $p = 1$  atm, mostra un  $\Delta T_{eb}$  di  $0.34^\circ \text{C}$ . Calcolare il peso molecolare dello zucchero e la sua formula sapendo che la formula minima è  $\text{CH}_2\text{O}$ .

$$\text{Molalità, } m = \frac{1.210 \text{ g}}{\text{MM} \times 0.010 \text{ kg}} \quad \text{che sostituita nella relazione della } \Delta T_{eb}$$

$$\frac{0.34 \text{ }^\circ\text{C}}{0.52 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}} = \frac{1.210 \text{ moli}}{\text{MM} (0.010 \text{ kg})}$$

MM, massa molecolare = 183 g/mol, essendo 30 il peso formula di  $\text{CH}_2\text{O}$   
 $183/30 = \text{circa } 6$

**La formula molecolare è**  $(\text{CH}_2\text{O})_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

---

**Esercizio.** Determinare la concentrazione di una soluzione acquosa di NaCl che sia isotonica (stessa pressione osmotica) con una soluzione 0.0130 M di zucchero.

Uguagliando le due pressioni osmotiche:

$$\pi_1 = 0.0130 R T = \pi_2 = i M_2 R T$$

Ed eliminando R e T che sono uguali, si ricava  **$M_2 = 0.0065 \text{ mol /L}$**

Ove  $i = 2$ , numero di ioni ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) che si formano per ogni unità formula.

---

**Esercizio.** 1.425 g di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) sono sciolti in 100 g di benzene. La  $\Delta T_{cr}$  della soluzione è 0.605 K. Calcolare la  $K_{cr}$  del benzene. (Si consideri l'acido indissociato).

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

$$0.605 = K_{cr} \frac{1.425 \text{ g}}{60 \times 0.100 \text{ kg}}$$

dalla quale  $K_{cr}$  benzene = 2.55

## Soluzione di 2 liquidi volatili

In una soluzione ideale costituita da due liquidi, A e B completamente miscibili tra loro ed entrambi volatili, i componenti seguono la legge di Raoult, indicata dalle seguenti relazioni:

$$p_A = \chi_A p_A^\circ$$

$$p_B = \chi_B p_B^\circ$$

Se entrambi i componenti seguono la legge di Raoult, la tensione di vapore totale è la somma delle tensioni di vapore dei singoli componenti :

$$p_{TOT} = p_A + p_B = \chi_A p_A^\circ + \chi_B p_B^\circ$$

Queste relazioni possono essere visualizzate in un diagramma liquido-vapore (isotermo, a  $T = \text{costante}$ ) per un sistema ideale a due componenti, A e B. In ordinata è riportata la tensione di vapore, in ascissa la concentrazione espressa come frazione molare.

La  $p_A$ , proporzionale alla frazione molare  $\chi_A$ , parte ovviamente da 0 quando  $\chi_A=0$ , e arriva a  $p_A^\circ$  quando  $\chi_A=1$ ;  $p_B$ , proporzionale a  $\chi_B$ , ha un andamento opposto.

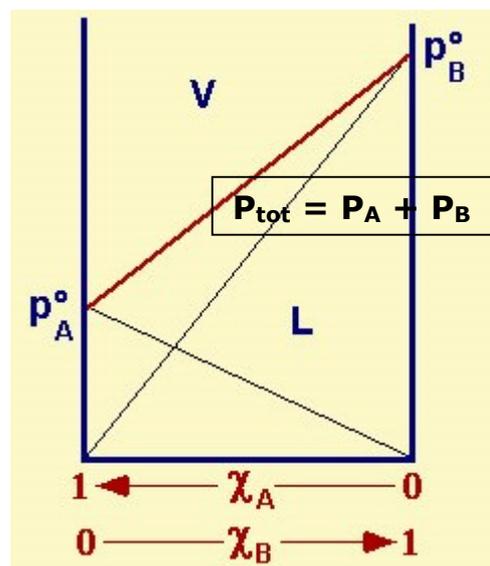
L = zona di esistenza della fase liquida  
V = zona di esistenza della fase vapore

$p_A^\circ$  = tensione di vapore di A puro

$p_B^\circ$  = tensione di vapore di B puro

$\chi_A$  = frazione molare di A

$\chi_B$  = frazione molare di B



Anche la legge di Raoult è una legge ideale, valida per soluzioni in cui le molecole dei due componenti interagiscono tra loro come le molecole della stessa specie; cioè quando le interazioni  $A-A = B-B = A-B$  sono formalmente tutte uguali.

Una importante proprietà, che viene sfruttata nel processo di distillazione e quindi nella separazione dei liquidi, è che

**il vapore è più ricco nel componente più volatile.**

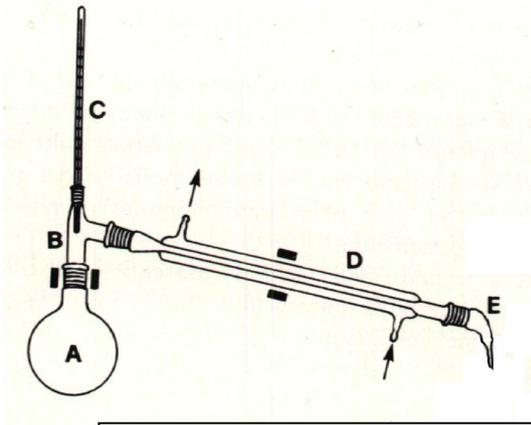
NOTA: Se la soluzione di due o più liquidi è **ideale** i volumi dei liquidi componenti sono additivi, cioè il volume totale è la somma dei volumi dei costituenti

$$V_{soluz} = V_a + V_b + \dots$$

## Distillazione

La **distillazione semplice** si effettua utilizzando un semplice apparecchio indicato nella fig. a sinistra, nel quale il condensatore (scambiatore di calore) ne migliora l'efficienza

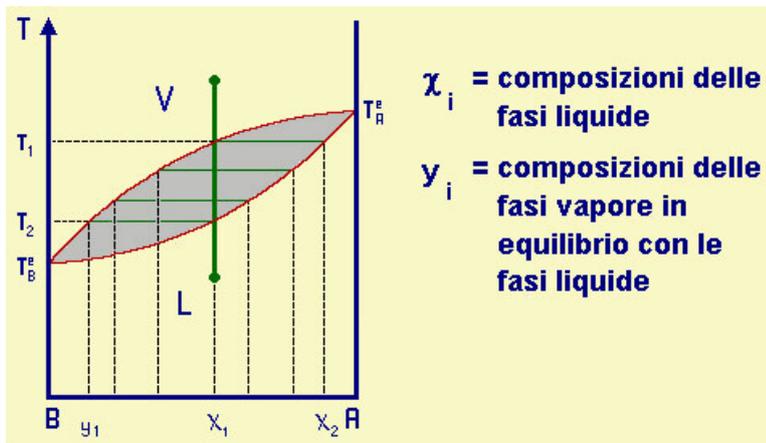
1. La miscela o soluzione liquida viene portata all'ebollizione per vaporizzare i componenti più volatili nella miscela.
2. Il vapore è raffreddato da acqua fredda nel condensatore in modo da condensarlo e raccoglierlo in un recipiente.



**Distillazione semplice**



**Distillazione con colonna di frazionamento**



Il processo viene condotto a pressione costante ( $p$  atmosferica), per cui gli aspetti teorici sono descritti da un diagramma  $T$ /composizione come indicato per un sistema ideale a due componenti A-B.

**La curva inferiore rappresenta la temperatura di ebollizione della soluzione, quella superiore rappresenta la composizione della fase gassosa.**

$T_A^\circ$  = temperatura di ebollizione di A puro,  $T_B^\circ$  = temperatura di ebollizione di B puro (più volatile!),  $T_1, T_2, \dots$  = temp. di ebollizione delle soluzioni a concentrazione  $x_i$ .

La soluzione iniziale ha composizione  $x_1$  e quando inizia la distillazione il vapore ha composizione  $y_1$ .

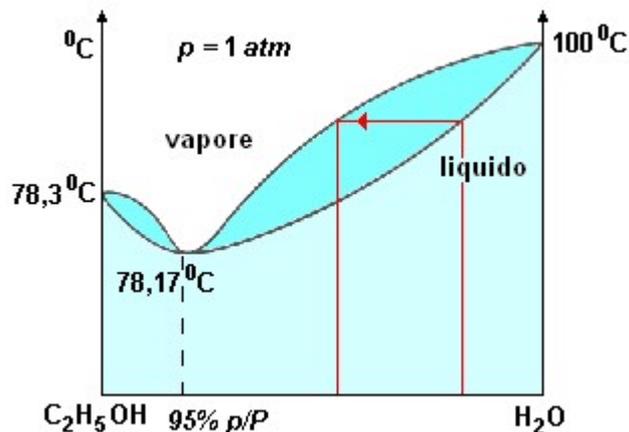
La **distillazione frazionata** è un processo più efficace e può essere considerata una successione di distillazioni semplici. Il vapore sale attraverso una **colonna di frazionamento**, dove avviene la separazione.

### Soluzioni non ideali

Le soluzioni non ideali presentano **deviazioni positive** dalla legge di Raoult, quando le interazioni A-B sono minori (più deboli) delle A-A e delle B-B. In tal caso le molecole hanno maggior tendenza ad evaporare dando origine a una tensione di vapore totale maggiore di quella prevista dalla legge di Raoult.

Oppure, benché più raramente, **deviazioni negative**, corrispondenti ad interazioni A-B maggiori (più forti) sia delle A-A sia delle B-B. Le molecole hanno minor tendenza all'evaporazione e la tensione di vapore totale risulta minore.

In entrambi i casi le miscele presentano una composizione **azeotropica** (o **azeotropo**), nella quale il **vapore ha la stessa composizione del liquido con il quale è in equilibrio**, e la distillazione frazionata **non** permette di separare i due componenti.



#### Esempio

Diagramma (a p costante) che descrive il sistema binario Etanolo/Acqua i cui componenti costituiscono una **miscela azeotropica** di composizione **95% alcool/ 5% acqua**.

A destra e a sinistra della composizione azeotropica il comportamento è analogo a quello descritto in precedenza (come se il diagramma fosse costituito da due diagrammi "a lente" affiancati, uno con componenti A e azeotropo, l'altro con componenti azeotropo e B).

Se la miscela di partenza ha una composizione a sinistra dell' azeotropo (v. figura), il processo di distillazione separerà l' azeotropo nel distillato e A puro nel residuo. Se a destra, il distillato avrà la composizione dell' azeotropo, mentre il residuo la composizione di B puro.