

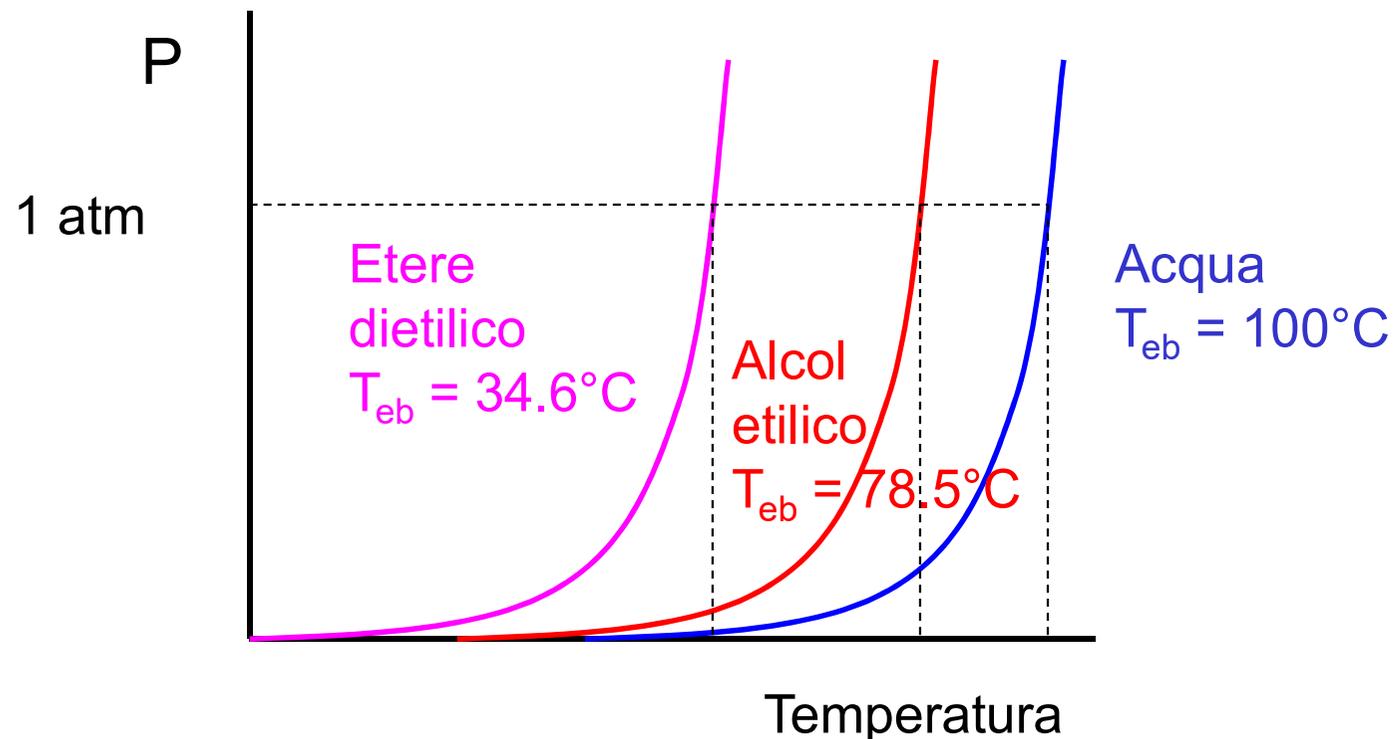
Soluzioni

Una soluzione è una **miscela omogenea** di uno o più **soluti** (componenti presenti in concentrazione minore) e di un **solvente** (componente di una soluzione presente in concentrazione largamente maggiore di quella di tutti gli altri) le cui proprietà chimico-fisiche non dipendono dal punto in cui vengono misurate.

Mescolando tra loro etanolo e acqua si ottiene una soluzione il cui volume è inferiore alla somma dei due volumi. Tale fenomeno è noto come **contrazione di volume**. In altri casi si può avere un'**espansione di volume**. Tali variazioni traggono origine dal mutamento delle interazioni intermolecolari. Se le interazioni tra molecole di solvente e molecole di soluto sono paragonabili a quelle tra molecole di solvente puro, allora il soluto si solubilizza nel solvente senza che vi siano significative variazioni di volume o del contenuto energetico. **Una soluzione che presenta un simile comportamento si definisce ideale.**

Soluti volatili e non volatili

Quando la **tensione di vapore** (la pressione di vapore in equilibrio con il suo liquido) di una sostanza **a condizioni ordinarie** è **elevata** si dice che la sostanza è **volatile**. Tali sostanze sono caratterizzate da una bassa temperatura di ebollizione. Viceversa, quando la tensione di vapore è bassa, la sostanza si dice non volatile.



Proprietà colligative

Alcune proprietà delle soluzioni differiscono da quelle del solvente puro e dipendono unicamente dalla concentrazione totale di particelle di soluto presenti nella soluzione, ma non dalla particolare natura del soluto: tali proprietà vengono generalmente chiamate **proprietà colligative**.

Abbassamento della pressione di vapore.

Si è visto che, per un liquido puro, esiste una relazione che lega la pressione di vapore alla temperatura (la pressione di vapore in equilibrio con il suo liquido a una data temperatura, il ramo di curva che separa la fase vapore da quella liquida nel diagramma di stato).

Per una soluzione contenete un **soluto non volatile**, la pressione di vapore di equilibrio non dipende più solo dalla temperatura, ma anche dalla concentrazione del soluto nella soluzione (la non volatilità del soluto assicura che la fase vapore contiene solo molecole di solvente).

Si trova che, per basse concentrazioni di soluto, la pressione di vapore di molte soluzioni ad una temperatura prefissata varia in modo approssimativamente lineare con la frazione molare del solvente:

$$P = P^0 \cdot x_{\text{solvente}}$$

Legge di Rault

Proprietà colligative

dove P è la pressione di vapore della soluzione, P^0 quella del solvente puro e x_{solvente} è la frazione molare del solvente nella soluzione. Questa relazione è nota come **legge di Raoult** e le soluzioni che la verificano sono dette **soluzioni ideali**.

Non tutte le soluzioni mostrano un comportamento ideale; inoltre, il comportamento ideale è **in genere verificato solo a basse concentrazioni**. Siccome la frazione molare del solvente è sempre un numero minore dell'unità, segue che la presenza di un soluto non volatile diminuisce la pressione di vapore del solvente ad ogni temperatura.

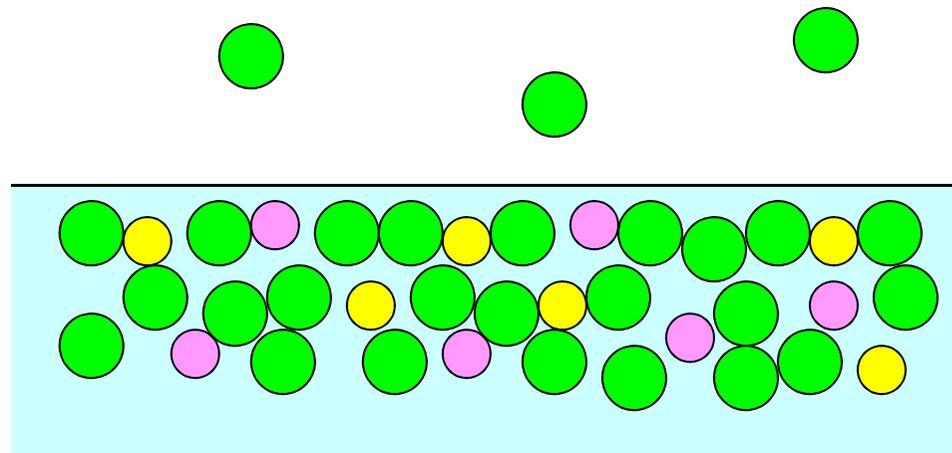
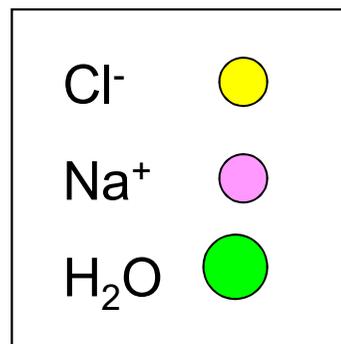
L'abbassamento della pressione di vapore di una soluzione è una tipica proprietà colligativa e, nel caso di comportamento ideale, può essere messo facilmente in relazione con la **frazione molare del soluto**:

$$P^0 - P = P^0 - P^0 \cdot x_{\text{solvente}} = P^0 (1 - x_{\text{solvente}})$$

$$\Delta P = P^0 x_{\text{soluto}}$$

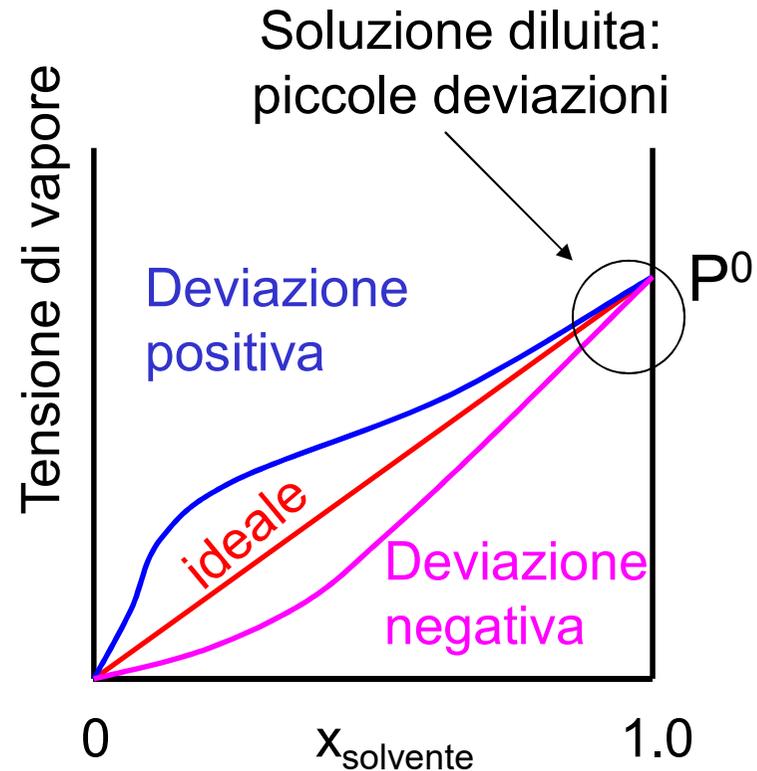
Proprietà colligative

L'interpretazione molecolare dell'abbassamento della pressione di vapore causato da un soluto non volatile è abbastanza semplice, almeno su un piano qualitativo: la presenza del soluto fa sì che la concentrazione di **molecole di solvente alla superficie della soluzione sia minore** di quella del solvente puro e ciò implica una diminuzione della velocità di evaporazione ad una data temperatura. Siccome l'equilibrio viene raggiunto quando la velocità di condensazione eguaglia quella di evaporazione, e siccome la velocità di condensazione è proporzionale alla pressione del vapore, segue che l'equilibrio si instaura ad una pressione di vapore inferiore a quella necessaria nel solvente puro.



Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

Una soluzione non ideale può deviare dalla legge di Raoult in modo positivo o negativo. Una deviazione in senso positivo indica che le interazioni tra molecole di soluto e molecole di solvente sono piuttosto deboli, e inferiori a quelle tra molecole di solvente e molecole di solvente. La presenza del soluto porta all'indebolimento delle interazioni tra le molecole del solvente e quindi ad una maggiore evaporazione. Una deviazione negativa indica forti interazioni tra molecole di soluto e solvente, maggiori rispetto a quelle solvente-solvente, e quindi porta ad una minore evaporazione.



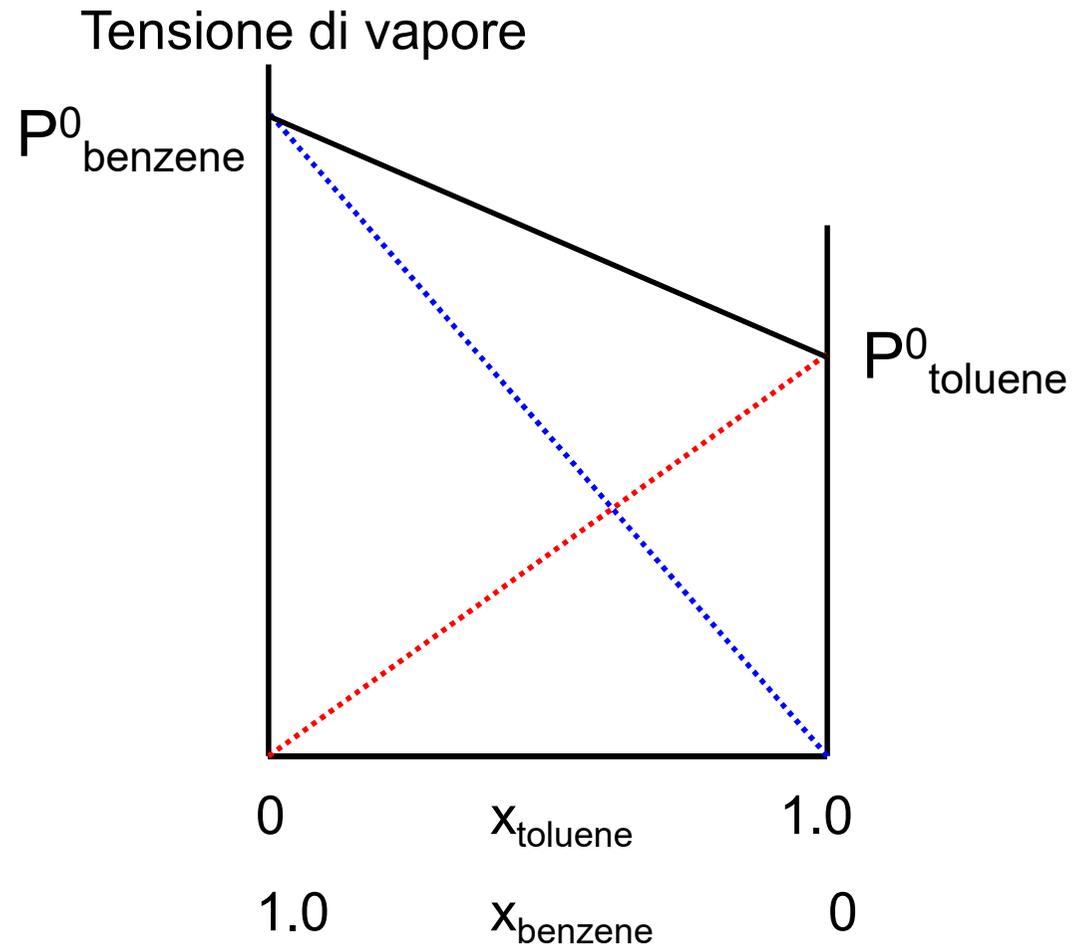
Soluzioni di due componenti volatili

Se si mescolano due liquidi volatili per formare una soluzione, e non vi è sviluppo di calore, la soluzione è ideale ed entrambi i componenti seguono la legge di Raoult nell'intero intervallo di concentrazioni.

$$P_1 = x_1 P_1^0 \text{ e } P_2 = x_2 P_2^0$$

La pressione di vapore della soluzione è semplicemente la somma delle pressioni parziali dei due componenti volatili (legge di Dalton).

$$P_T = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0$$



Soluzioni di due componenti volatili: esempio

Si consideri una miscela binaria di benzene (a 20°C $P_1^0 = 75$ mmHg) e toluene (a 20 °C $P_2^0 = 22$ mmHg). La frazione molare di benzene in fase liquida è $x_{1,\text{liq}} = 0.33$. Calcolare la tensione di vapore della soluzione e la composizione della fase vapore:

$$P_1 = x_{1,\text{liq}} P_1^0 = 0.33 \cdot 75 = 25 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = x_{2,\text{liq}} P_2^0 = (1 - x_{1,\text{liq}}) P_2^0 = (1 - 0.33) \cdot 22 = 15 \text{ mmHg}$$

$$P_T = P_1 + P_2 = 25 + 15 = 40 \text{ mmHg}$$

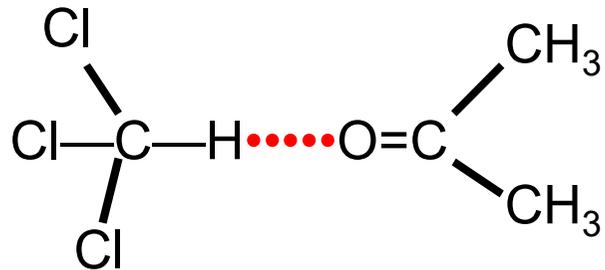
In fase vapore per la legge di Dalton $P_1 = x_{1,\text{vap}} P_T$

$$x_{1,\text{vap}} = P_1 / P_T = 25/40 = 0.63 \quad \text{e} \quad x_{2,\text{vap}} = P_2 / P_T = 15/40 = 0.37$$

Il vapore contiene benzene in misura doppia del liquido. Quando una soluzione ideale è in equilibrio con il suo vapore, il vapore è sempre più ricco del liquido nel componente più volatile presente in soluzione.

Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

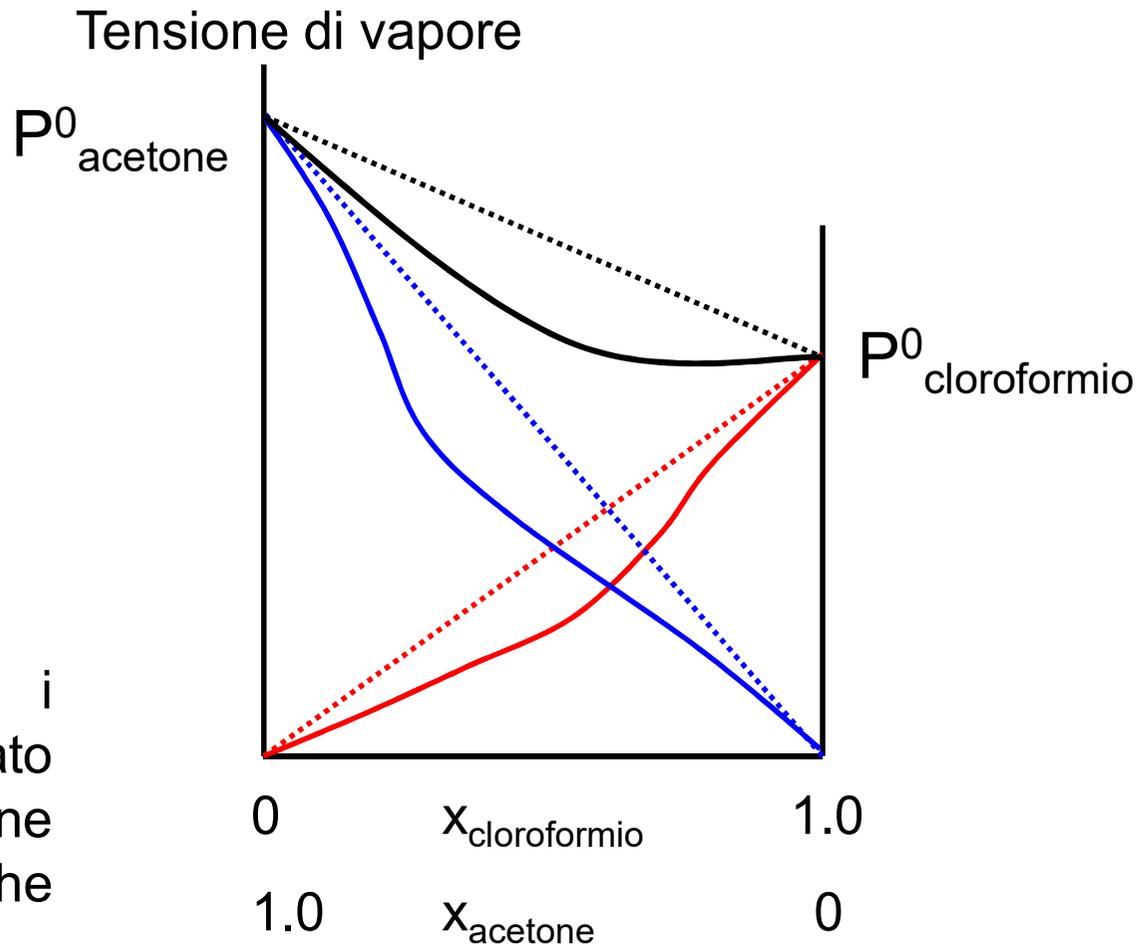
Legame ad idrogeno
non presente nei
composti puri



Sviluppo di calore, i componenti hanno trovato in soluzione una situazione energetica più bassa che nei componenti puri.

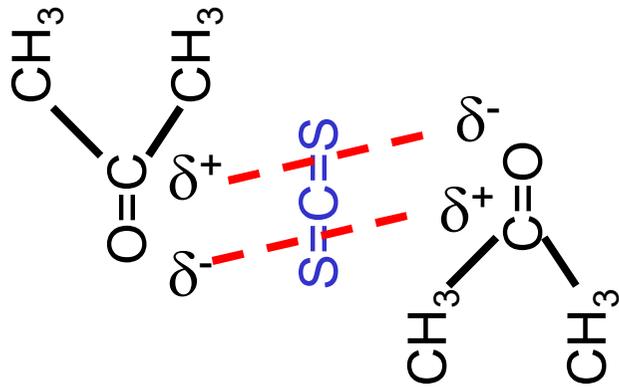
Componenti puri = interazioni dipolo-dipolo (acetone + polare ma molto più leggero)

La pressione di vapore è inferiore a quella prevista dalla legge di Raoult



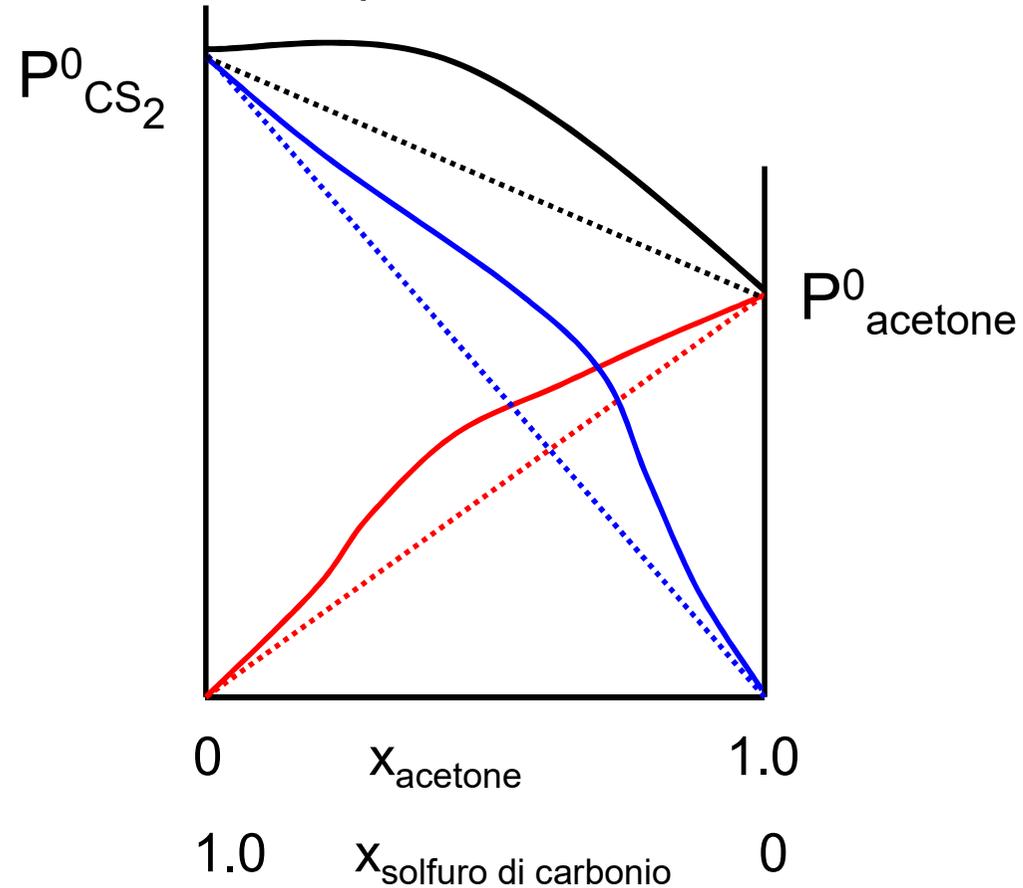
Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

Molecola lineare
apolare che blocca
interazioni dipolo-dipolo



Assorbimento di calore, i
componenti hanno in
soluzione una situazione
energetica maggiore che
nei componenti puri.

Tensione di vapore

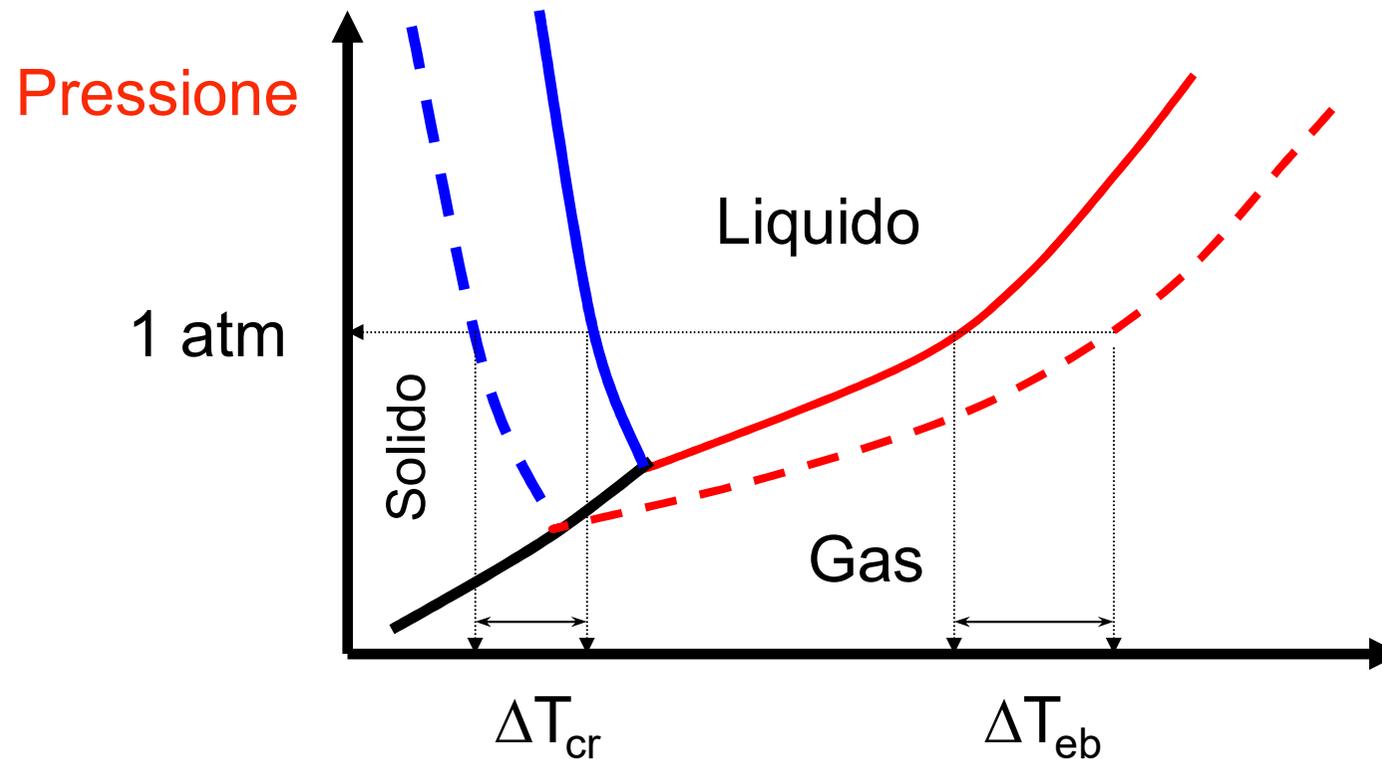


La pressione di vapore è superiore a quella prevista dalla legge di Raoult

Innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico

Si è visto che la presenza di un soluto non volatile provoca un abbassamento della pressione di vapore della soluzione (rispetto alla pressione di vapore del solvente puro) a tutte le temperature.

Questo fatto può essere messo in evidenza sul diagramma di stato del solvente puro con uno shift della curva di equilibrio liquido-vapore verso il basso.



Innalzamento ebullioscopico

Come conseguenza di tale shift, **l'intersezione della retta $P = 1 \text{ atm}$** con la nuova curva di equilibrio liquido-vapore avviene ad una **temperatura più elevata** della temperatura normale di ebollizione del solvente puro.

Quindi, l'abbassamento della pressione di vapore provoca anche un innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione, detto **innalzamento ebullioscopico**. L'innalzamento ebullioscopico è una proprietà colligativa ed è dato quantitativamente dalla relazione:

$$\Delta T = T_{\text{eb, soluzione}} - T_{\text{eb, solvente puro}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

dove m è la molalità del soluto e K_{eb} è una costante caratteristica del solvente detta costante ebullioscopica.

Abbassamento crioscopico

Un'altra conseguenza dell'abbassamento della pressione di vapore della soluzione è che l'intersezione della retta $P = 1 \text{ atm}$ con la curva di equilibrio solido-liquido avviene ad una temperatura **più bassa** di quella del solvente puro. Cioè: il solvente nella soluzione solidifica ad una temperatura inferiore a quella del solvente puro. La differenza fra i due punti normali di solidificazione è detta **abbassamento crioscopico** ed è data da:

$$\Delta T = T_{\text{sol, solvente puro}} - T_{\text{sol, soluzione}} = K_{\text{cr}} \cdot m$$

dove m è la molalità del soluto e K_{cr} è una costante caratteristica del solvente detta costante crioscopica.

Pressione osmotica

Se mettiamo a contatto due soluzioni di un **soluto a diversa concentrazione**, esse si mescolano e la concentrazione di soluto nella soluzione risultante è data da:

$$C = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Se le stesse due soluzioni vengono messe a contatto attraverso una membrana semipermeabile che si lasci attraversare soltanto dalle molecole di **solvente**, ma non da quelle di **soluto**, le due soluzioni tenderanno sempre a raggiungere il medesimo valore della concentrazione di soluto.

Tuttavia, siccome ora solo il solvente può passare da una all'altra, la tendenza al pareggiamento della concentrazione in entrambe le soluzioni si traduce in un flusso di solvente puro dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata. Tale fenomeno viene chiamato **osmosi**.

Pressione osmotica

Se una soluzione è contenuta in un tubo posto a contatto con del solvente puro tramite una membrana semipermeabile, si avrà un flusso di solvente puro nella soluzione per osmosi. Questo flusso di solvente puro causa un innalzamento del livello del liquido nel tubo.

L'interpretazione qualitativa del fenomeno a livello microscopico-molecolare può essere impostata come segue. La velocità con cui le molecole di solvente attraversano la membrana in un senso o nell'altro dipende in prima approssimazione dalla loro concentrazione in prossimità della membrana stessa.

All'inizio, siccome la concentrazione di molecole di solvente nel solvente puro è **maggiore** di quella nella soluzione, la velocità con cui le molecole di solvente passano dal solvente puro alla soluzione è maggiore della velocità del processo inverso. Con ciò si spiega l'aumento del livello di liquido nel tubo contenente la soluzione.

Pressione osmotica

Man mano che il livello del liquido nel tubo cresce, la pressione idrostatica sul lato della membrana verso la soluzione aumenta e la soluzione si diluisce.

L'aumento di pressione provoca un aumento della frequenza con cui le molecole della soluzione collidono contro la membrana; la diluizione aumenta la concentrazione **di solvente** nella soluzione.

Entrambi questi effetti tendono quindi a far aumentare la velocità con cui le molecole di solvente passano dalla soluzione al solvente puro.

Si raggiungerà così una situazione in cui la **velocità del passaggio dalla soluzione al solvente puro eguaglia quella del passaggio in senso inverso**: il livello di liquido nel tubo smette di crescere e si è raggiunto l'equilibrio.

La natura di questo stato di equilibrio (cui corrisponde un valore ben preciso di sovrappressione) è identica a quella già vista nel caso del sistema liquido vapore: si tratta cioè di un **equilibrio dinamico** determinato dall'uguaglianza delle velocità di due processi che sono uno l'inverso dell'altro.

Pressione osmotica

La sovrappressione che si osserva in condizioni di equilibrio viene detta **pressione osmotica**. Nel caso dell'esperimento in oggetto, la pressione osmotica è ricavabile sperimentalmente dalla misura del dislivello Δh creatosi in seguito al flusso di solvente puro nella soluzione:

$$\pi = d \cdot g \cdot \Delta h$$

d è la densità della soluzione all'equilibrio e può essere approssimata con la densità del solvente puro se la soluzione è diluita, g è l'accelerazione di gravità (9.8 m/s^2).

La pressione osmotica è legata alla concentrazione molare del soluto nella soluzione dalla relazione

$$\pi = CRT$$

Dove R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta e C è la concentrazione molare del soluto.

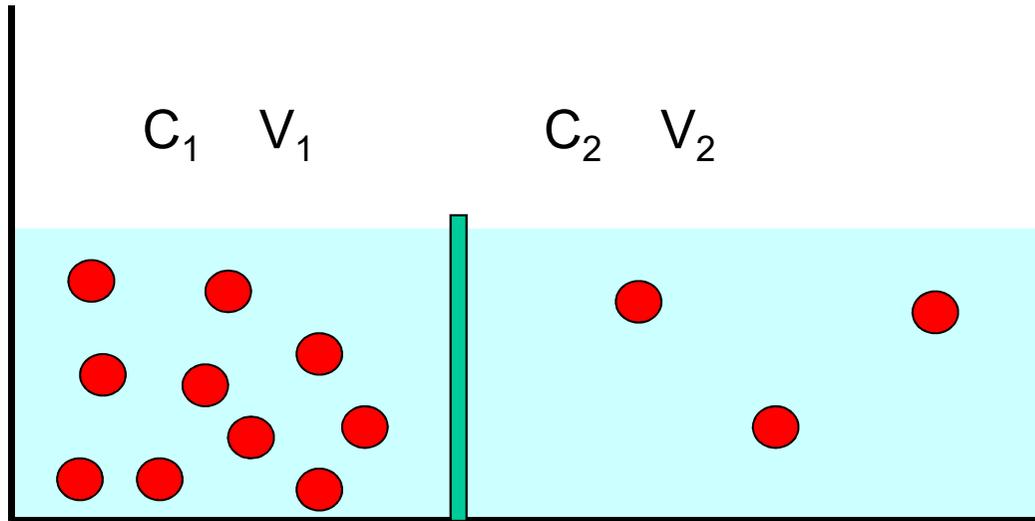
Pressione osmotica

L'osmosi ha un'importanza enorme a livello biologico, visto che è praticamente l'unico meccanismo con cui le sostanze possono attraversare le membrane cellulari. Non a caso, ad esempio, la cosiddetta “soluzione fisiologica” che si somministra per via endovenosa a pazienti disidratati non è acqua pura, ma una soluzione di NaCl **isotonica** col sangue. Se si iniettasse acqua pura, si avrebbe un flusso di acqua dal sangue nelle cellule con un loro conseguente ingrossamento ed eventuale esplosione!

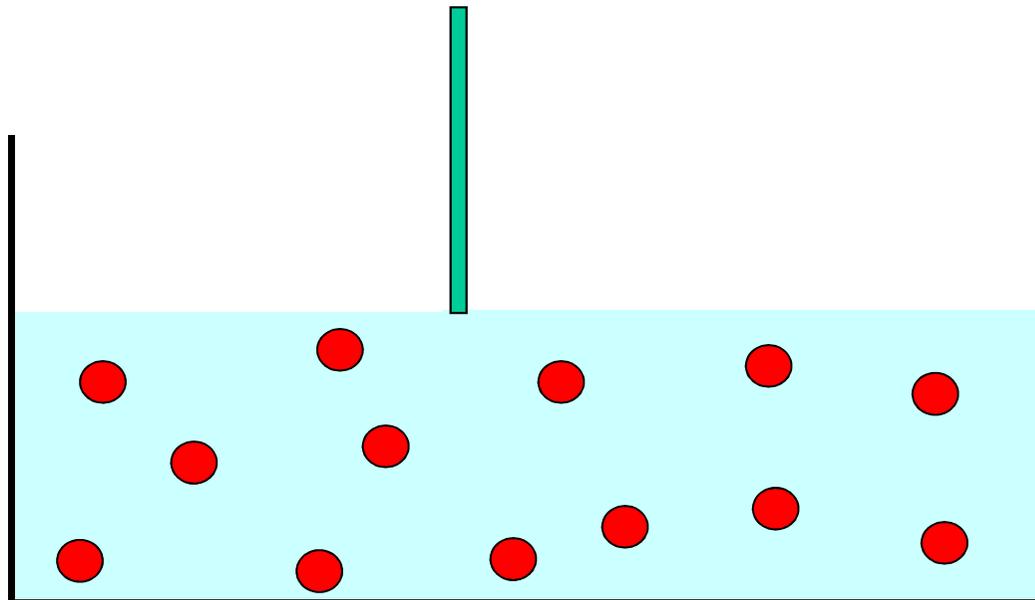
L'osmosi e le seppie in umido.

Quando si lessano delle seppie, è buona norma cucinarle in acqua non salata. Infatti, vivendo in mare, la concentrazione salina nelle cellule di questi animali è elevata. La cottura in acqua non salata provoca, per osmosi, un accumulo di acqua nelle cellule che porta alla loro esplosione. La conseguenza di ciò è che le seppie cucinate in questo modo risultano più morbide.

Pressione osmotica



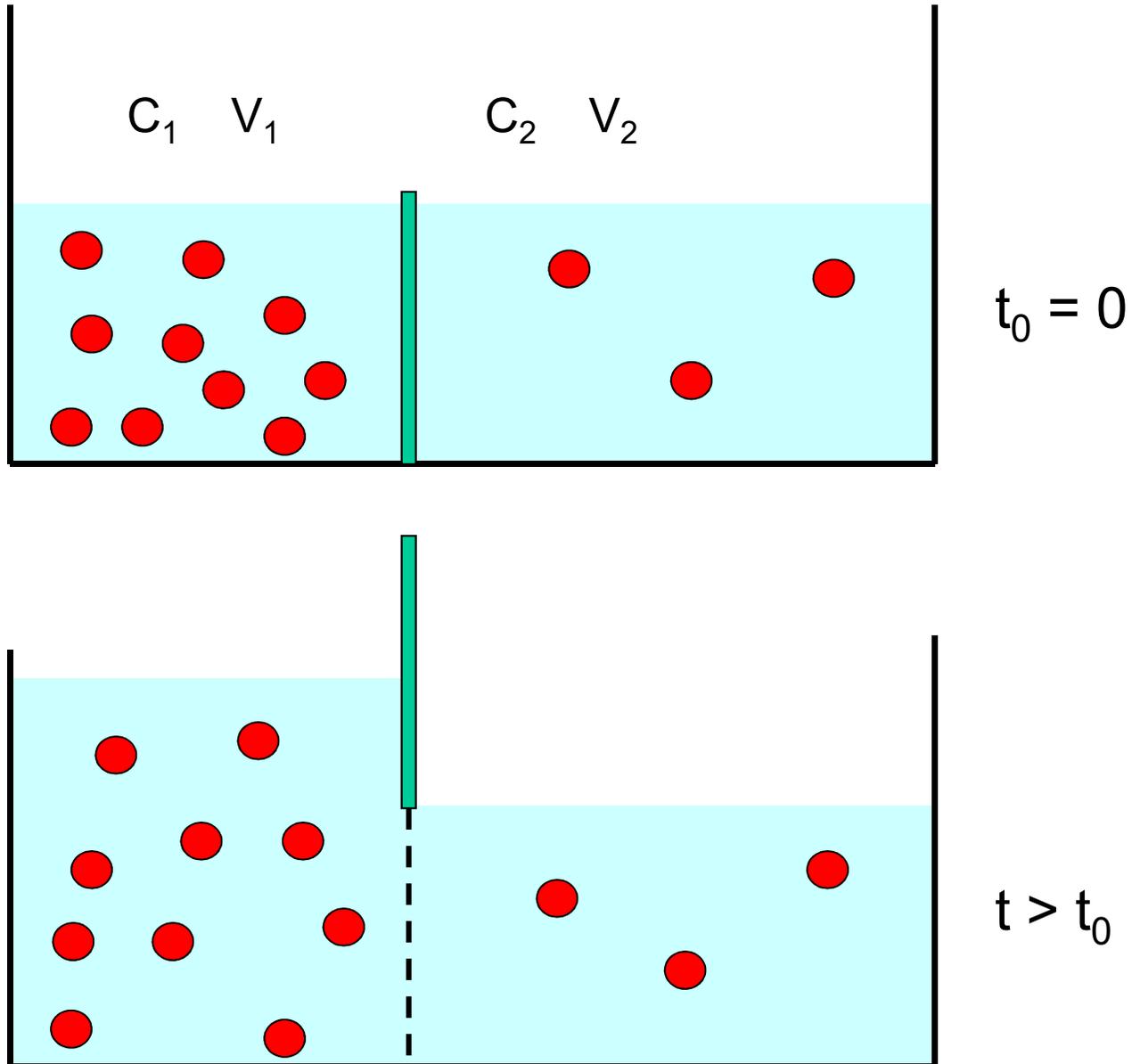
$t = 0$



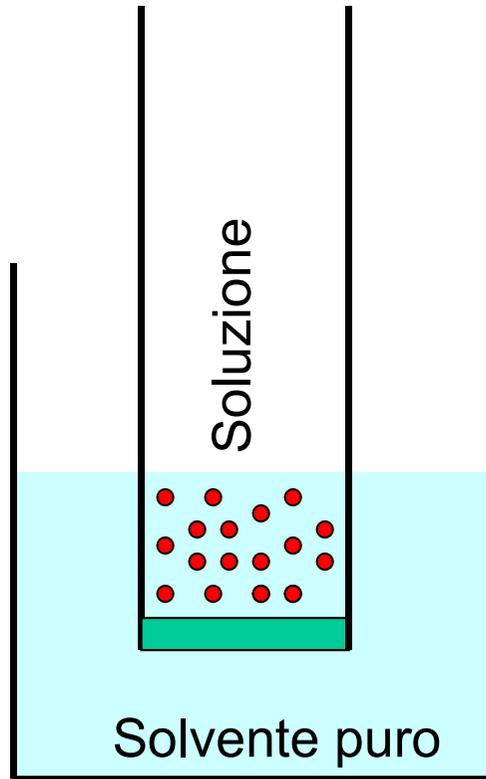
t

$$C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Pressione osmotica

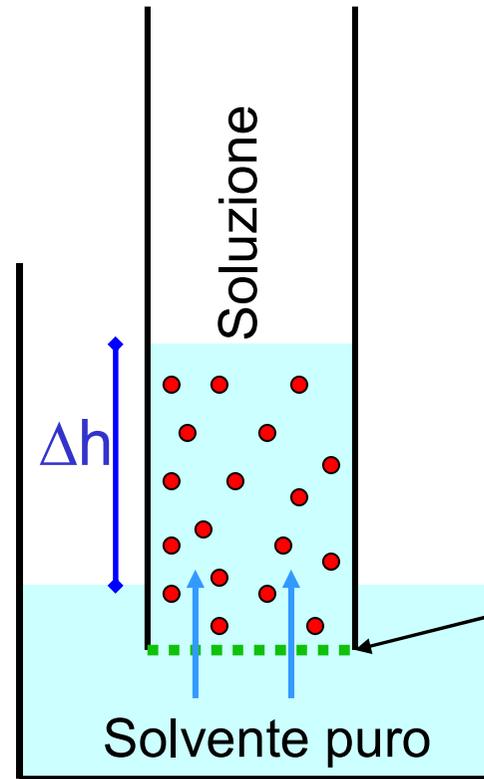


Pressione osmotica



$t = 0$

$$\pi = d \cdot g \cdot \Delta h$$



$t = \infty$

$$\pi = CRT$$

Proprietà colligative: effetto della dissociazione elettrolitica

Si è detto che le proprietà colligative (abbassamento della pressione di vapore, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico e pressione osmotica) dipendono dalla concentrazione **totale** di particelle di soluto in soluzione.

Questo significa che nel calcolo della concentrazione di soluto bisogna tenere conto del suo eventuale comportamento dissociativo.

Ad esempio, NaCl è un elettrolita forte e quindi una soluzione 1 molale di NaCl contiene in realtà una concentrazione 2 molale di particelle (ioni Na⁺ e Cl⁻) generate per dissociazione:

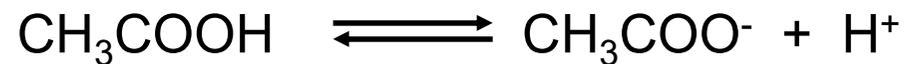


Spesso, ci si riferisce alla concentrazione totale di particelle che determina l'entità di una proprietà colligativa come alla **concentrazione colligativa**.

Proprietà colligative : effetto della dissociazione elettrolitica

Ovviamente, nel caso di un soluto non elettrolita (ad esempio lo zucchero), la concentrazione colligativa coincide con quella formale.

Se un soluto è un elettrolita debole, cioè non si dissocia completamente, la concentrazione colligativa si ottiene sommando la concentrazione del soluto indissociato a quella di tutte le particelle generate dalla dissociazione:



Proprietà colligative: effetto della dissociazione elettrolitica

Le proprietà colligative delle soluzioni sono spesso impiegate per la determinazione della massa molare di un composto. Dipendendo dalla concentrazione del soluto, è infatti semplice mettere in relazione il valore sperimentale di una proprietà colligativa con la massa molare del soluto.

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m = K_{eb} \cdot \frac{n}{G_{solvente}^{(\text{in Kg})}} = K_{eb} \cdot \frac{G_{soluto}}{M \cdot G_{solvente}^{(\text{in Kg})}}$$

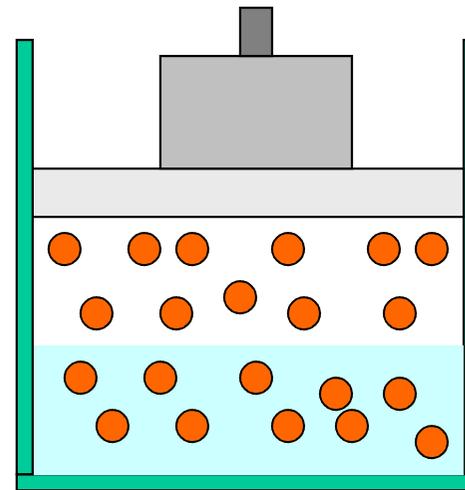
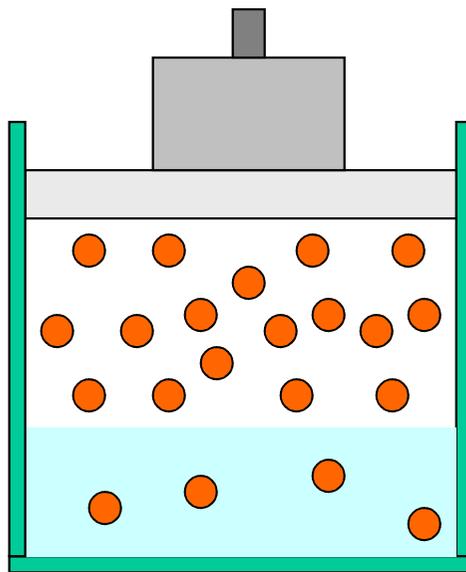
$$M = \frac{1}{\Delta T_{eb}} \cdot K_{eb} \cdot \frac{G_{soluto}}{G_{solvente}^{(\text{in Kg})}}$$

Legge di Henry

La legge di Henry stabilisce che la pressione parziale di un soluto gassoso è proporzionale alla frazione molare di quel soluto gassoso:

$$P_{\text{soluto}} = K_H \cdot X_{\text{soluto}}$$

La costante di Henry K_H dipende dal soluto, dal solvente e dalla temperatura. La quantità di gas che può passare in soluzione aumenta all'aumentare della pressione.



Aumento di
pressione