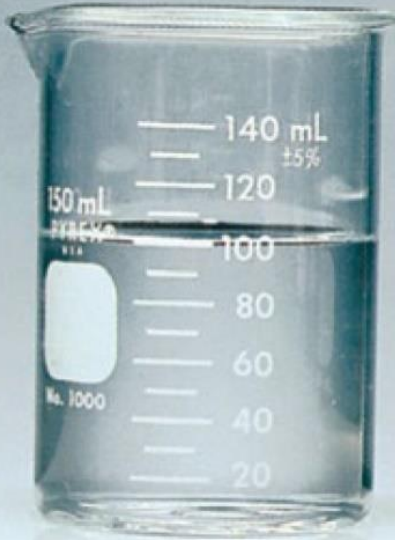


Soluzione

Unica fase:



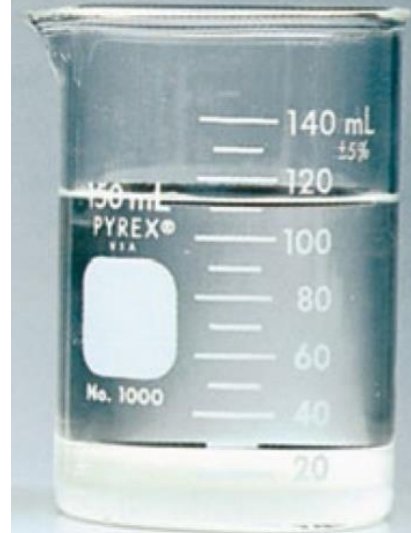
SOLUZIONE

Una soluzione è una **miscela omogenea** di almeno due componenti (sostanze diverse) che si mescolano formando un'unica fase.

La componente in quantità maggiore viene detta **solvente**. Le componenti in quantità minore (anche una sola) vengono dette **soluti**.

Le componenti di una soluzione possono essere separate per mezzo di processi fisici (evaporazione, distillazione, cristallizzazione).

Separazione di fasi:



SOLUZIONE

Le soluzioni possono essere:

- gassose: miscele di due o più gas sono SEMPRE omogenee, sono sempre soluzioni
- liquide: formate da solvente liquido e soluto che può essere (1) solido (*ad esempio: acqua di mare*), (2) liquido (*vino*) oppure (3) gassoso (*acqua gassata*)
- solide: generalmente chiamate leghe (*ad esempio: ottone, bronzo, acciaio*)

Dissoluzione

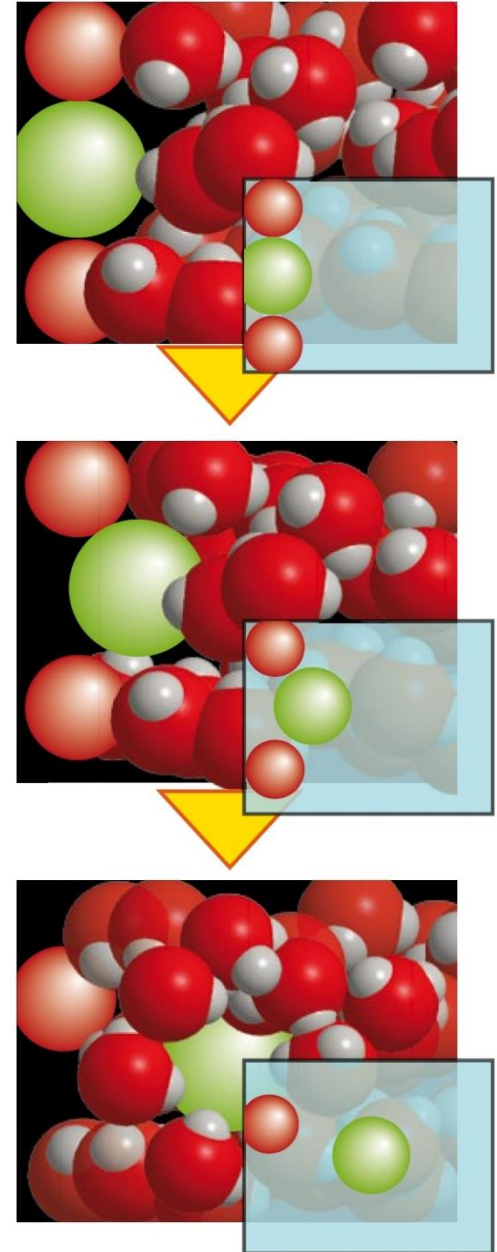
Il processo in cui una sostanza si mescola con un'altra formando una soluzione è detto **dissoluzione**.

Cosa succede dal punto di vista microscopico? Una parte delle interazioni solvente-solvente lasciano il posto a interazioni soluto-solvente.

Ad esempio: nel caso di un sale disciolto in acqua, una parte delle interazioni tra molecole di acqua (legami a idrogeno) e tra ioni del sale (legame ionico) vengono sostituite con interazioni tra le molecole di acqua e gli ioni del sale (interazioni ione-dipolo).

Si definisce «**soluzione ideale**» una soluzione in cui la forza delle interazioni solvente-soluto è pari alla forza delle interazioni solvente-solvente e soluto-soluto.

In questo caso, non si ha né assorbimento, né cessione di calore: **la variazione di entalpia di dissoluzione ΔH_{mesc} è nulla.**

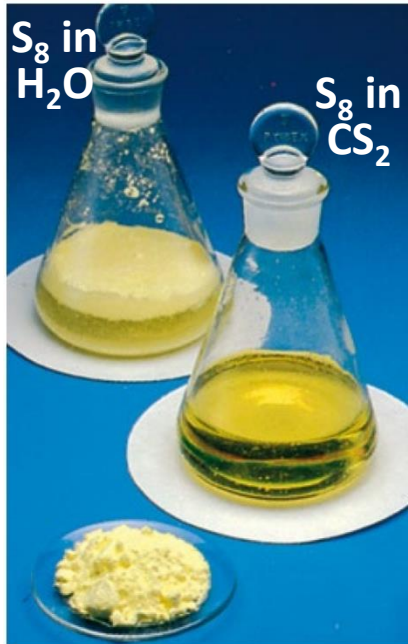


Per **una soluzione reale**, il valore dell'entalpia di mescolamento dipende dalle interazioni coinvolte.

Ad esempio, per un soluto solido in un liquido, la dissoluzione può essere:

- Esotermica (libera calore): $\Delta H_{\text{dis}} < 0$
- Endotermica (assorbe calore): $\Delta H_{\text{dis}} > 0$

*Esempio. 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.*



Per valutare se un composto può sciogliersi in un solvente, è necessario considerare tutti i contributi termodinamici, sia entalpici, che entropici.

Per composti non ionici, comunque, si può dire che quando soluto e solvente hanno caratteristiche simili, ad esempio entrambi polari o entrambi apolari, sono più solubili rispetto a quando hanno caratteristiche diverse. **«Il simile scioglie il simile.»**

Ad esempio: il pentano (C_5H_{12}) è solubile in esano (C_6H_{14}), ma non in acqua.

Concentrazione

A seconda della quantità di soluto contenuto nel solvente, la soluzione si dice più concentrata (più soluto) o più diluita (meno soluto). La **concentrazione** è la quantità di soluto che viene sciolta in una quantità unitaria di solvente.

A seconda dell'utilizzo che si fa di questa informazione, ci sono diversi modi di definire la concentrazione e diverse unità di misura. Tra queste possiamo distinguere unità di tipo fisico che considerano grandezze prettamente fisiche come massa o volume, e unità di tipo chimico che considerano la quantità chimica di sostanza (il numero di moli).

- %massa: $^0/0 m/m = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluzione}}} \cdot 100$

- %volume: $^0/0 V/V = \frac{V_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}} \cdot 100$

- %massa/volume: $^0/0 m/V = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}} \cdot 100$

- ppm (parti per milione): $ppm = \frac{m_{\text{soluto}}(mg)}{V_{\text{soluzione}}(L)}$



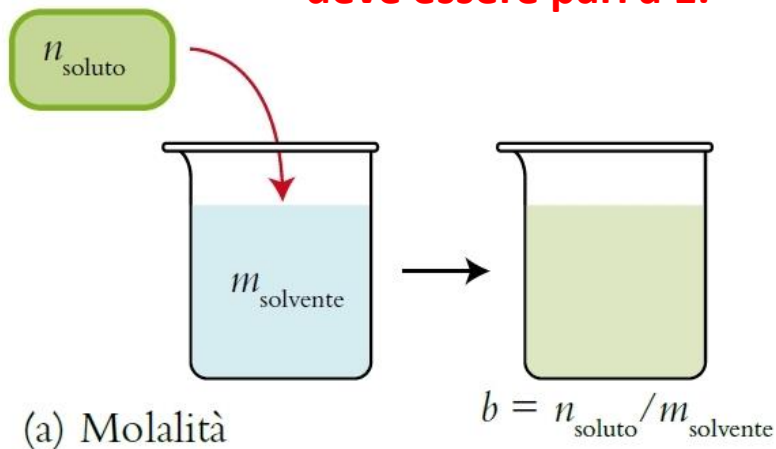
Unità
fisiche

- **Frazione molare:** $\chi_i = \frac{n_i}{n_{totali}} = \frac{n_i}{\sum_j^N n_j}$

La somma delle frazioni molari di tutte le componenti presenti in una soluzione deve essere pari a 1.

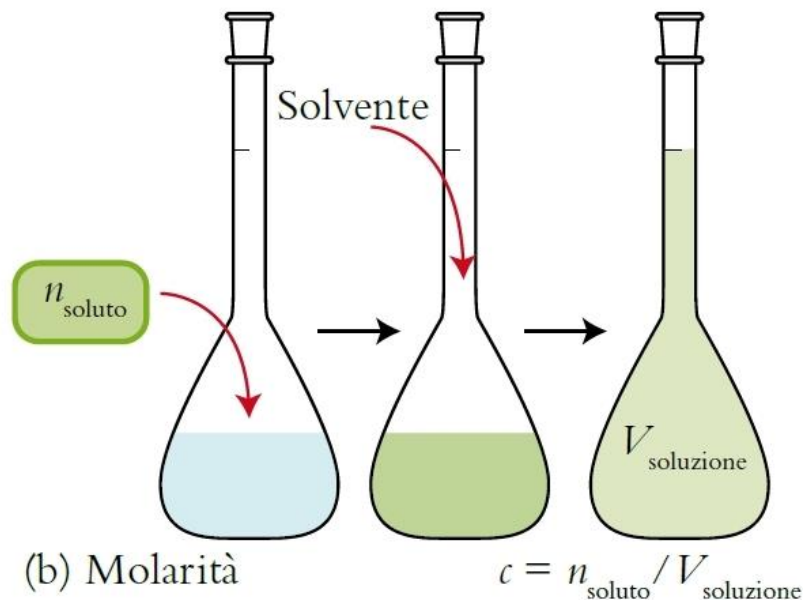
- **MOLALITA':** $m = \frac{n_{soluto}}{m_{solvente}(Kg)}$

unità di misura: **mol/Kg**



- **MOLARITA':** $M = \frac{n_{soluto}}{V_{soluzione}}$

unità di misura: **mol/L**



ATTENZIONE!!

Le masse sono additive: la massa della soluzione è pari alla massa del solvente più quella del soluto. **I volumi NO!!!**

Diluizione

Per diluizione di una soluzione si intende l'aggiunta di solvente, in modo da ottenere una soluzione con una concentrazione minore.

E' possibile calcolare la concentrazione della nuova soluzione (soluzione diluita), tenendo conto che nella diluizione **lo stesso numero di moli di soluto sono presenti all'inizio e alla fine del processo**, in quanto il soluto non viene aggiunto assieme al solvente.

In base alla definizione di molarità, il numero di moli può essere calcolato come prodotto tra la molarità della soluzione e il suo volume:

$$n_{dil} = n_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil} = M_{conc} \cdot V_{conc}$$

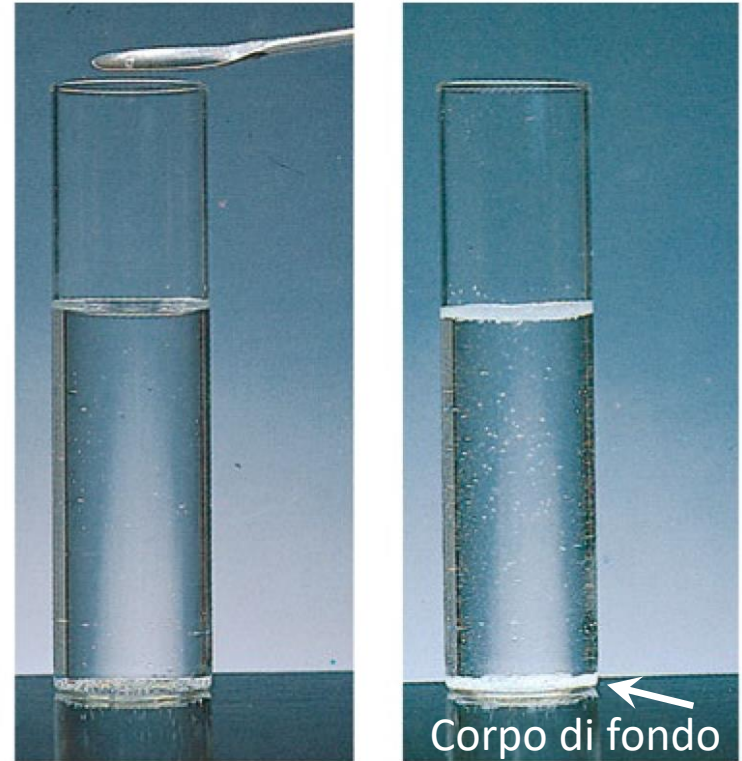
Esempio: 50.0 cm³ di una soluzione di KCl hanno una concentrazione di 1.59 mol/L. Alla soluzione viene aggiunta acqua fino ad un volume di 1 L. Calcolare la nuova concentrazione.

Soluzione satura

Una **soluzione satura** è una soluzione in cui è stata dissolta la quantità massima di soluto possibile. Per soluzioni di sistemi **liquido-solido**, una soluzione può essere definita satura quando è presente un **corpo di fondo**, cioè una quantità di soluto indisciolta sul fondo del contenitore, o qualche volta in sospensione nel liquido.

In una soluzione satura esiste un **equilibrio dinamico** tra la particelle del corpo di fondo che tendono a sciogliersi nella soluzione e le particelle di soluto che tendono a precipitare dalla soluzione. Nella soluzione satura, la velocità tra questi due processi è pari (equilibrio).

La concentrazione di soluto presente nella soluzione satura è detta **solubilità** del soluto. La solubilità varia con la temperatura, con il tipo di solvente, il tipo di soluto e, per i gas, anche con la pressione. La solubilità ha unità di misura di concentrazione.

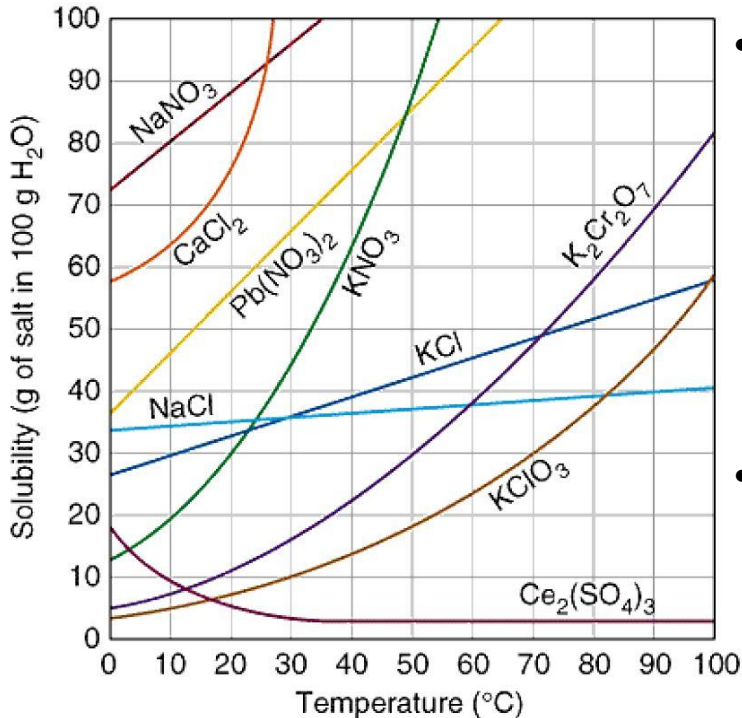


SOLUZIONE
INSATURA

SOLUZIONE
SATURA

Solubilità e temperatura

Come varia la solubilità con la temperatura per la soluzione di un solido in un liquido?



- La maggior parte delle sostanze mostra un aumento di solubilità con la temperatura. In questo caso il processo avviene con assorbimento di calore (processo endotermico, $\Delta H_{\text{dis}} > 0$). L'aumento di temperatura favorisce il processo di dissoluzione.
- Al contrario, se la dissoluzione avviene con sviluppo di calore (processo esotermico, $\Delta H_{\text{dis}} < 0$), la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura.

Ad esempio: NaOH si dissolve in acqua liberando una gran quantità di calore (processo esotermico). Invece, NH₄NO₃ si dissolve assorbendo calore (processo endotermico) ed è utilizzato nei sacchetti di «ghiaccio istantaneo».

Per una soluzione di un gas in un liquido, la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura: la dissoluzione di un gas in un liquido è un processo esotermico.

Solubilità e pressione: legge di Henry

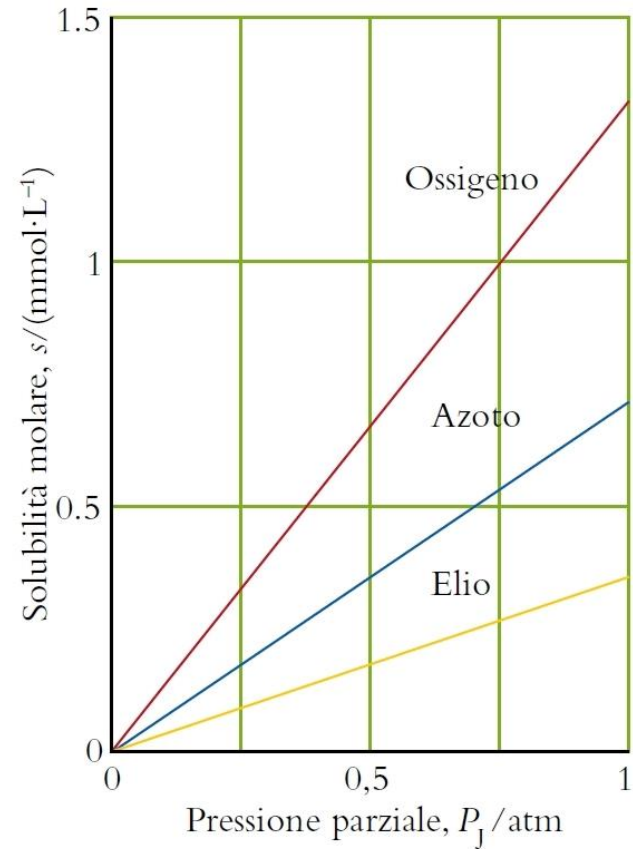
Per la soluzione di un gas in un liquido, la solubilità varia anche al variare della pressione parziale del gas sulla soluzione.

Per soluzioni diluite, vale la **legge di Henry**, secondo cui la solubilità di un gas aumenta all'aumentare della pressione parziale del gas sul

liquido:

$$c = k \cdot P_{gas}$$

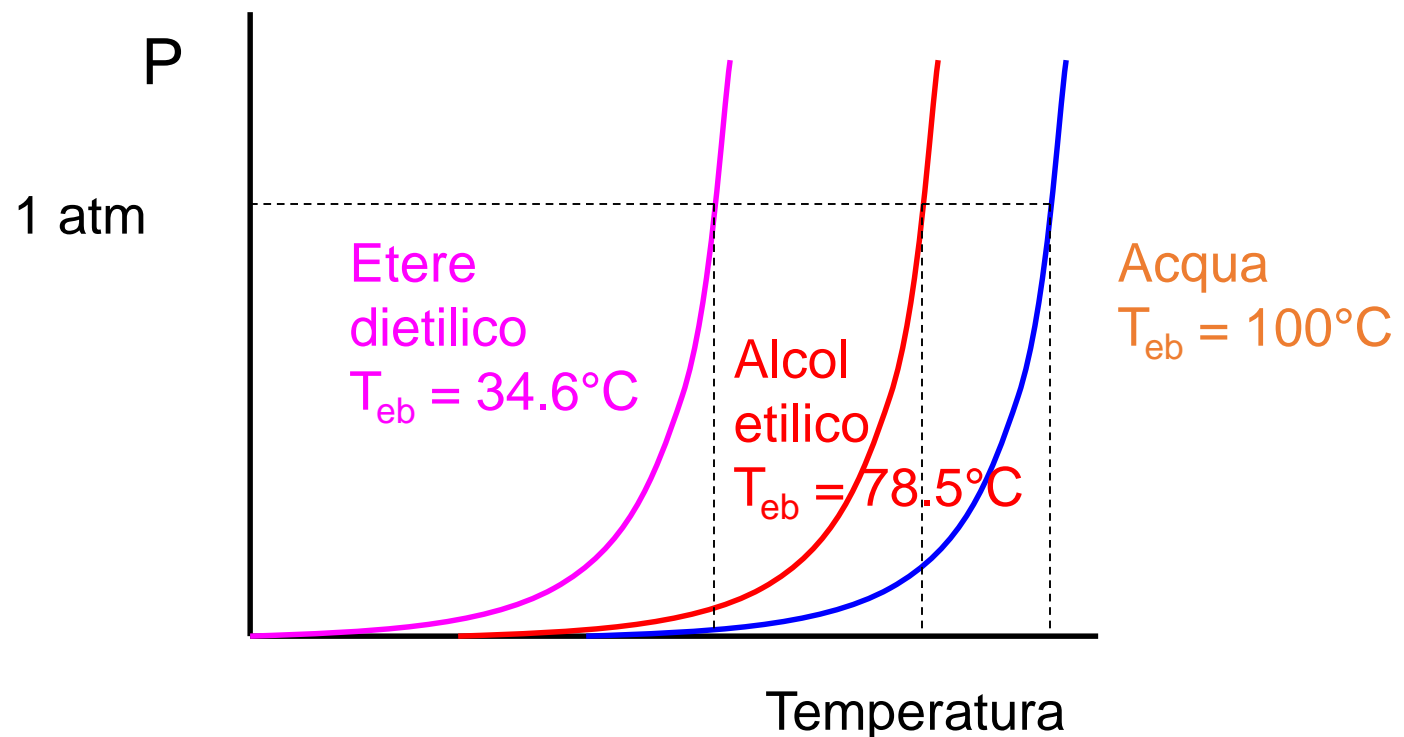
dove c è la concentrazione del gas nel liquido, P_{gas} è la pressione parziale esercitata dal gas sul liquido, e k è una costante che dipende dal gas e dal liquido.



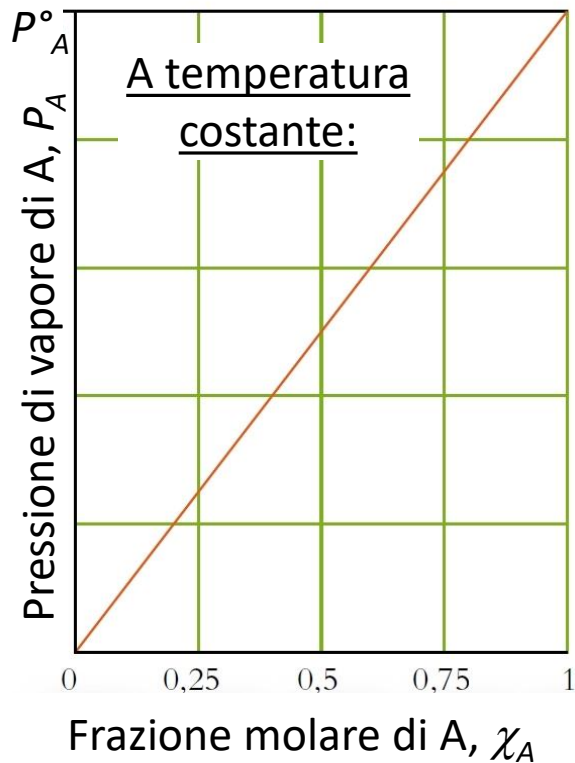
Un esempio di questa legge viene dall'apertura di una bottiglia di acqua gassata: la bottiglia chiusa è 'sotto pressione', ovvero ha al proprio interno una pressione parziale di CO_2 più elevata. Quando la bottiglia viene aperta, la pressione parziale del gas diminuisce e la solubilità diminuisce: compaiono le bolle di gas!

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.



Tensione di vapore della soluzione



Per una soluzione ideale, la **legge di Raoult** (da François Marie Raoult, 1830-1901) mette in relazione la pressione di vapore di un componente (A) della soluzione con la pressione di vapore dello stesso componente come liquido puro:

$$P_A = \chi_A \cdot P_A^0$$

dove P_A è la pressione di vapore del componente A nella soluzione, χ_A è la frazione molare del componente A e P_A^0 è la pressione di vapore del componente A come liquido puro.

La legge di Raoult **vale per le soluzioni ideali**, cioè quelle in cui le molecole dei due componenti interagiscono tra loro come molecole della stessa specie, ovvero quando le interazioni A-A, B-B e A-B sono formalmente tutte uguali.

Per soluzioni **solido-liquido**, le soluzioni diluite (con bassa concentrazione di soluto) generalmente hanno comportamento ideale, mentre soluzioni concentrate deviano dall'idealità.

Soluzioni liquido-liquido

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

$$P_A = \chi_A \cdot P_A^0 \quad \text{e} \quad P_B = \chi_B \cdot P_B^0$$

dove P_A e P_B sono le pressioni di vapore di ciascun componente nella soluzione, χ_A e χ_B sono le frazioni molari, P_A^0 e P_B^0 sono le pressioni di vapore dei componenti puri.

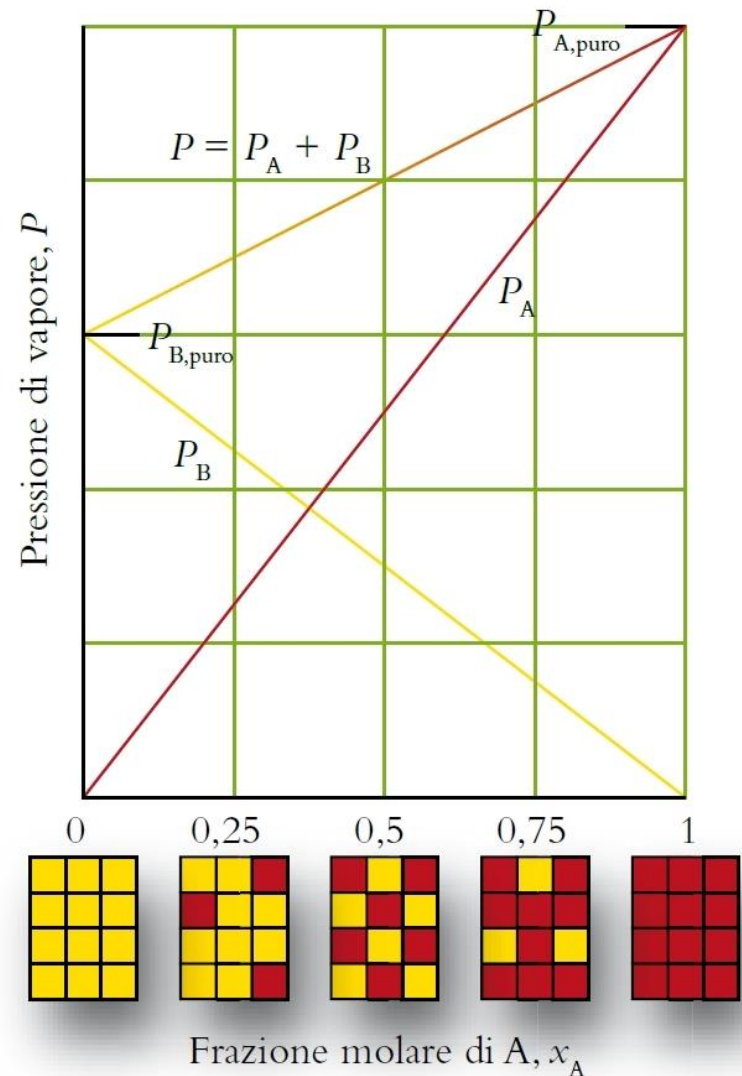
La pressione di vapore totale della soluzione è data dalla somma delle pressioni di vapore dei componenti:

$$P_{tot} = P_A + P_B = \chi_A \cdot P_A^0 + \chi_B \cdot P_B^0$$

ovvero:

$$P_{tot} = \chi_A \cdot P_A^0 + (1 - \chi_A) \cdot P_B^0$$

A temperatura costante:

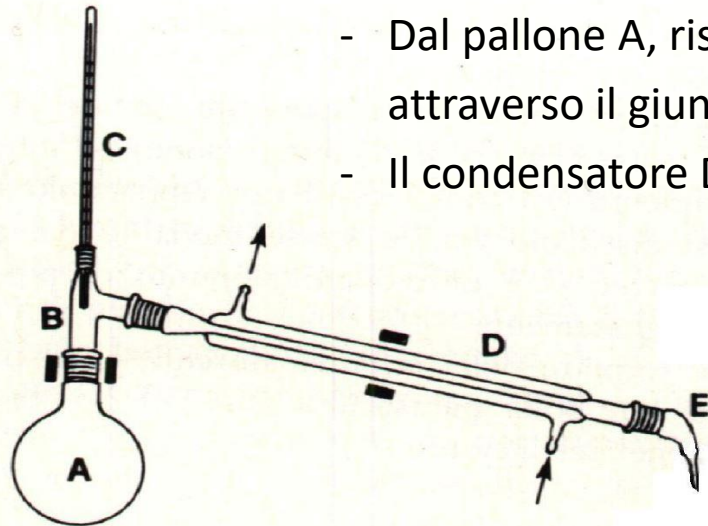


Distillazione

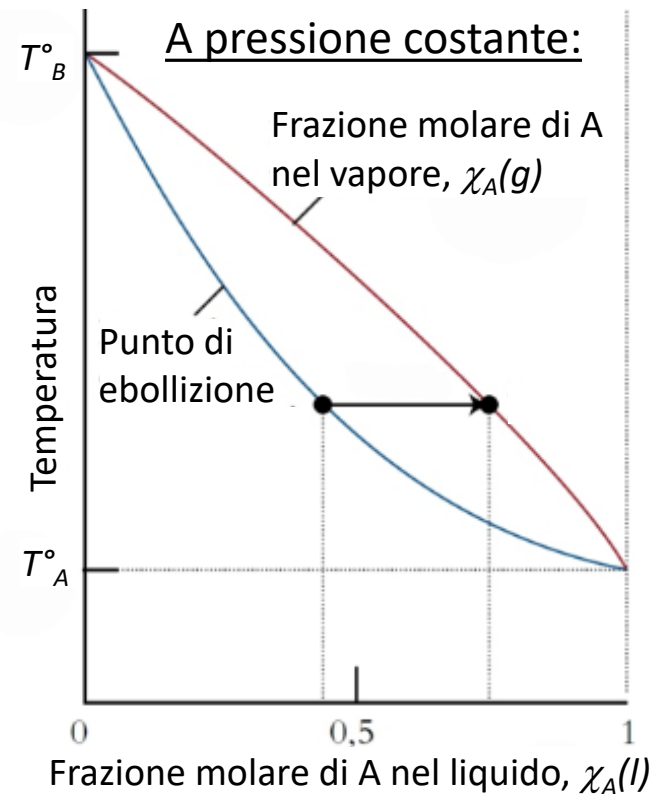
In base a quanto detto, **il vapore è più ricco nel componente più volatile**, ovvero il componente che ha tensione di vapore maggiore come liquido puro (P°) e temperatura di ebollizione minore (T°).

Questa proprietà è sfruttata nel processo di **distillazione**, un metodo di separazione fisica delle due componenti della soluzione.

In questo processo, la miscela di più liquidi viene portata all'ebollizione a pressione costante:



- Dal pallone A, riscaldato, il vapore ricco del componente volatile sale attraverso il giunto B;
- Il condensatore D è raffreddato ad acqua e quando il vapore lo attraversa, viene condensato e scende lungo D ed E;
- La soluzione che si ottiene da E è ricca nel componente più volatile che è presente in maggiore quantità nel vapore.



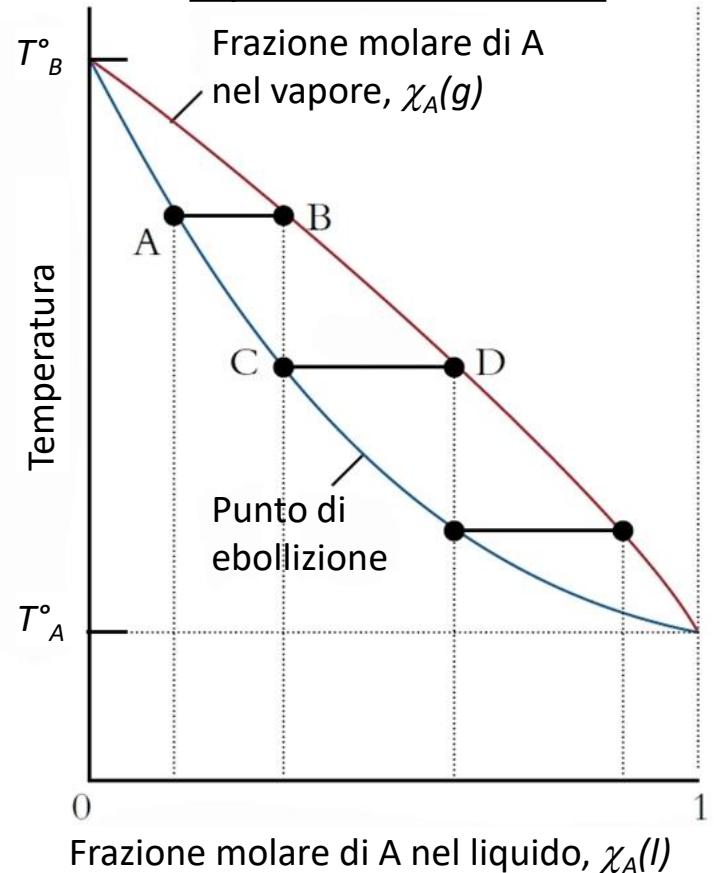
La **distillazione frazionata** è un processo più efficace e può essere considerata una successione di distillazioni semplici.



Il vapore sale attraverso la colonna di frazionamento (F), dove avviene la separazione in fasi successive.

Al termine della distillazione frazionata, il componente bassobollente (con temperatura di ebollizione più bassa, ovvero più volatile) viene raccolto attraverso il giunto E, mentre il componente altobollente (con temperatura di ebollizione più alta, ovvero meno volatile) rimane nel pallone A.

A pressione costante:



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.

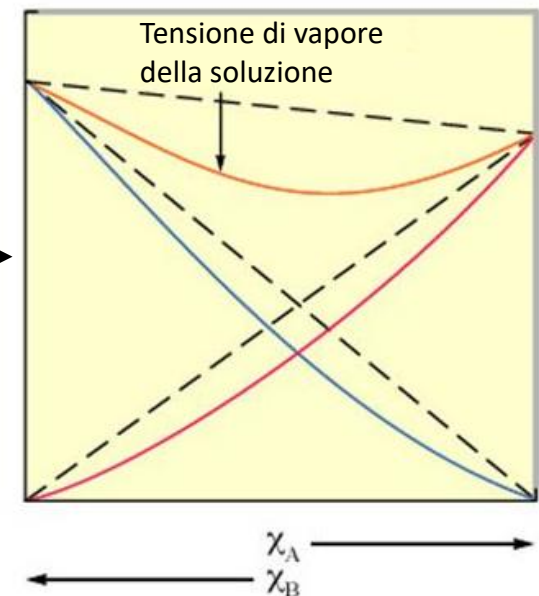
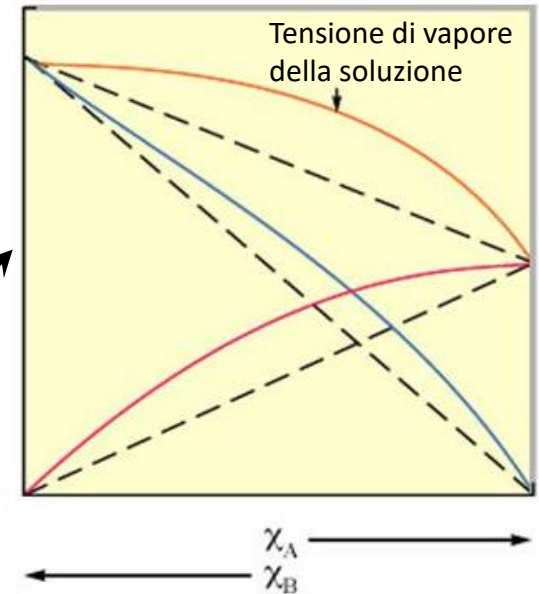
Soluzioni non ideali

Per soluzioni non ideali, le interazioni soluto-solvente non sono uguali a quelle presenti nelle componenti pure (soluto-soluto e solvente-solvente), ma possono essere:

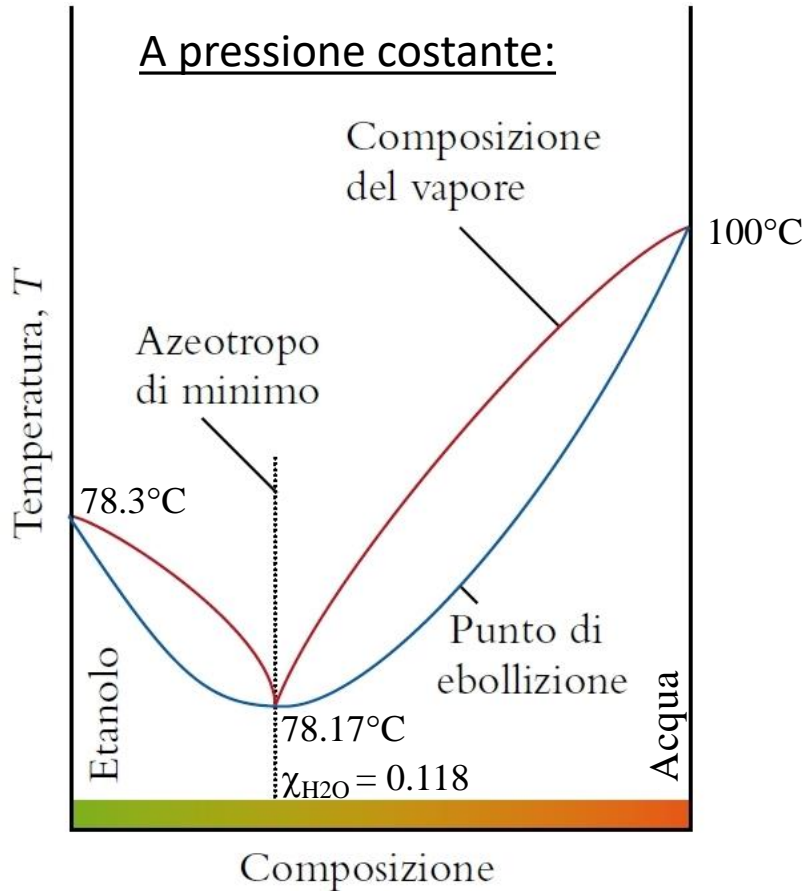
- (1) più deboli: in questo caso le molecole hanno una maggior tendenza a passare allo stato gassoso e determinano una **deviazione positiva dall'idealità** per la curva della tensione di vapore; la temperatura di ebollizione della miscela è più bassa rispetto a quella prevista.
- (2) più forti: in questo caso le molecole hanno una minor tendenza a passare allo stato gassoso e determinano una **deviazione negativa dall'idealità** per la curva della tensione di vapore; la temperatura di ebollizione della miscela è più alta rispetto a quella prevista.

Esempi: (1) etanolo-benzene; (2) acetone-cloroformio.

A temperatura costante:



Azeotropi



Quando la deviazione, positiva o negativa, è sufficientemente pronunciata, si forma un **azeotropo**, ovvero una miscela che bolle senza variazione di composizione. Infatti, a queste specifiche concentrazioni dei componenti, **la fase vapore e la fase liquida hanno la stessa composizione.**

Una miscela azeotropica non può essere separata attraverso distillazione, nè semplice nè frazionata.

Nell'esempio: Acqua ed etanolo mostrano una deviazione positiva dall'idealità e formano un azeotropo che bolle a 78.17°C.

Nella distillazione di miscele acqua/etanolo, se la miscela di partenza ha composizione a destra dell'azeotropo ($\chi_{H_2O} > 0.118$), si ottiene acqua pura nel pallone e l'azeotropo nel distillato. Partendo da una soluzione a sinistra dell'azeotropo ($\chi_{H_2O} < 0.118$), si ottiene etanolo nel pallone e l'azeotropo nel distillato.

Proprietà colligative

Nel caso in una soluzione con **solvente liquido** sia presente un **soluto non volatile**, solido o liquido, esistono alcune proprietà fisiche della soluzione che **dipendono dal numero di particelle di soluto e dalla natura del solvente, ma non dipendono dalla natura del soluto**. Queste sono le proprietà colligative.

Tra le proprietà colligative:

- Abbassamento della pressione di vapore
- Innalzamento ebullioscopico (= del punto di ebollizione)
- Abbassamento crioscopico (= del punto di congelamento)
- Pressione osmotica

Abbassamento della tensione di vapore

In base alla legge di Raoult, la tensione di vapore del solvente sulla soluzione è:

$P_A = \chi_A \cdot P_A^0$. Nel caso di una soluzione il cui **soluto non è volatile**, la tensione di vapore è pari alla tensione di vapore del solvente ($P_{soluzione} = P_A$).

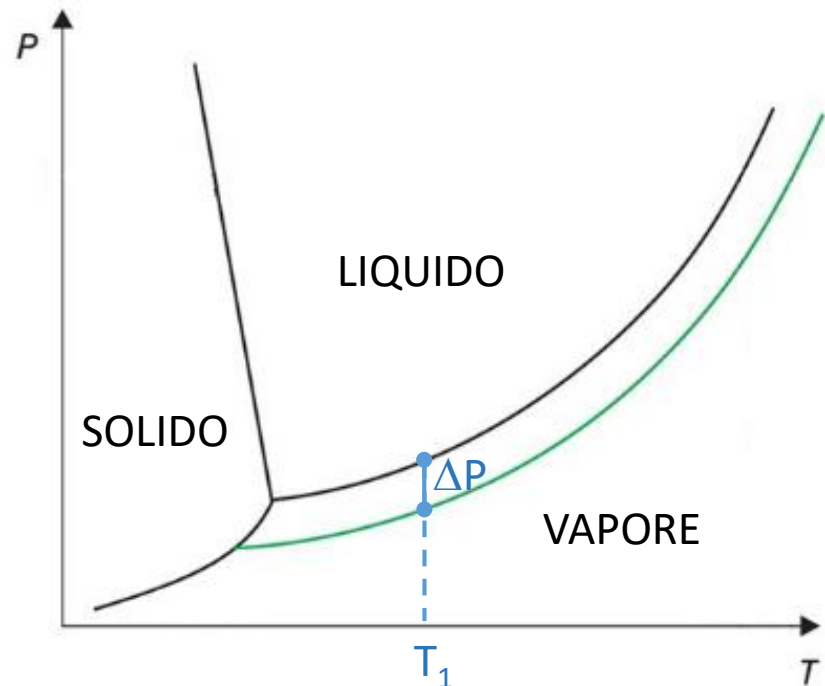
Poichè la frazione molare è sempre un numero minore di 1, la tensione di vapore della soluzione si abbassa rispetto alla tensione di vapore del solvente puro:

$$\Delta P = P_A^0 - P_A = P_A^0(1 - \chi_A) \rightarrow \text{Frazione molare del soluto B, per una soluzione a due componenti}$$

$$\Rightarrow \Delta P = P_A^0 \cdot \chi_B$$

L'abbassamento della tensione di vapore dipende dalla natura del solvente (P_A^0) e dalla concentrazione del soluto (χ_B).

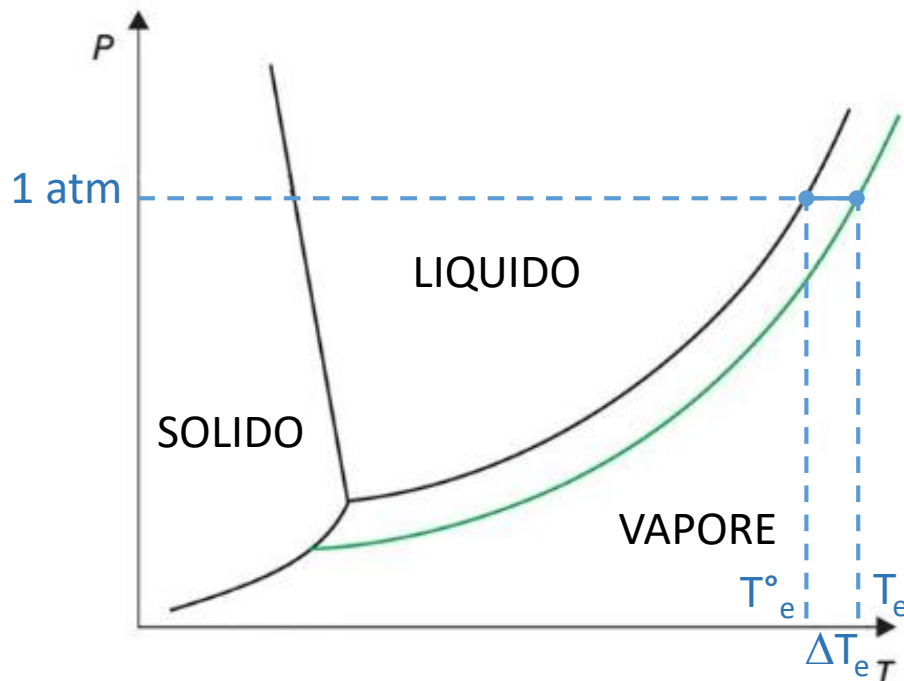
Nel diagramma di stato, la presenza di un soluto induce l'abbassamento della curva della tensione di vapore (**curva verde**) rispetto a quella del liquido puro (curva nera).



Innalzamento ebullioscopico

L'ebollizione della soluzione alla temperatura alla quale la pressione di vapore del liquido è pari alla pressione esterna sul liquido. Nel caso in cui nel solvente sia presente un soluto, la pressione di vapore è più bassa e raggiunge il valore della pressione esterna ad una temperatura maggiore (**innalzamento del punto di ebollizione o innalzamento ebullioscopico**).

La variazione di temperatura dipende dalla **costante ebullioscopica**, K_e , tipica del solvente ed espressa in $^{\circ}\text{C kg/mol}$, e dalla **concentrazione molale** del soluto. **Per soluti non-elettroliti:**



$$\Delta T_e = K_e \cdot m_{\text{soluto}}$$

Nel diagramma di stato, questa proprietà colligativa può essere osservata considerando la temperatura di ebollizione del solvente puro (curva nera) e quella della soluzione (curva verde) ad una specifica pressione.

La temperatura di ebollizione della soluzione è: $T_e = T_e^0 + \Delta T_e$

Abbassamento crioscopico

La presenza di un soluto non volatile provoca anche una variazione nella curva di fusione della soluzione, rispetto a quella del solvente puro: la temperatura di congelamento si abbassa (abbassamento crioscopico).

Anche in questo caso, l'abbassamento del punto di congelamento dipende solo dalla natura del solvente e dalla **molalità del soluto**:

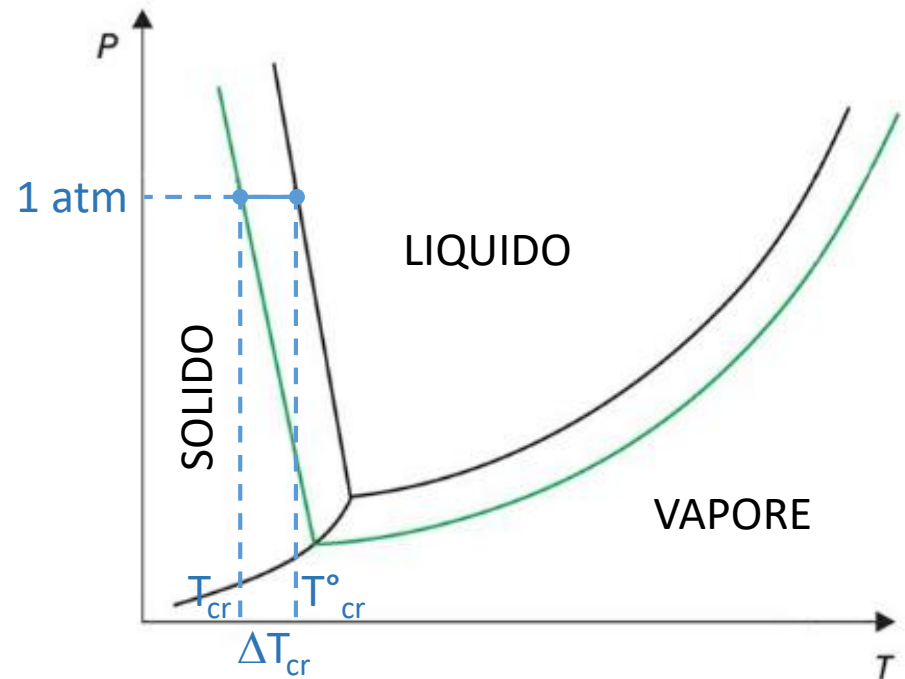
$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m_{soluto}$$

dove K_{cr} è la costante crioscopica, dipende solo dalla natura del solvente ed è espressa in °C kg/mol.

La temperatura di congelamento della soluzione è:

$$T_{cr} = T_{cr}^0 - \Delta T_{cr}$$

Esempio: uso dell'antigelo.

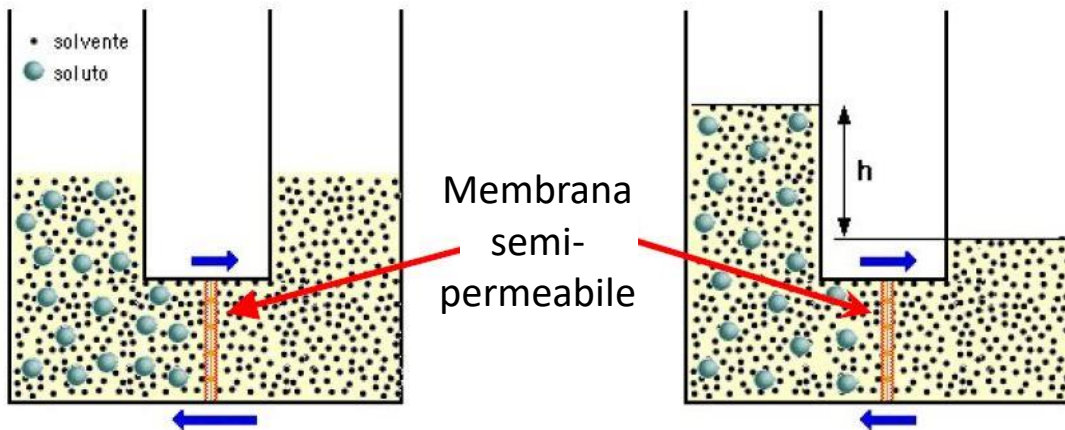
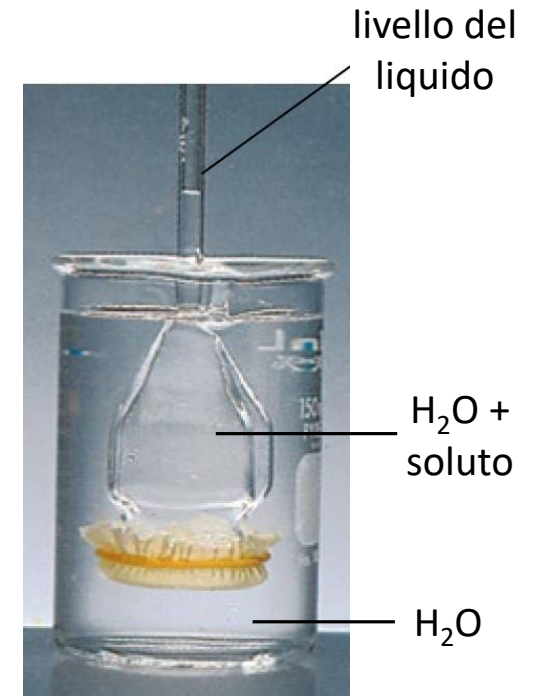


SOLVENTE	K_{cr} (°C kg/mol)	K_e (°C kg/mol)
Acqua	1.86	0.52
	($T_{cr}^0 = 0^\circ\text{C}$)	($T_e^0 = 100^\circ\text{C}$)
Benzene	5.12	2.53
	($T_{cr}^0 = 5.5^\circ\text{C}$)	($T_e^0 = 80.1^\circ\text{C}$)
CCl ₄	29.8	5.02
	($T_{cr}^0 = -22.3^\circ\text{C}$)	($T_e^0 = 76.8^\circ\text{C}$)

Pressione osmotica

Il fenomeno dell'osmosi avviene quando due soluzioni sono poste a contatto attraverso una membrana **semi-permeabile**. A livello molecolare, la membrana semi-permeabile è fatta in modo tale da permettere il passaggio delle molecole di solvente in entrambi i sensi, ma non delle molecole di soluto. L'**osmosi** è il passaggio spontaneo del solvente da una soluzione più diluita a una più concentrata, quando queste sono separate da una membrana semi-permeabile.

A causa di questo passaggio spontaneo, la soluzione più concentrata tende ad aumentare di volume, fino a che la pressione della colonna di acqua non bilancia la pressione delle molecole di solvente sulla membrana semipermeabile.



Il fenomeno dell'osmosi si osserva in tutti i sistemi biologici: le membrane biologiche sono esempi di membrane semi-permeabili.

La **pressione osmotica**, π , è la pressione che deve essere applicata ad una soluzione separata dal proprio solvente da una membrana semipermeabile per evitare il passaggio di solvente. La pressione osmotica è pari a:

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

dove M è la molarità del soluto, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura espressa in K.

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

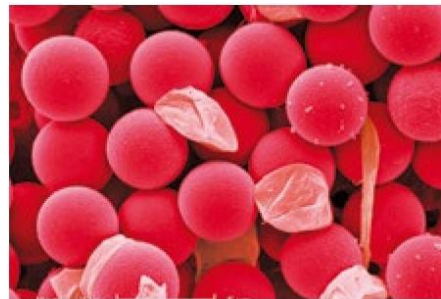
- **ipotonica**, la soluzione con minore pressione osmotica,
- **ipertonica**, la soluzione con maggiore pressione osmotica,

Due soluzioni sono **isotoniche** quando hanno pari pressione osmotica.

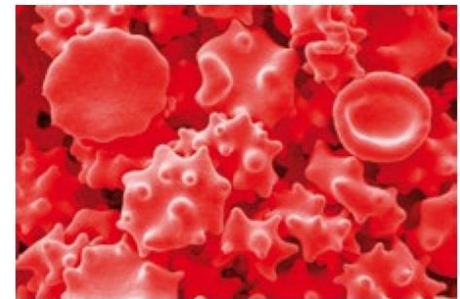
Globuli
rossi



Soluzione esterna
isotonica



Soluzione esterna
ipotonica



Soluzione esterna
ipertonica

Elettroliti

Si definiscono **elettroliti** quelle sostanze che, sciolte in acqua, rendono la soluzione capace di condurre elettricità. Infatti, quando disciolti in acqua, gli elettroliti si **dissociano** negli ioni che li formano.

Un esempio di elettroliti sono i **sali**: $NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

Mentre l'acqua pura conduce poco, sciogliendo una piccola quantità di sale, la soluzione conduce la corrente elettrica.

Gli elettroliti si dividono in:

➤ Elettroliti forti, tra cui tutti i sali, che quando si sciolgono si dissociano completamente (N.B. alcuni sali però sono poco solubili...). Questo include anche gli

acidi e le basi forti: $HCl + H_2O \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

➤ Elettroliti deboli, che sono solo parzialmente dissociati in soluzione. Tra questi, basi

e acidi deboli: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

Tra le sostanze che appartengono al gruppo dei **non elettroliti**: composti organici (a parte acidi e basi organiche, che sono di solito elettroliti deboli), composti molecolari.

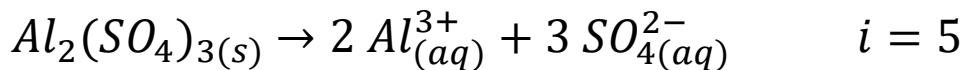
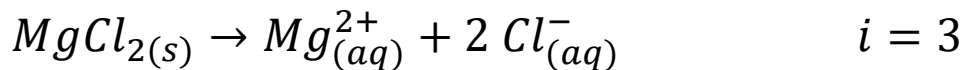
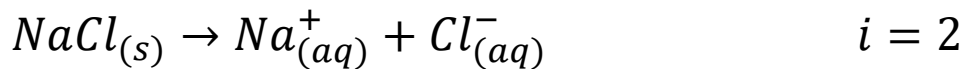
Proprietà colligative delle soluzioni di elettroliti

Per le proprietà colligative, il fattore determinante **non è la concentrazione della specie**, quanto **il numero** di particelle (che possono essere molecole o ioni) che si trovano libere nella soluzione.

Per i non elettroliti, il numero di particelle coincide con il numero di molecole disciolte. Per gli elettroliti, è necessario considerare oltre alla dissoluzione anche la dissociazione negli ioni che li costituiscono.

Nelle equazioni delle proprietà colligative, è necessario quindi considerare anche il **coefficiente di van't Hoff, i** , un coefficiente moltiplicativo che tiene in considerazione il numero di particelle che si formano in acqua.

Esempio:



✓ **Innalzamento
ebullioscopico**

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

✓ **Abbassamento
crioscopico**

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

✓ **Pressione osmotica**

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