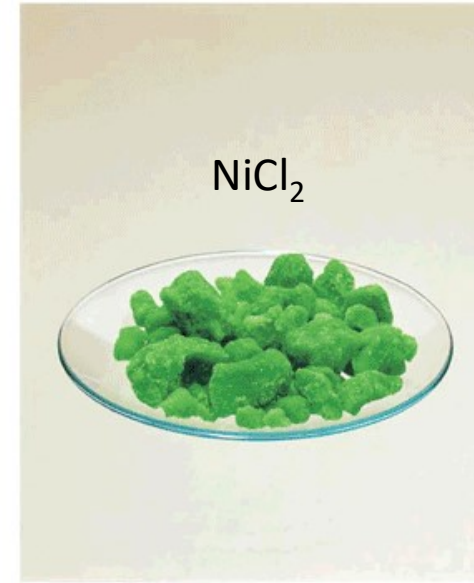
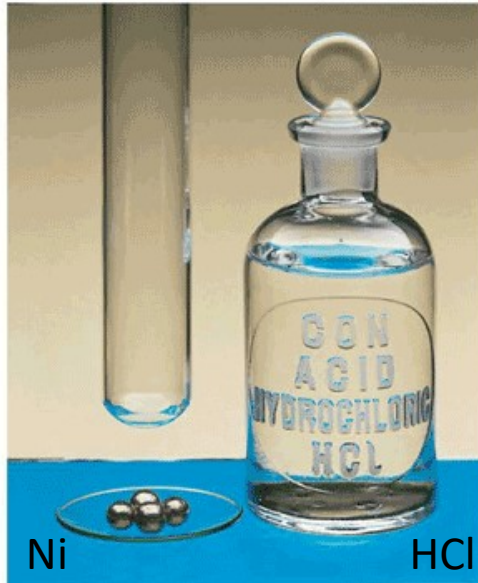
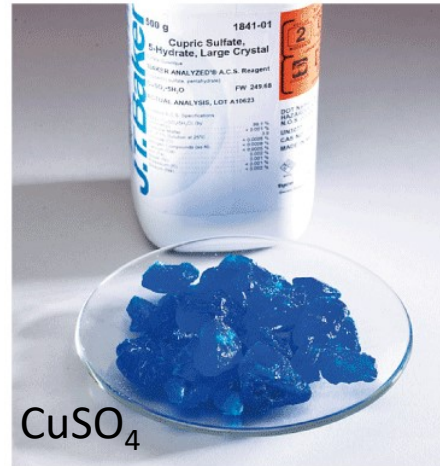


le soluzioni

soluzione

*miscela fisicamente omogenea
di due o più sostanze, la cui
separazione è realizzabile
mediante cambiamenti fisici*



soluto e solvente: tipi di soluzioni

soluto

*componente presente in
quantità minore*

solvente

*componente presente in
quantità maggiore;*

- **soluzioni gassose**

- gas in gas (miscele gassose)

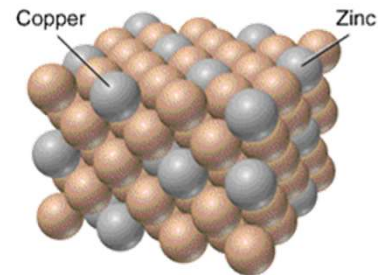
- ✓ **soluzioni liquide**

- ✓ gas in liquido (CO_2 in H_2O)
- ✓ liquido in liquido (etanolo in H_2O)
- ✓ solido in liquido (NaCl in H_2O)

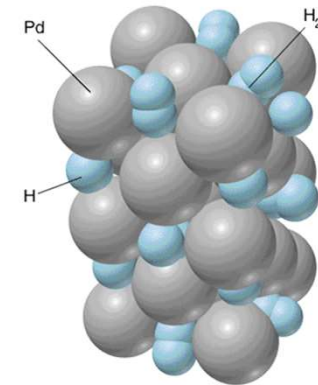
- **soluzioni solide**

- gas in solido (H_2 in Pd)
- liquido in solido (amalgame di Hg)
- solido in solido (leghe metalliche)

esempi soluzioni solide



A Brass, a substitutional alloy

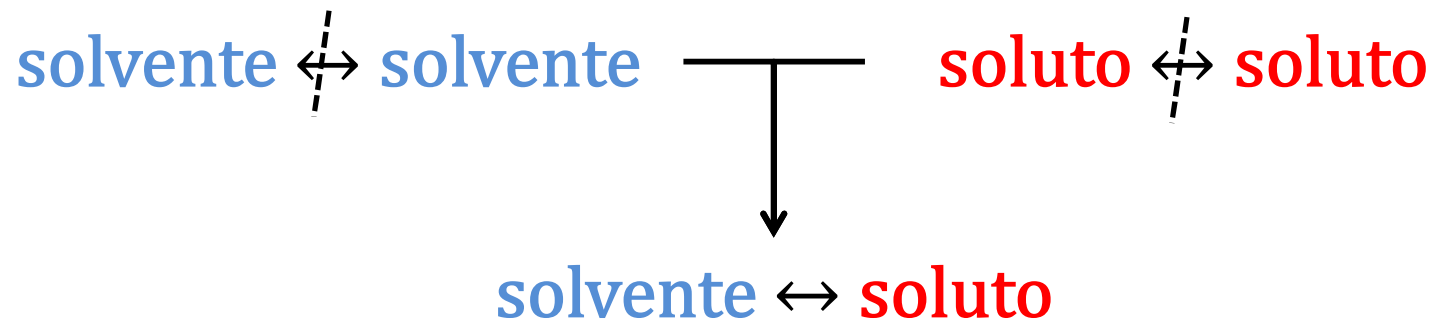


H

meccanismi di dissoluzione

principi generali

- *il solvente deve essere in grado di formare legami intermolecolari con le molecole/ioni/atomi di soluto*
- *le energie di legame solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto devono essere comparabili*



solidi “covalenti” (es. diamante) sono per lo più insolubili

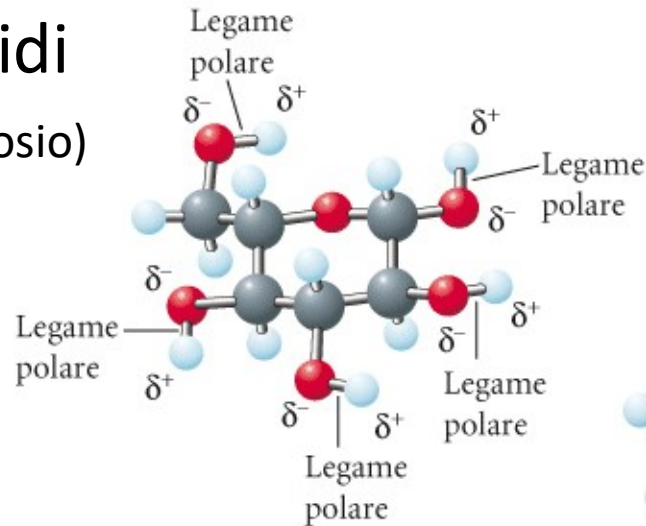
meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

soliti **polari**: solubilizzazione mediata da legami H o dipolo-dipolo

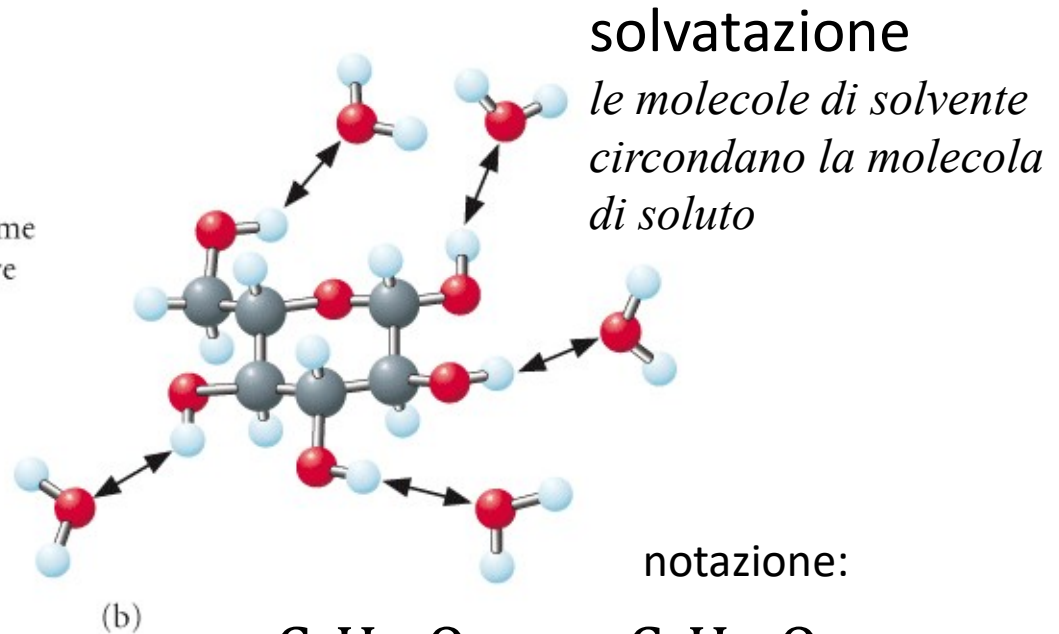
liquidi
(etanolo)



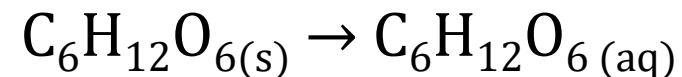
solidi
(glucosio)



(a)

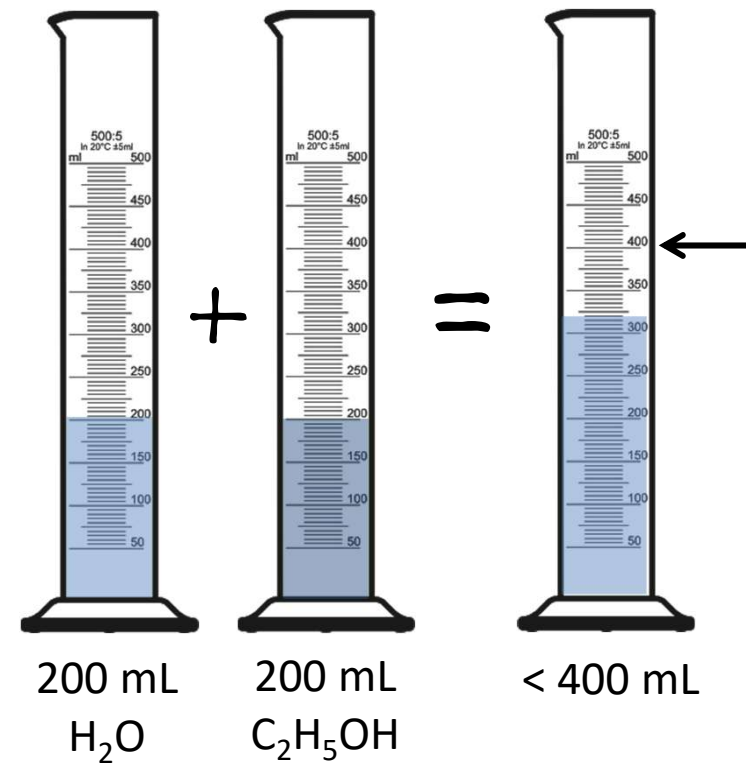
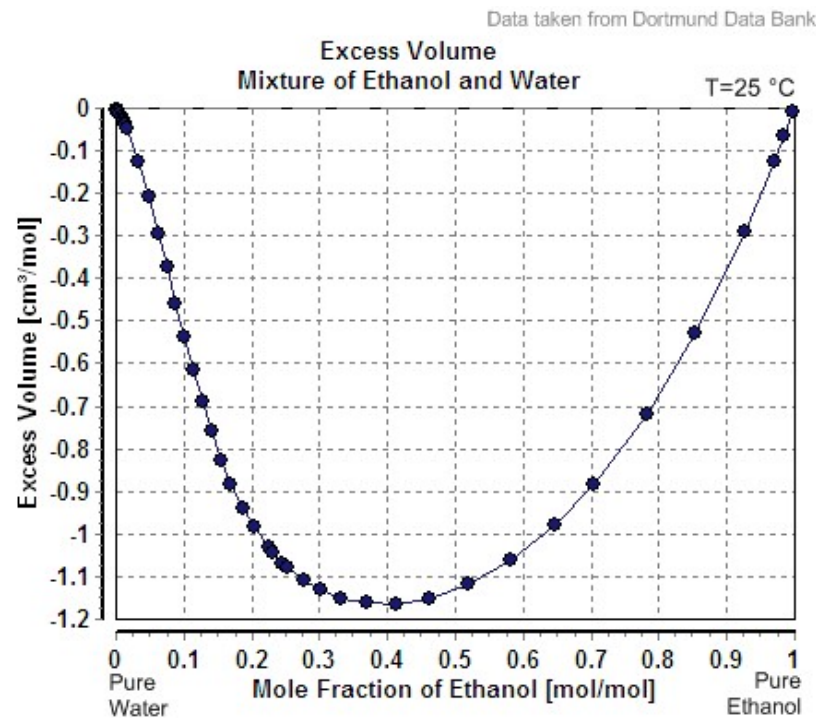


notazione:



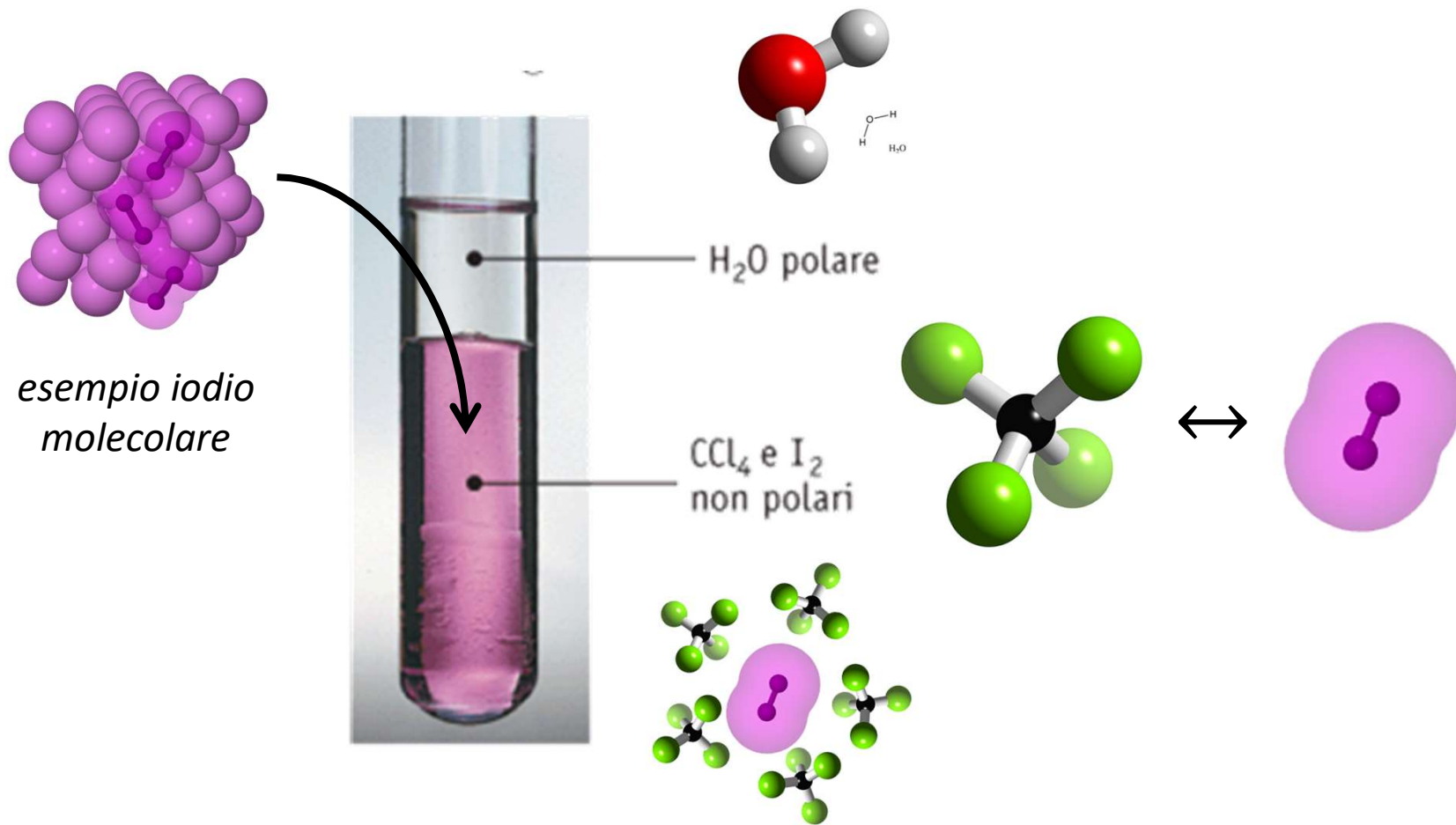
meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

i volumi non sempre sono addittivi



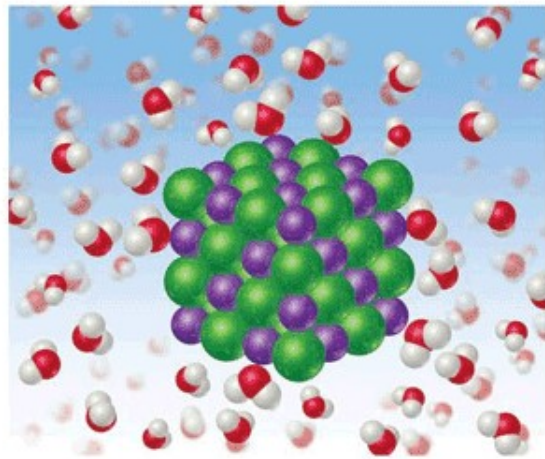
meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

soliti ***apolari***: solubilizzazione mediata da **forze di London**

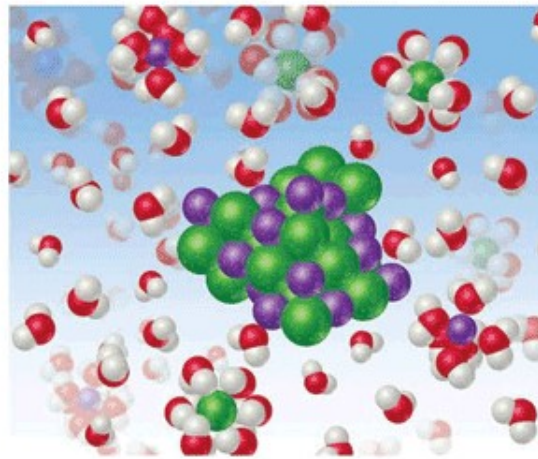


meccanismi di dissoluzione: soluti ionici

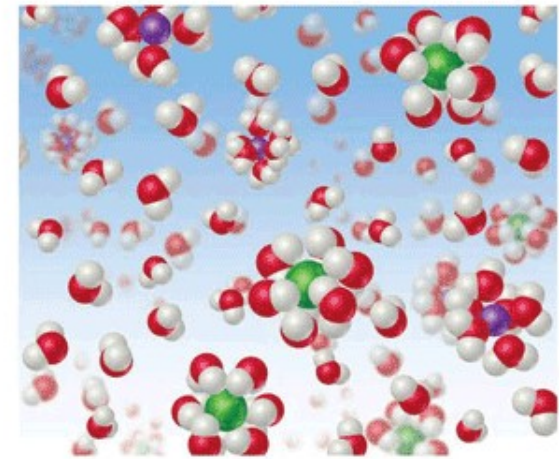
soliti **ionici**: solubilizzazione mediata da forze **ione-dipolo**



(a)



(b)

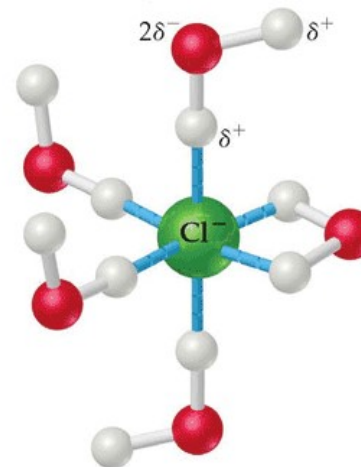
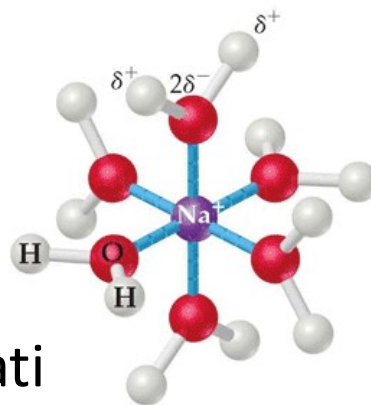


(c)

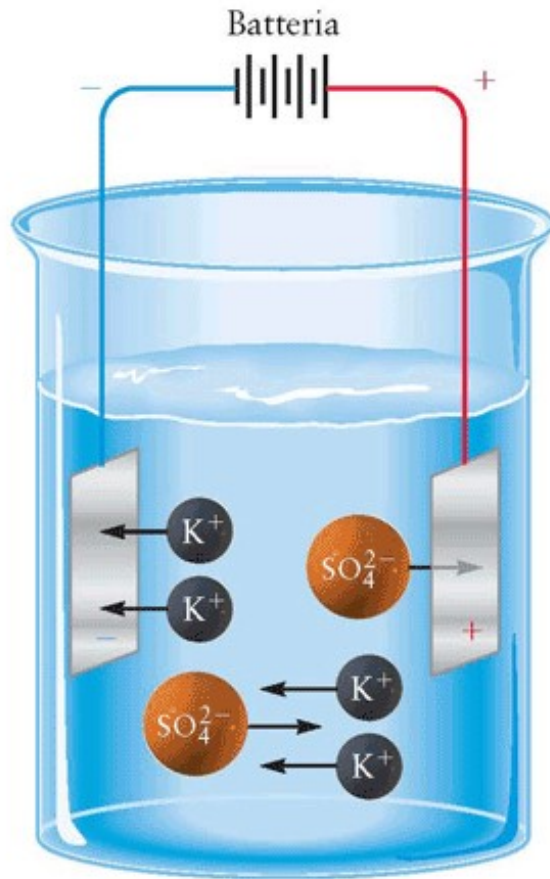
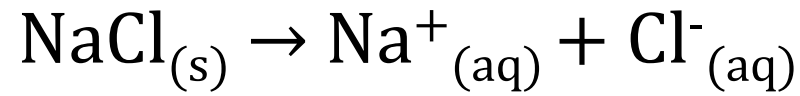
idratazione

*i.e. solvatazione se il
solvente è l'acqua*

ioni idratati



soliti ionici: elettroliti

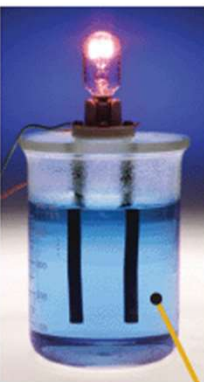
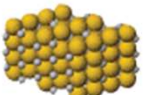
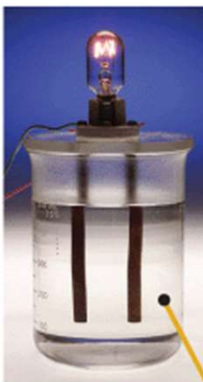
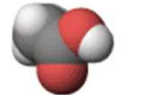
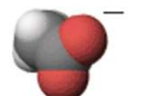
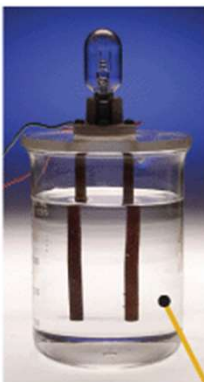
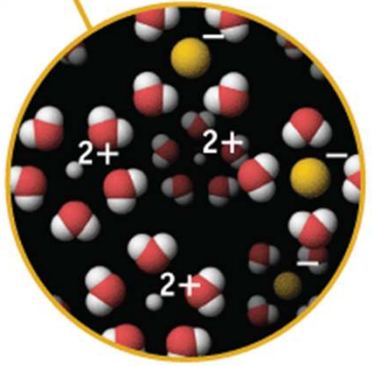
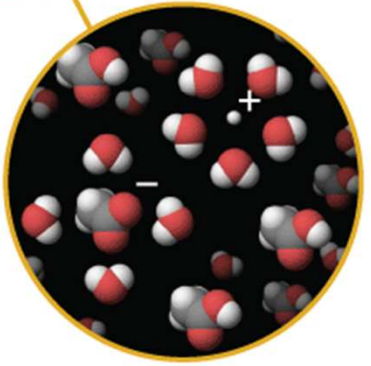
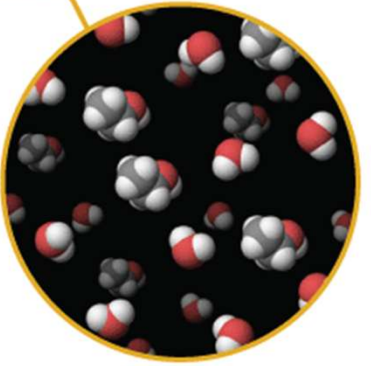


elettrolita

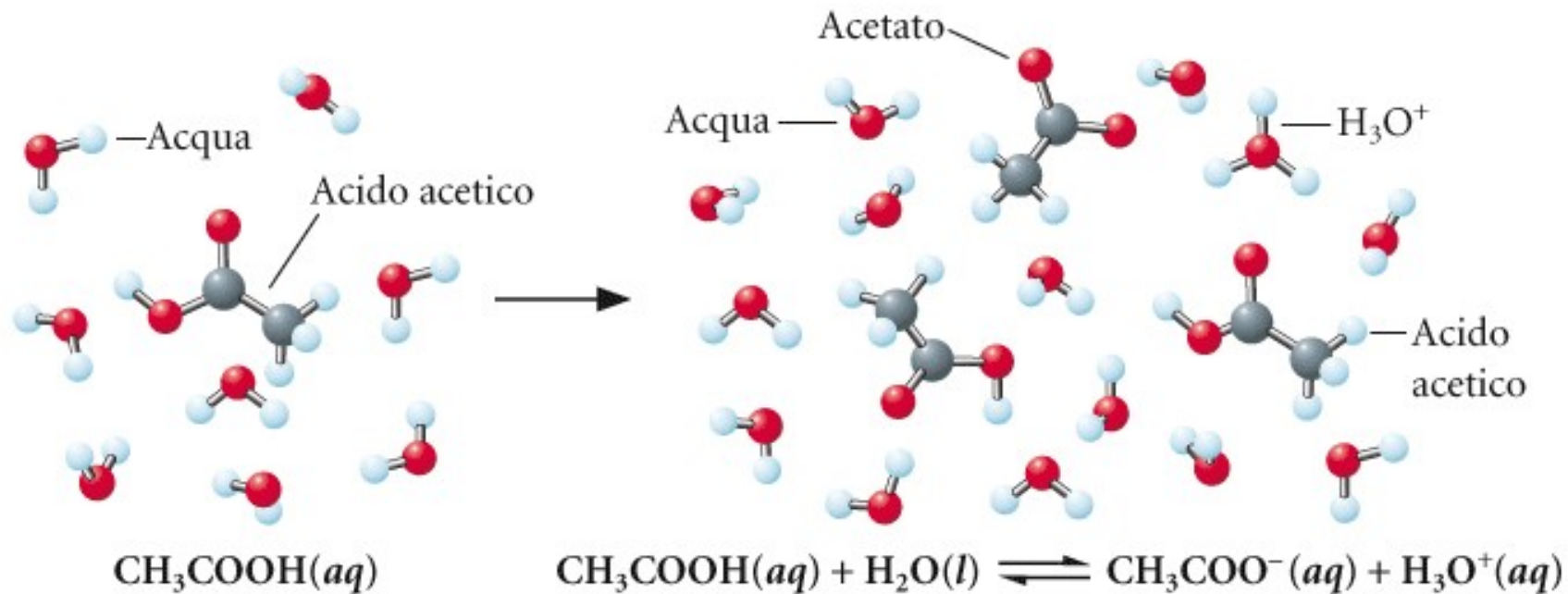
composto chimico che in fase liquida (in soluzione o fuso) si dissocia (totalmente o parzialmente) in due o più ioni

gli elettroliti, se sciolti in acqua, conducono la corrente elettrica

elettroliti forti e deboli

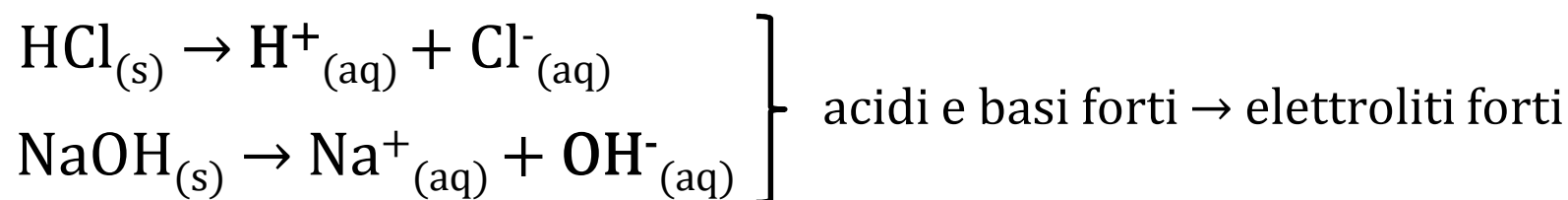
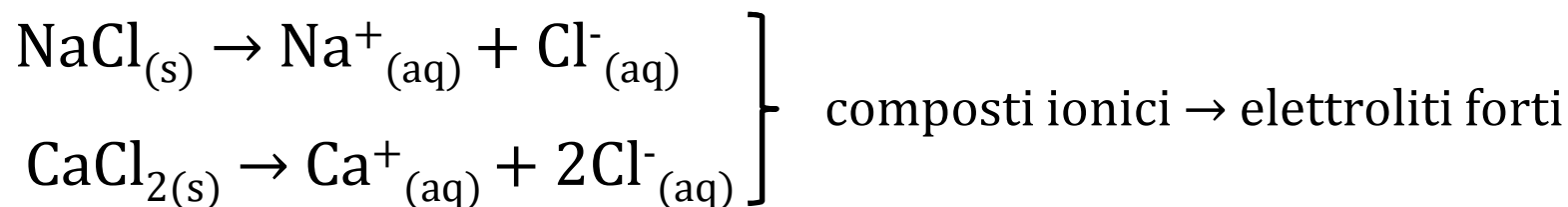
Elettrolita forte	Elettrolita debole	Non elettrolita
 Un elettrolita forte conduce l'elettricità. CuCl_2 è completamente dissociato in ioni Cu^{2+} e Cl^-.  CuCl_2 Cu^{2+} Cl^-	 Un elettrolita debole è un cattivo conduttore di elettricità perché in soluzione sono presenti pochi ioni.  Acido acetico  Ione acetato H^+	 Un non elettrolita non conduce l'elettricità perché in soluzione non sono presenti ioni.  Etanolo
		
elettrolita forte <i>si dissocia completamente</i>	elettrolita debole <i>si dissocia parzialmente</i>	non elettrolita <i>non si dissocia</i>

elettroliti forti e deboli



L'acido acetico è un elettrolita debole perché non dissocia completamente in ione acetato (CH_3COO^-) e H^+

elettroliti forti e deboli



acidi e basi deboli $\rightarrow$ elettroliti deboli

la maggiorparte dei composti
molecolari che non sono acidi e
basi sono non-elettroliti

**TABELLA
4.4**

**Acidi e basi
forti comuni**

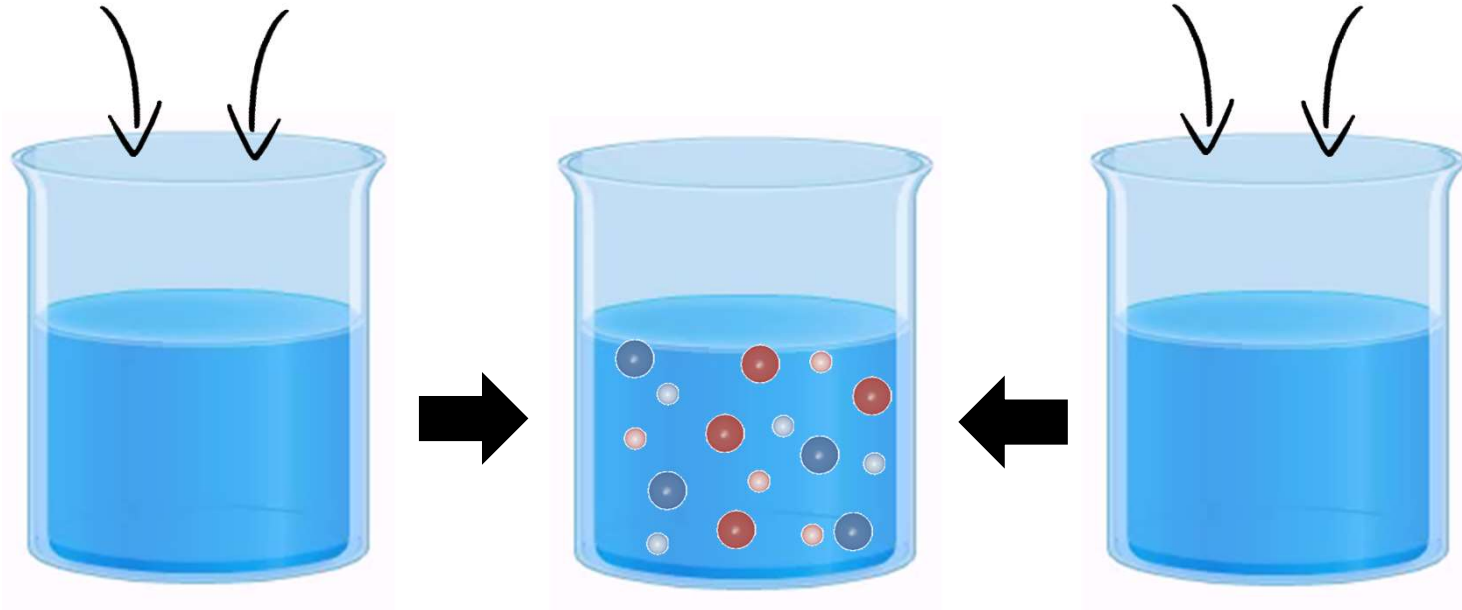
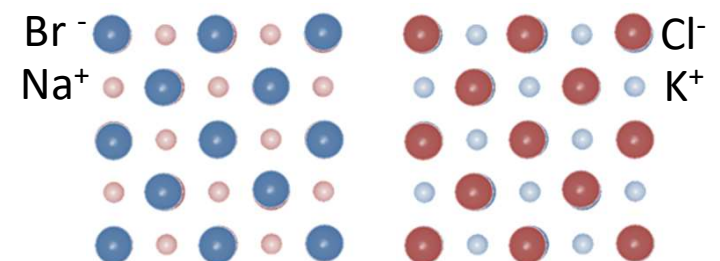
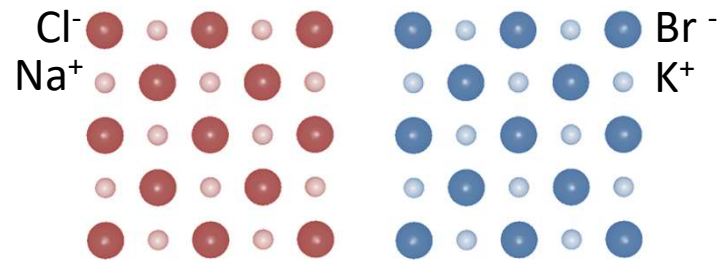
Acidi forti

HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄,
H₂SO₄

Basi forti

Idrossidi dei metalli del gruppo IA,
come LiOH, NaOH, KOH

Se scioglio NaCl e KBr nella stessa H₂O...



concentrazione

*indica la quantità di soluto
disciolta nella soluzione*

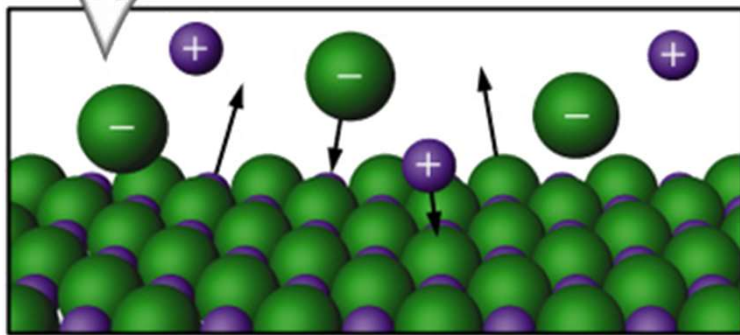
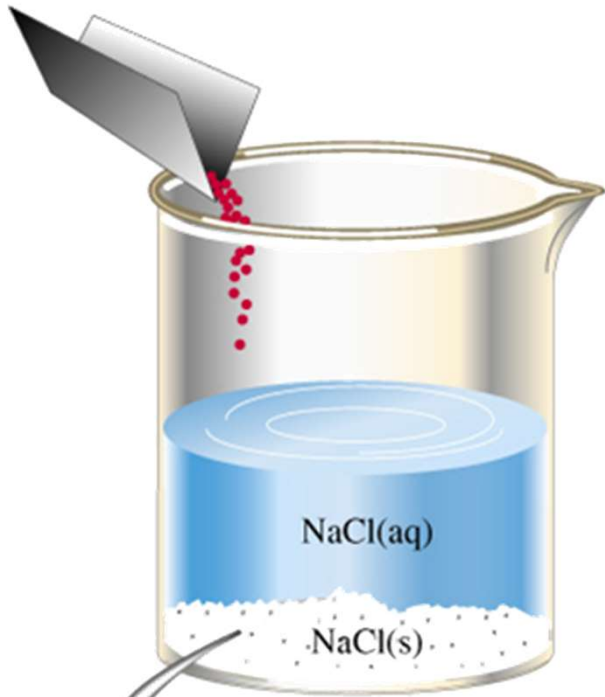
- **composizione percentuale**
 - in peso (g soluto su 100 g soluzione)
 - in volume (volume soluto su 100 volumi di soluzione)
 - peso/volume (g soluto su 100 ml di soluzione)
- **molarità M** – mol soluto / 1 litro di soluzione
- molalità m – mol soluto / 1000 g di solvente
- frazione molare χ – moli soluto / moli totali
- parti per milione ppm (es. 1 mg/kg oppure 1 mg/L)

notazione molarità: $[\text{Na}^+] = 3 \text{ M} = 3 \text{ mol/L}$

M dipende da T $\leftrightarrow$ m non dipende da T

M $\leftrightarrow$ densità $\leftrightarrow$ m

solubilità



soluzione satura

*soluzione che ha una concentrazione di soluto pari a quella presente in soluzioni in equilibrio con del soluto indisciolto (i.e. “**corpo di fondo**” nel caso di un solido), a determinate T e p .*

solubilità

concentrazione di un dato soluto in una soluzione satura (i.e. massima concentrazione ottenibile per un dato soluto in un dato solvente a date T e p)

COMPOSTI SOLUBILI

Quasi tutti i sali di Na^+ , K^+ , NH_4^+

Sali dei nitrati, NO_3^-
clorati, ClO_3^-
perclorati, ClO_4^-
acetati, CH_3CO_2^-

composti solubili ed insolubili (in acqua)

ECCEZIONI

Quasi tutti i sali di Cl^- , Br^- , I^-

Alogenuri di Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Composti contenenti F^-

Fluoruri di Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}

Sali dei solfati, SO_4^{2-}

Solfati di Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+

COMPOSTI INSOLUBILI

La maggior parte dei carbonati, CO_3^{2-}
fosfati, PO_4^{3-}
ossalati, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
cromati, CrO_4^{2-}
solfuri, S^{2-}

La maggior parte degli ossidi ed idrossidi dei metalli

ECCEZIONI

Sali di NH_4^+ e dei cationi dei metalli alcalini

Idrossidi di metalli alcalini e $\text{Ba}(\text{OH})_2$

solubilità

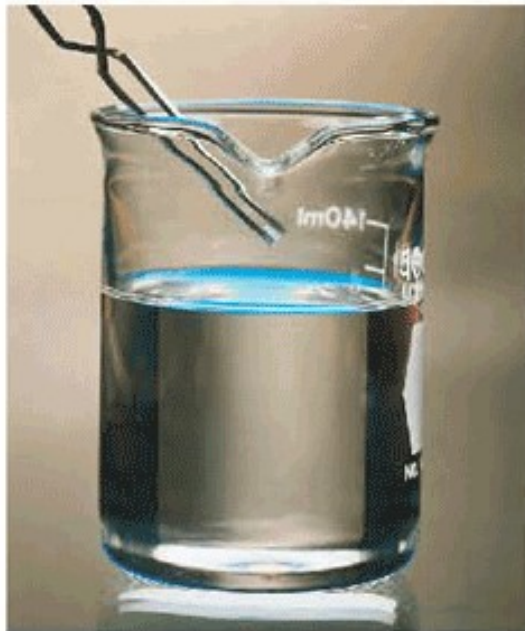
il concetto di solubilità si applica anche ai soluti liquidi

TABELLA 11.3 Solubilità di alcuni alcoli in acqua		
Composto	Nome	Solubilità (g/L)
CH ₃ OH	Alcol metilico (metanolo)	Infinita
C ₂ H ₅ OH	Alcol etilico (etanolo)	Infinita
C ₃ H ₇ OH	Alcol propilico (1-propanolo)	Infinita
C ₄ H ₉ OH	Alcol butilico (1-butanolo)	79
C ₅ H ₁₁ OH	Alcol pentilico (1-pentanololo)	27
C ₆ H ₁₃ OH	Alcol esilico (1-esanololo)	5.9
C ₇ H ₁₅ OH	Alcol eptilico (1-eptanololo)	0.9
C ₁₀ H ₂₁ OH	Alcol decilico (1-decanolo)	<0.04

Fonte: Kelter, Carr, and Scott. *Chemistry: A World of Choices*; McGraw-Hill: New York, 2003.

soluzioni sovrasature (o supersature)

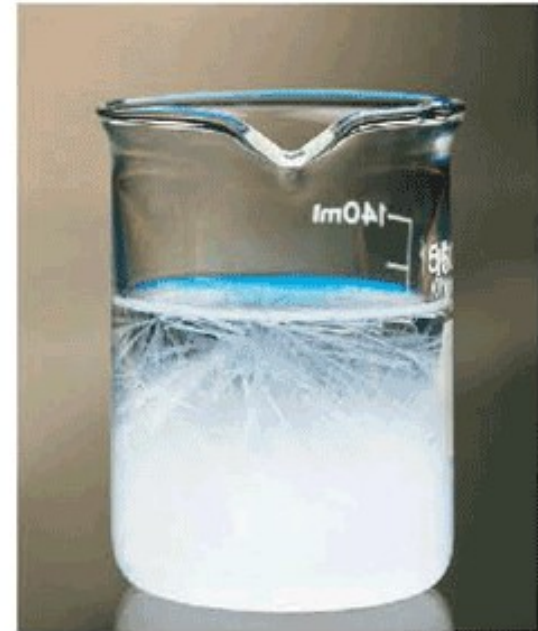
soluzioni (instabili) con una concentrazione di soluto maggiore di una soluzione satura



(a) Un cristallo di NaCH_3COO è aggiunto a una soluzione supersatura.



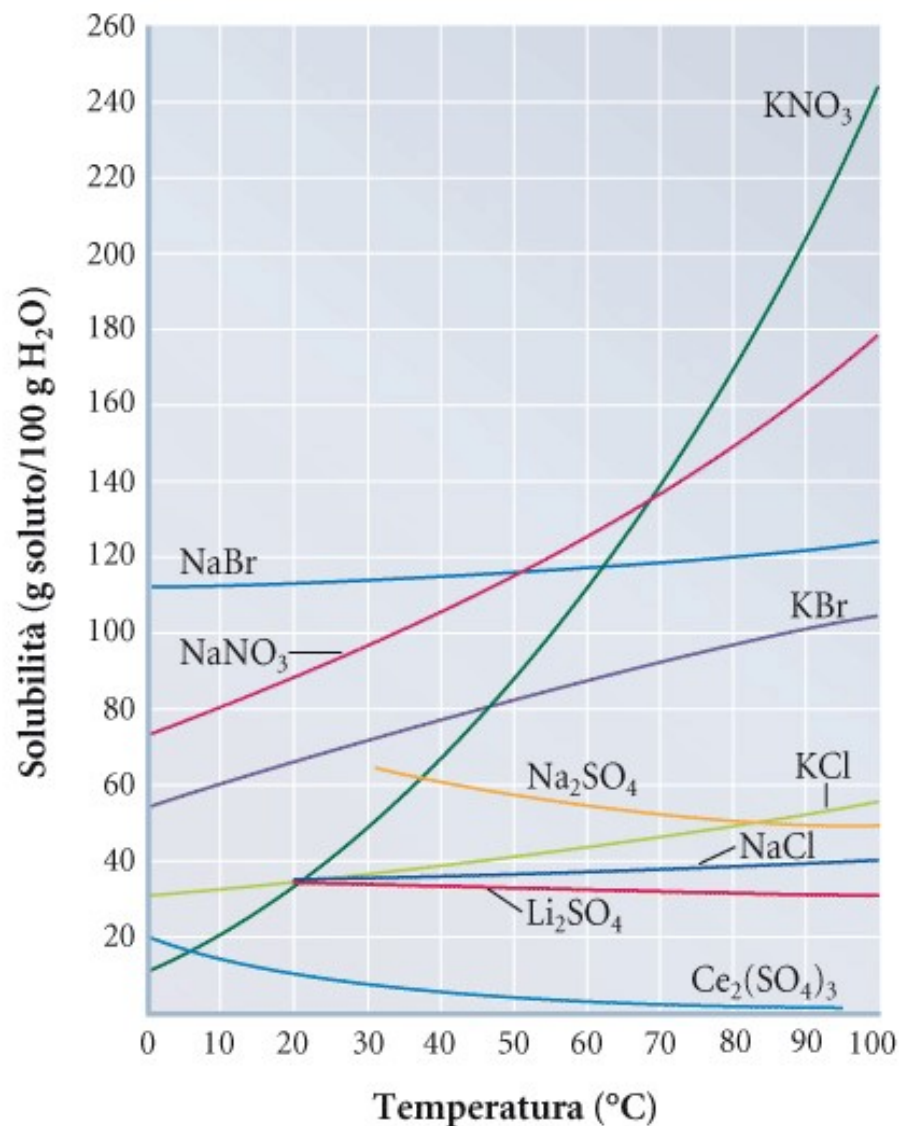
(b) L'eccesso di NaCH_3COO cristallizza dalla soluzione.



(c) La soluzione arriva alla saturazione.

come posso preparare soluzioni sovrasature?

solubilità e temperatura

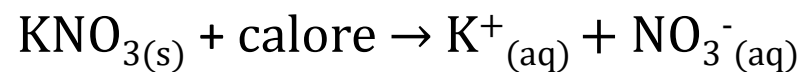


(a)

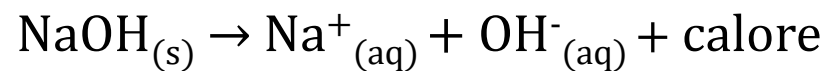


(b)

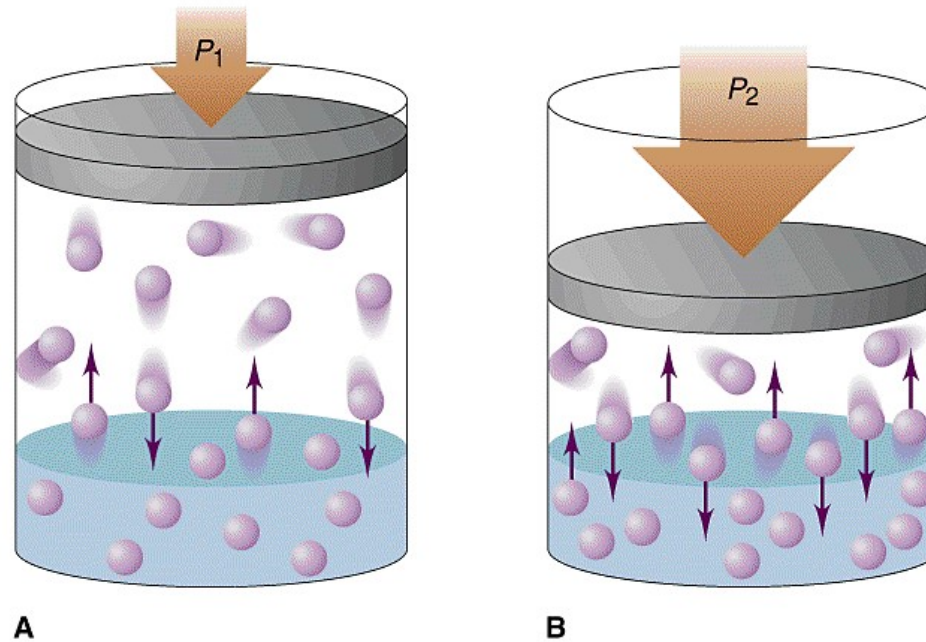
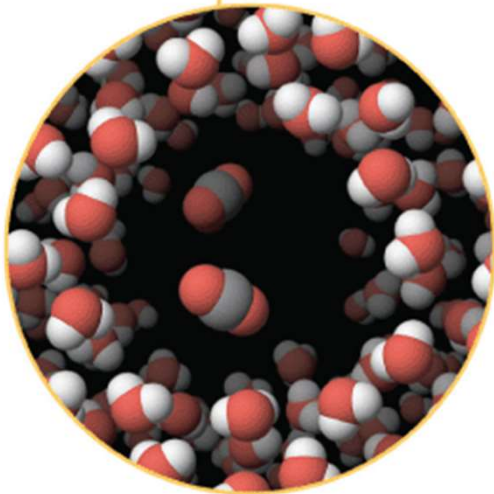
processo ENDOTERMICO



processo ESOTERMICO



solubilità e pressione – legge di Henry

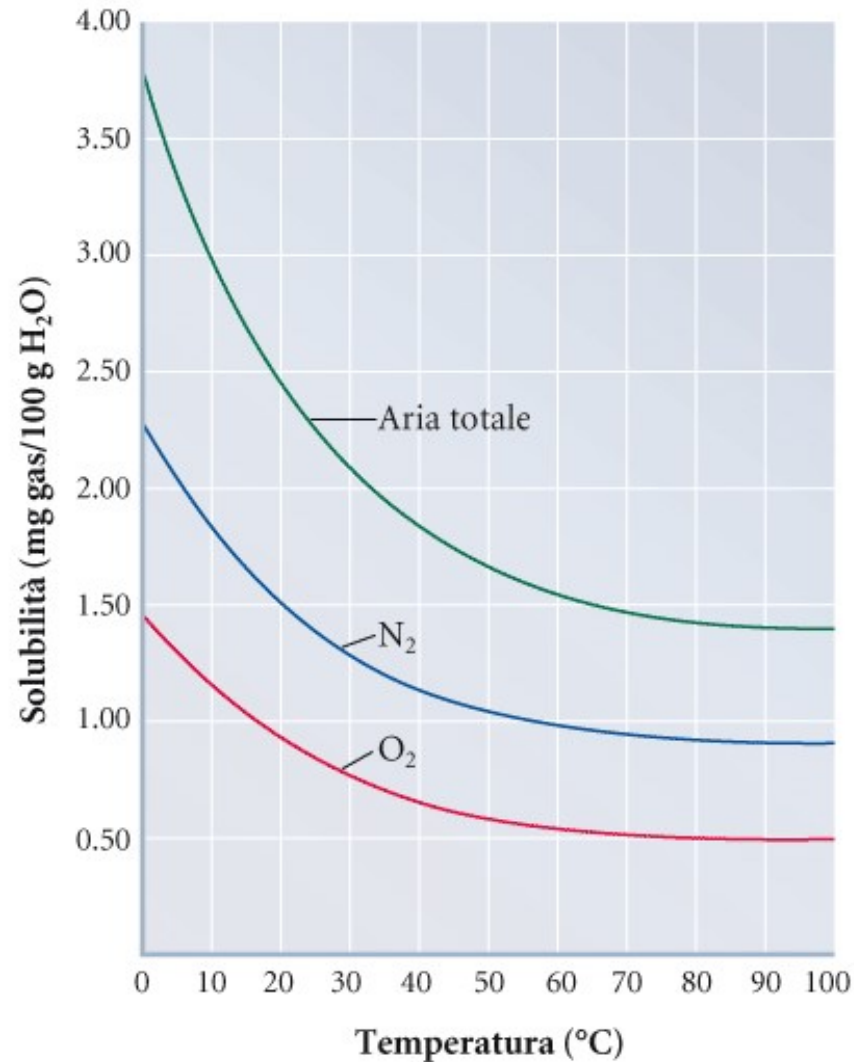


*la solubilità di un gas è direttamente
proporzionale alla sua pressione parziale
nella fase gassosa soprastante la soluzione*

$$S = K_H \cdot p$$

K_H costante di Henry, dipende da
soluto, solvente e T

solubilità e temperatura



**TABELLA
11.5**

Solubilità di O₂ in acque dolci a varie temperature (all'aria a 1 atm)

Temperatura (°C)	Parti per milione (mg/L)
0	14.6
5	13.1
10	11.3
15	10.1
20	9.1
25	8.3
30	7.6
35	6.9

in genere la solubilità di
un gas in acqua diminuisce
con la temperatura

le proprietà colligative

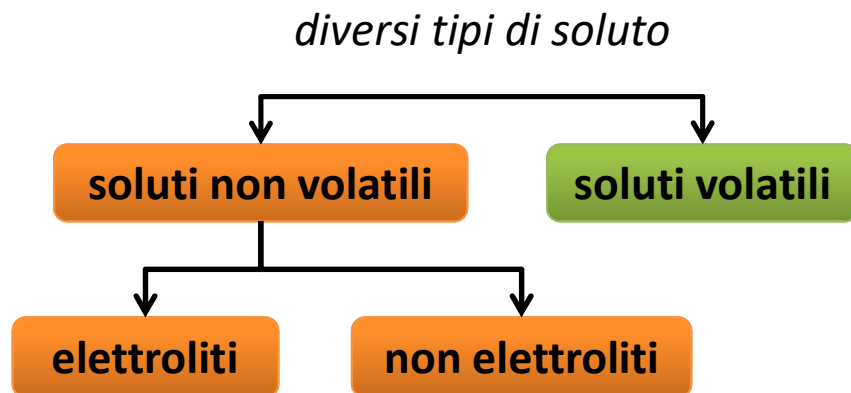
come cambiano le proprietà fisiche di una soluzione rispetto a soluto e solvente puri?

proprietà colligative

*proprietà fisiche delle soluzioni che dipendono esclusivamente dal **numero** di particelle di soluto presente (molecole, o ioni) e non dalla loro natura chimica*

lat. “colligare”, legare insieme;
tutte le soluzioni, a prescindere dalla natura chimica dei soluti, sono legate tra loro nell'avere le stesse proprietà

- abbassamento tensione vapore
- innalzamento ebullioscopico
- abbassamento crioscopico
- pressione osmotica



soluzioni ideali

*soluzioni per le quali la
dissoluzione del soluto nel
solvente non comporta nessun
rilascio o sottrazione di calore,
ossia senza variazione di
temperatura per il sistema*

- nessuna ΔT
- nessuna ΔV

soluto $\leftrightarrow$ soluto
solvente $\leftrightarrow$ solvente
solvente $\leftrightarrow$ soluto



interazioni
aventi stessa
forza

legge di Raoult (caso di un soluto non volatile)

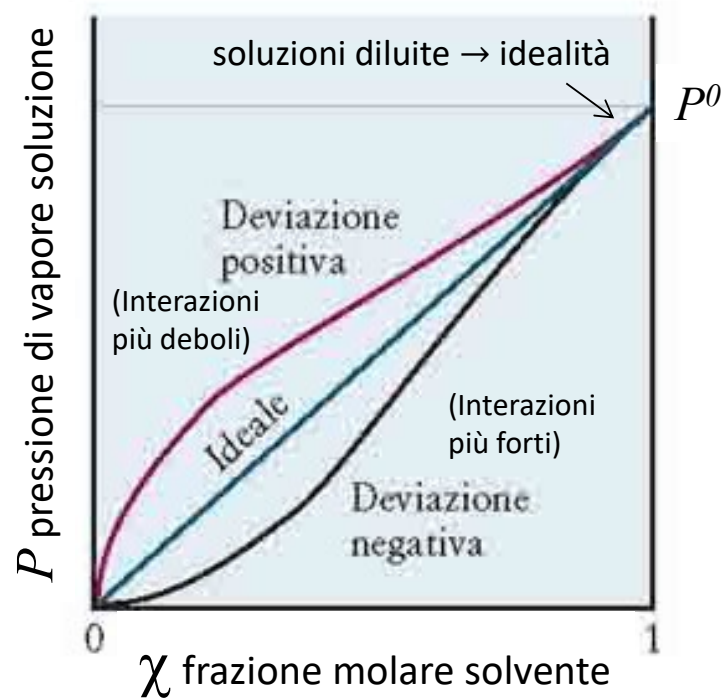
$$P = P^0 \cdot \chi_{\text{solvente}}$$

pressione di
vapore della
soluzione

pressione di
vapore del
solvente puro

frazione molare
del solvente

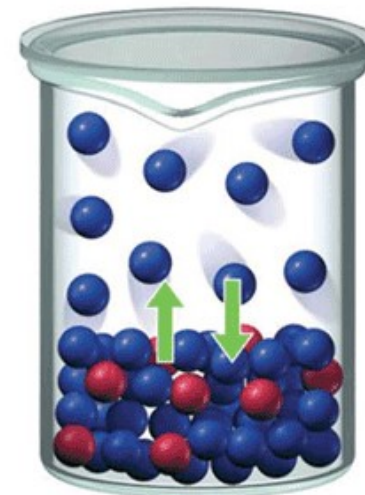
$$\chi_A = \frac{\text{moli}_A}{\text{moli totali}}$$



interpretazione molecolare:



Solvente da solo
(a)



Solvente + soluto
(b)

legge di Raoult (caso di un soluto non volatile)

$$P = P^0 \cdot \chi_{solvente}$$

↑ ↑ ↑

pressione di pressione di frazione molare
vapore della vapore del del solvente
soluzione solvente puro

$$\chi_A = \frac{moli_A}{moli\ totali}$$

$$\Delta P = P - P^0 = P^0 \cdot \chi_{solv} - P^0$$

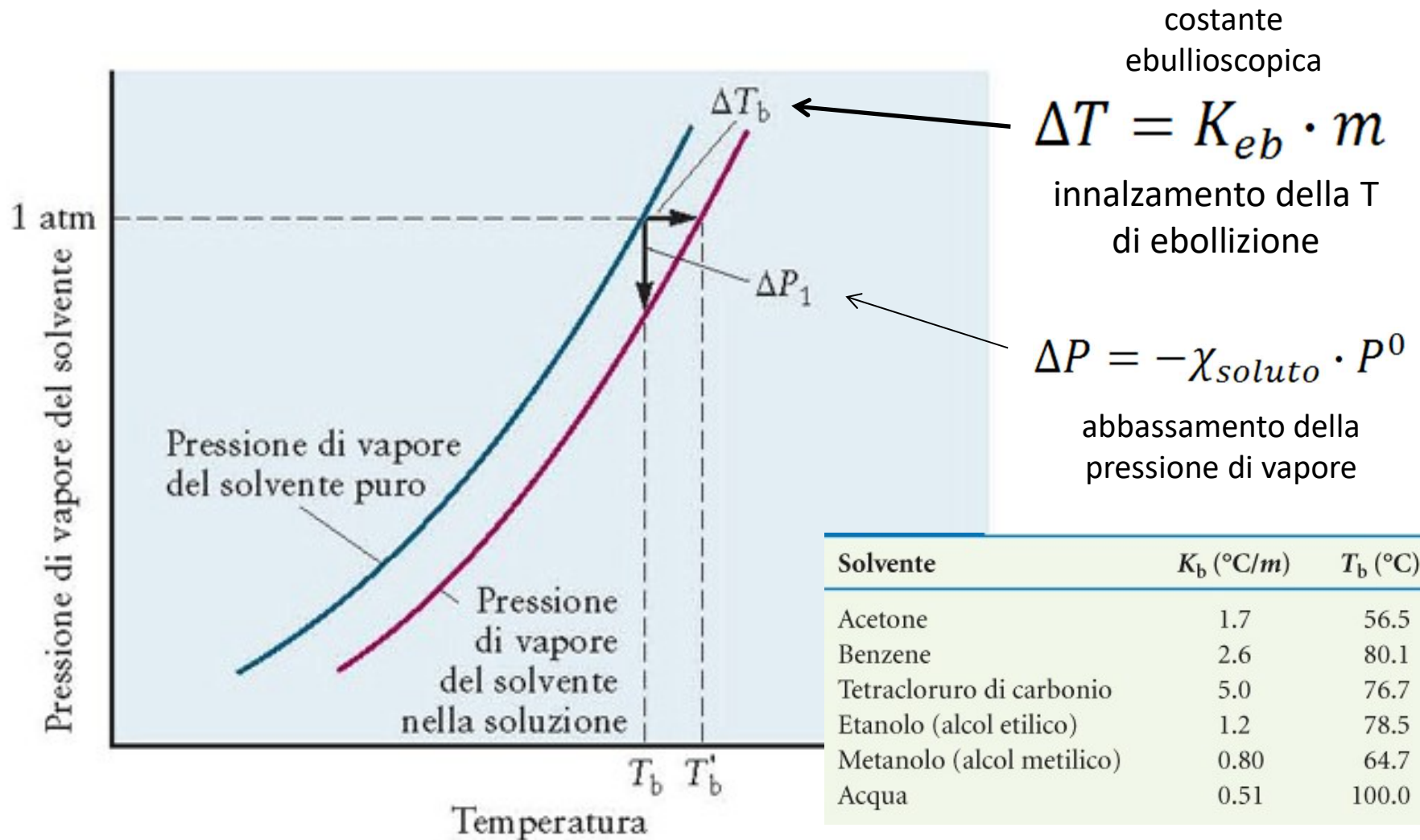
$$\Delta P = P^0 \cdot (\chi_{solv} - 1) = -\chi_{soluto} \cdot P^0$$

$$\Delta P = -\chi_{soluto} \cdot P^0$$

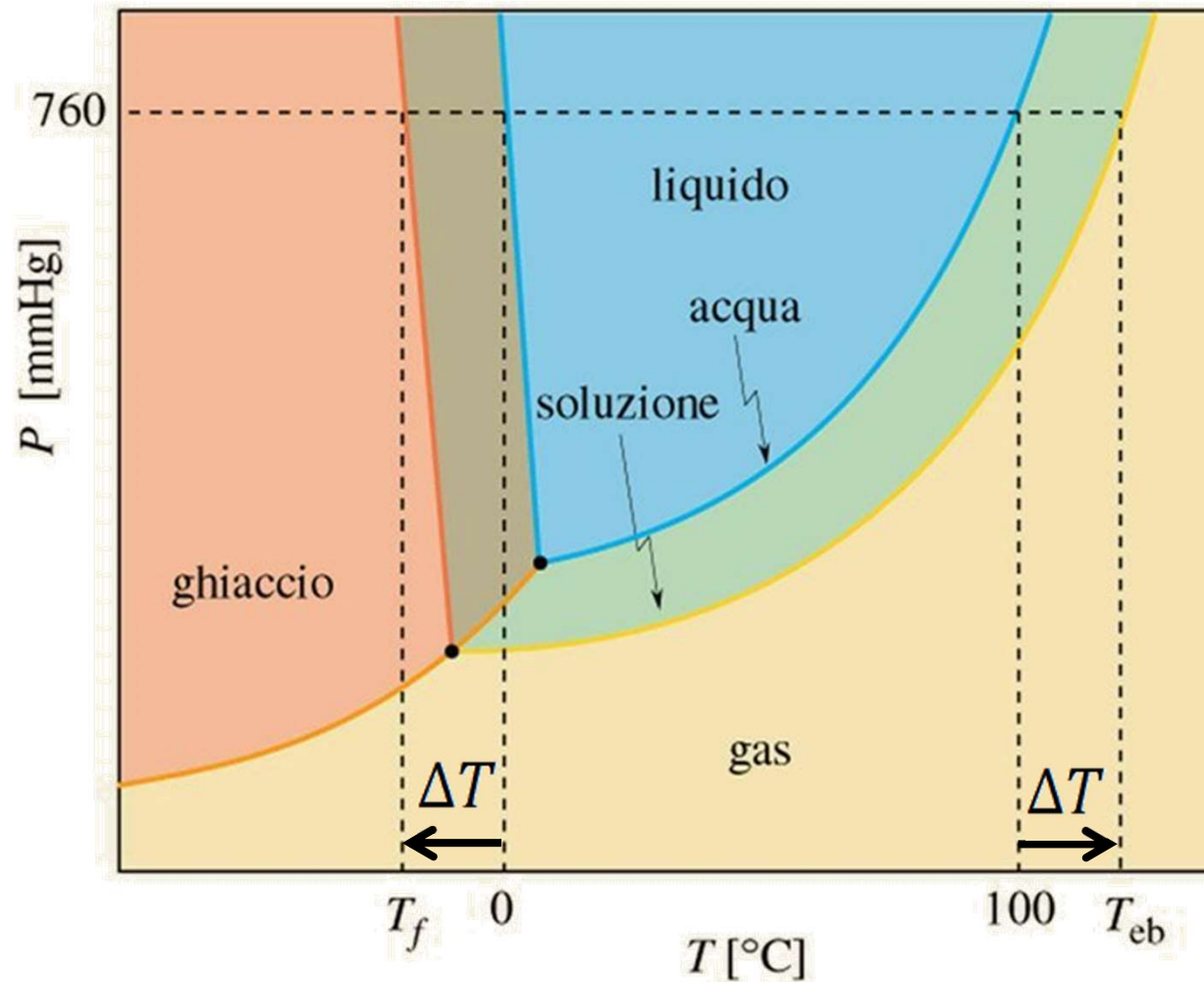
*l'abbassamento della pressione di
vapore è proporzionale alla frazione
molare di soluto*

innalzamento ebullioscopico...

è una conseguenza dell'abbassamento della pressione di vapore



... e abbassamento crioscopico



costante
crioscopica

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

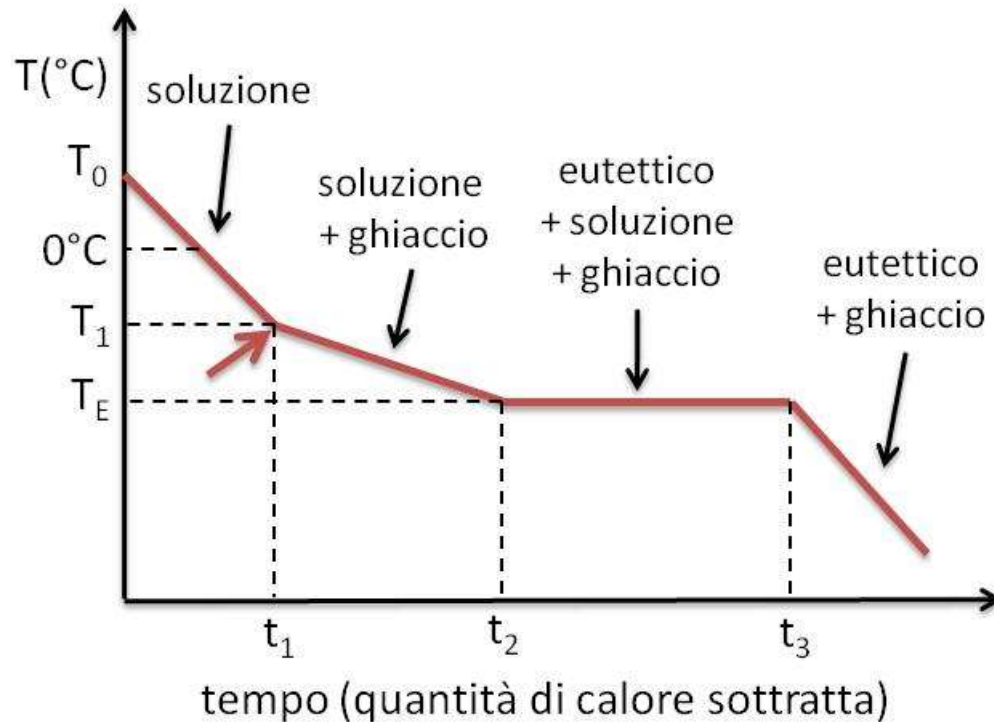
abbassamento della T
di congelamento

Solvente	K_f (°C/m)
Benzene	5.1
Cicloesano	20.0
Acido formico	2.8
Naftalene	6.9
Fenolo	7.4
Acqua	1.86

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

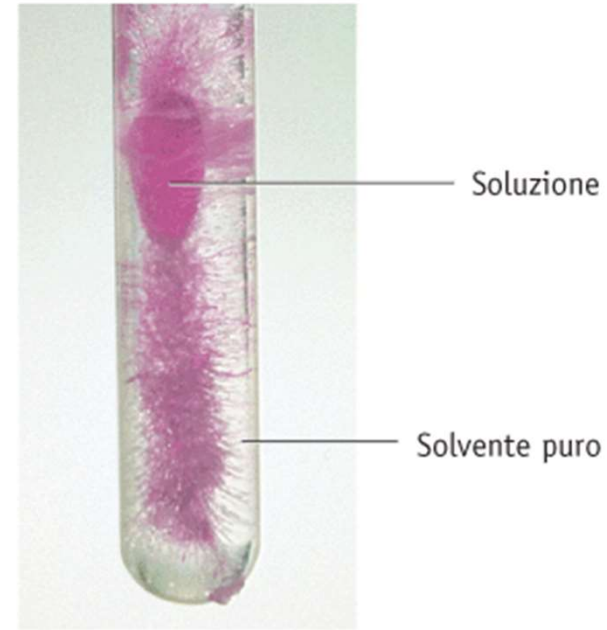
$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

raffreddamento di una soluzione



**una soluzione non presenta
un punto di congelamento
definito in modo netto**

*da t_1 a t_2 cambia la
concentrazione della soluzione!*



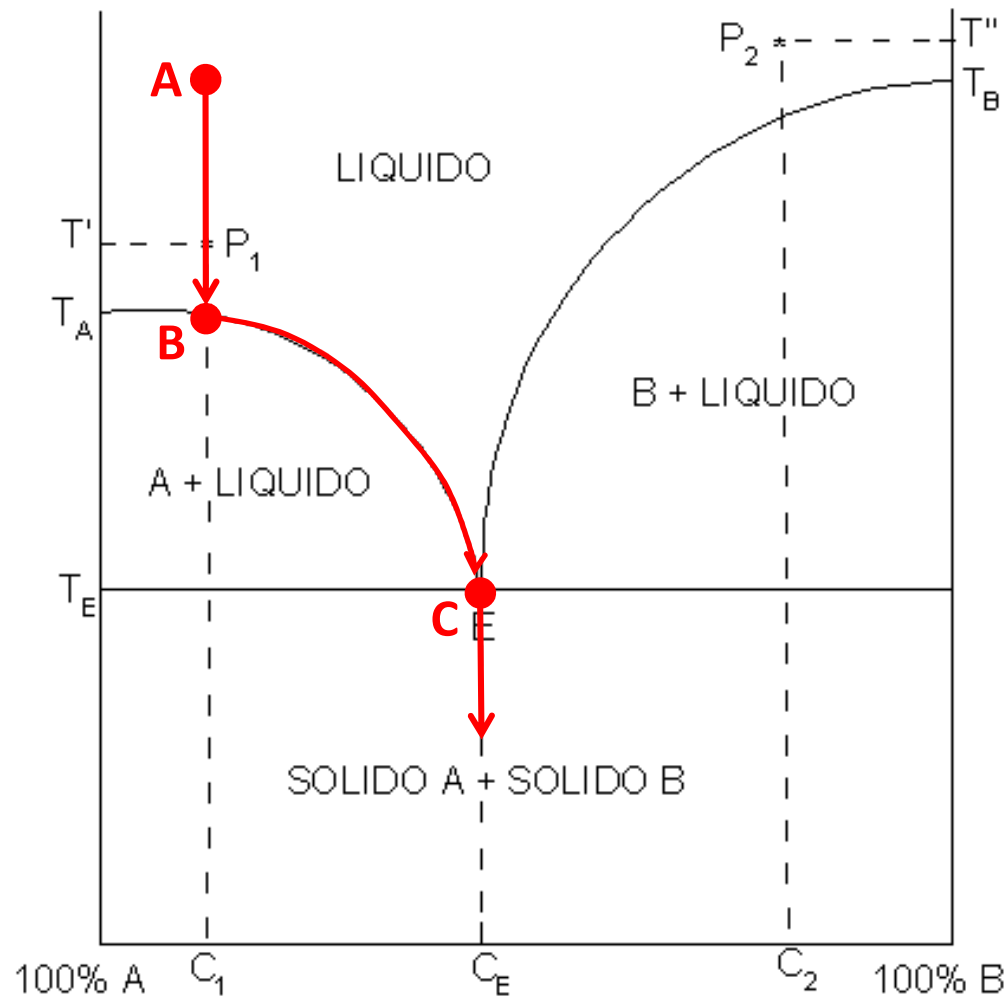
eutettico

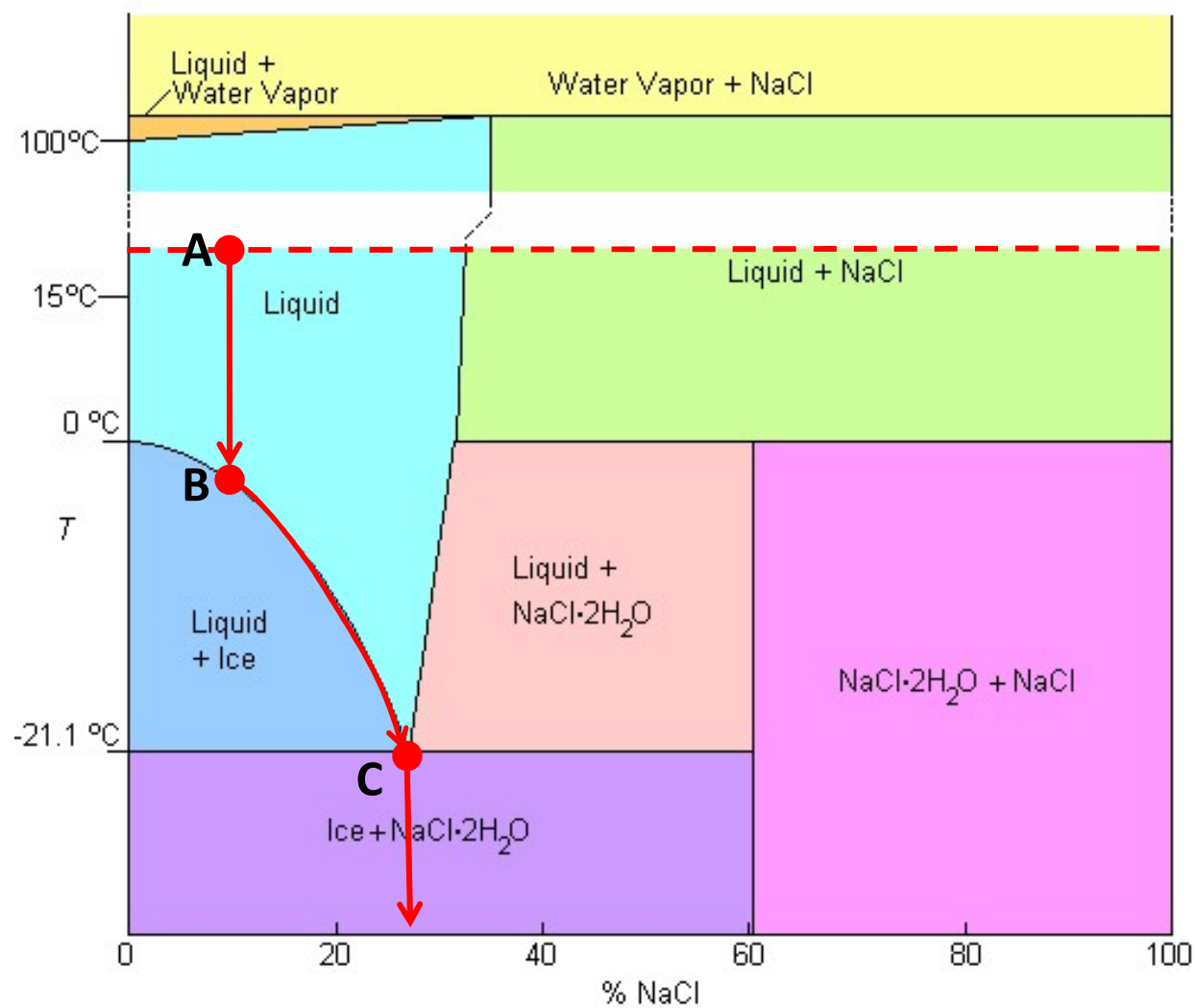
*massa solida costituita dall'insieme
dei cristalli di solvente e soluto*

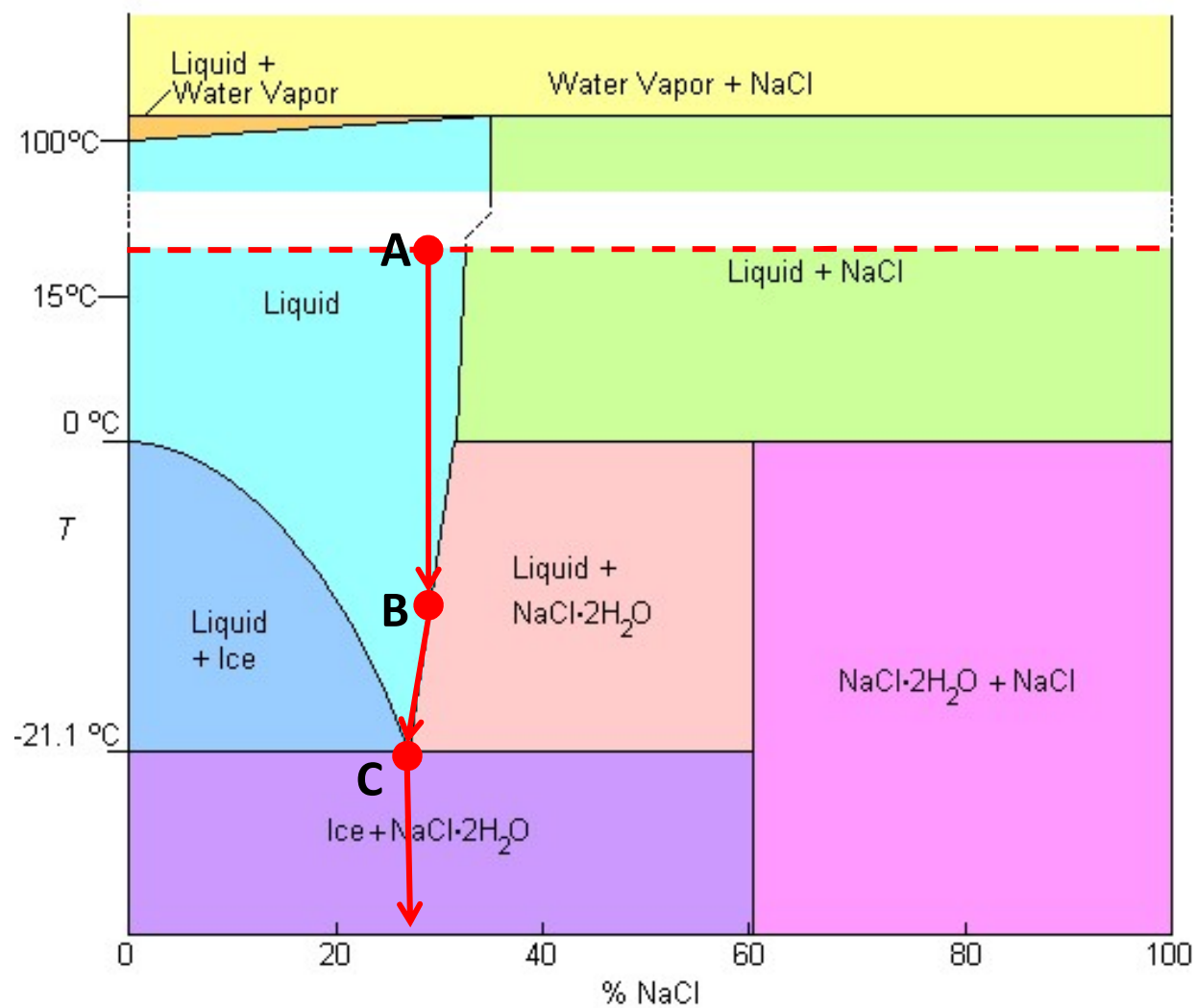
concentrazione eutettica

*concentrazione della soluzione da
cui si separa l'eutettico alla T_E*

diagramma di stato di una miscela binaria

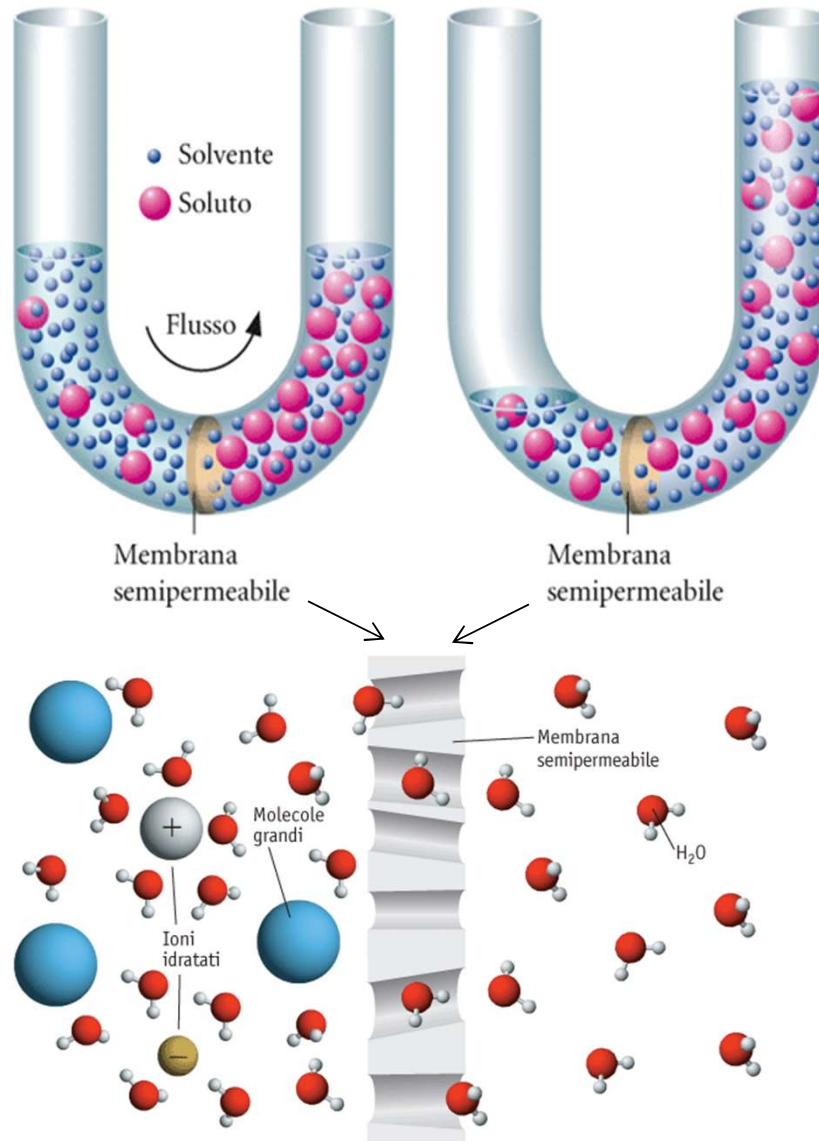






osmosi

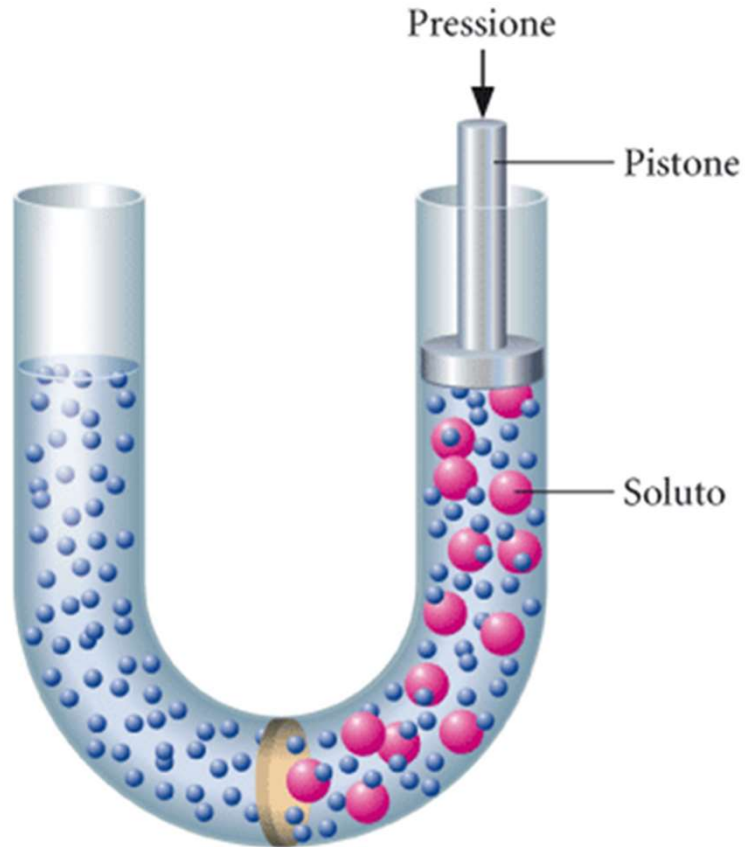
soluzione diluita
⇓
soluzione concentrata



osmosi

*migrazione spontanea del
solvente attraverso una
membrana semipermeabile
dalla soluzione più diluita a
quella più concentrata*

pressione osmotica



pressione osmotica

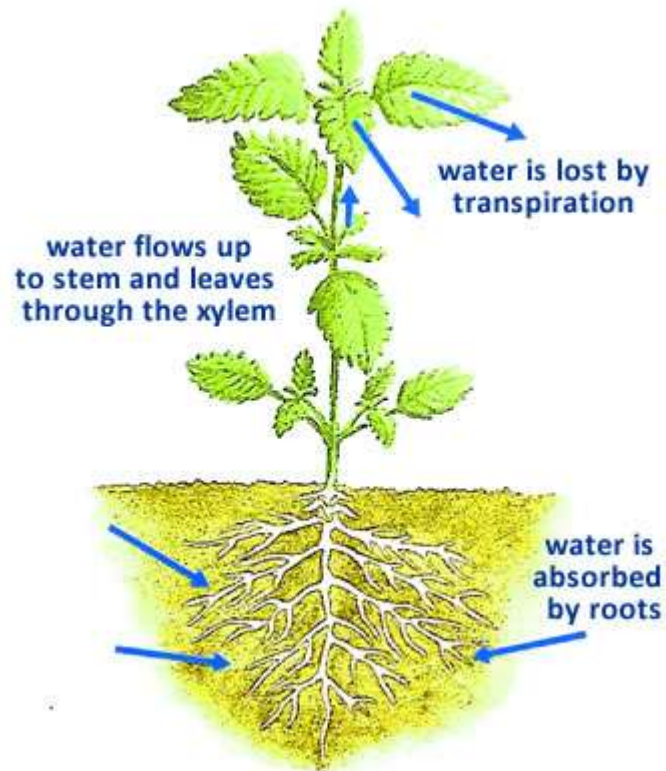
pressione che è necessario esercitare per fermare il flusso osmotico

$$\Pi = C R T$$

↑
pressione
osmotica

↑
concentrazione
molare

aspetti fisiologici dell'osmosi



(a) Crenazione



(b) Emolisi



osmosi inversa

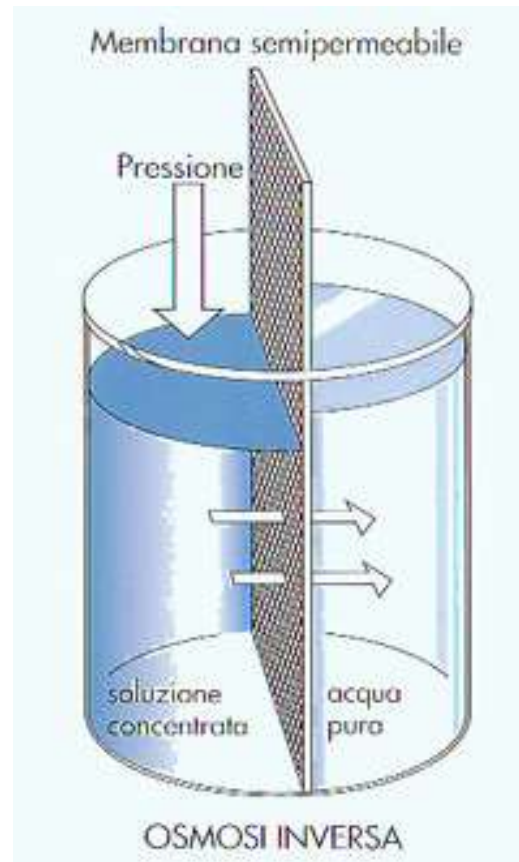


TABELLA 11.9

Applicazioni dell'osmosi inversa

Industria	Applicazione
Cosmetici	Preparazione di prodotti
Desalificatori	Acqua potabile, preparazione di bevande
Acqua potabile	Rimozione di sali minerali
Prodotti elettronici	Acqua con poche impurezze per processi manifatturieri
Alimentari	Prodotti chimici organici e a basso contenuto di sodio, per la preparazione dei cibi
Laboratori	Lavaggio vetreria
Farmaci	Acqua pura per la produzione su larga scala
Ristoranti	Acqua da bere, lavaggi

proprietà colligative ed elettroliti

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Pi = C R T$$

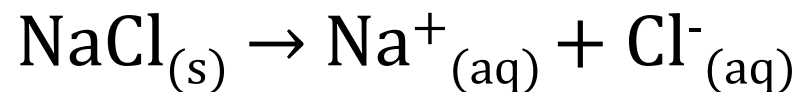
dipendono da M, m ossia dal
numero TOTALE di moli di soluto

per elettroliti si applica
un fattore correttivo
nel caso di elettroliti forti:

$$m \rightarrow i \cdot m$$

$$C \rightarrow i \cdot C$$

i : numero di ioni dissociati

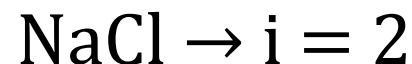


1 mole
NaCl

1 mole
Na⁺

1 mole
Cl⁻

totale di 2 moli



proprietà colligative ed elettroliti

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Pi = C R T$$

dipendono da M, m ossia dal
numero TOTALE di moli di soluto

per elettroliti si applica
un fattore correttivo
nel caso di elettroliti forti:

$$m \rightarrow i \cdot m$$

$$C \rightarrow i \cdot C$$

i: coefficiente di Van't Hoff

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

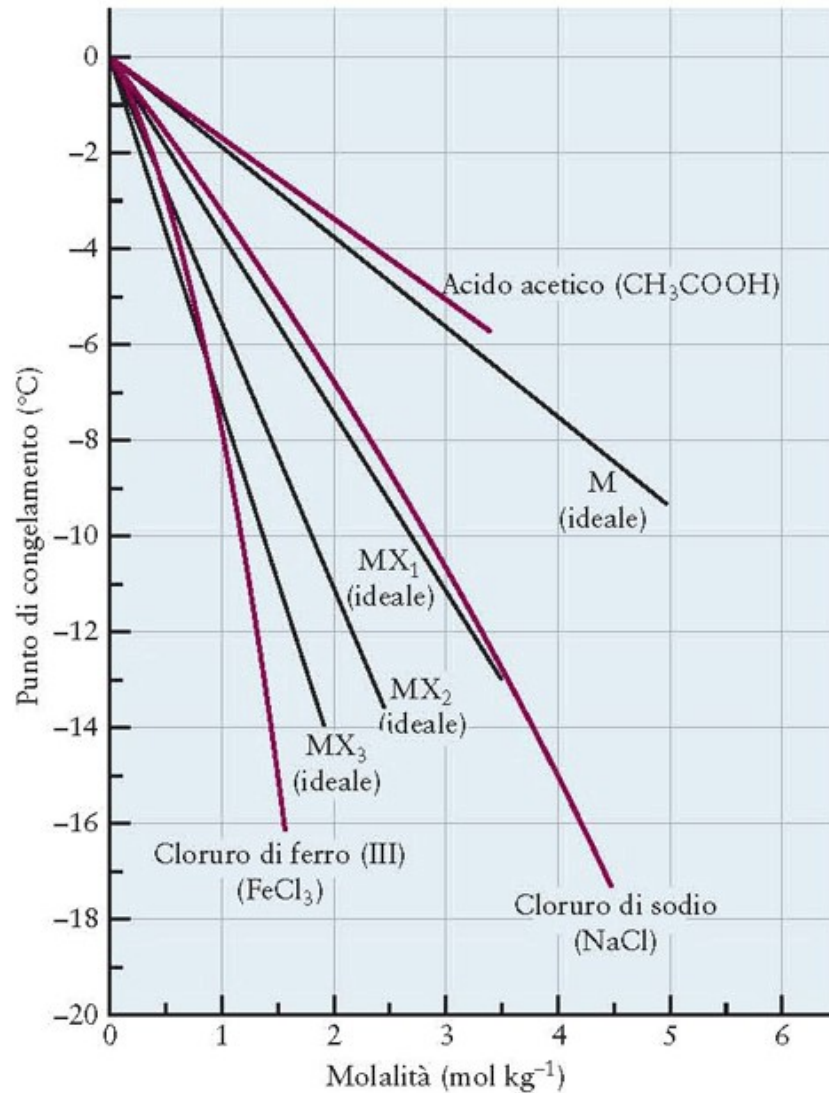
*grado di
dissociazione
(tra 0 e 1)*

*numero di ioni
costituenti
l'elettrolita*

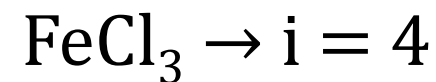
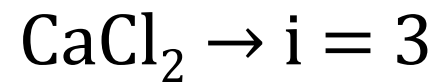
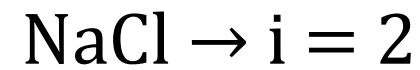
$$\alpha = 1 \rightarrow i = n \quad \text{elettroliti forti}$$

$$\alpha = 0 \rightarrow i = 1 \quad \text{non-elettroliti}$$

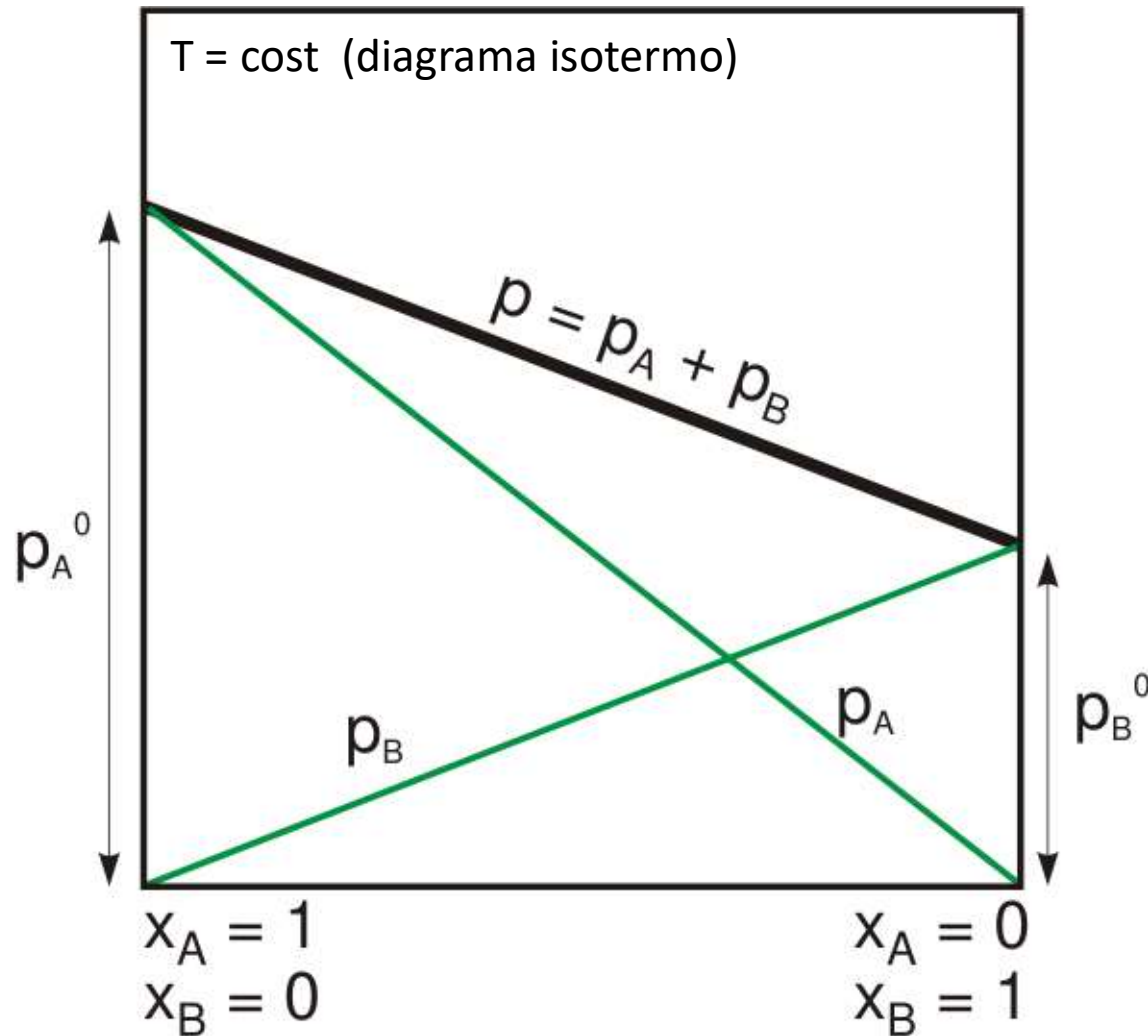
proprietà colligative ed elettroliti



esempi:



legge di Raoult (caso di un soluto volatile)



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

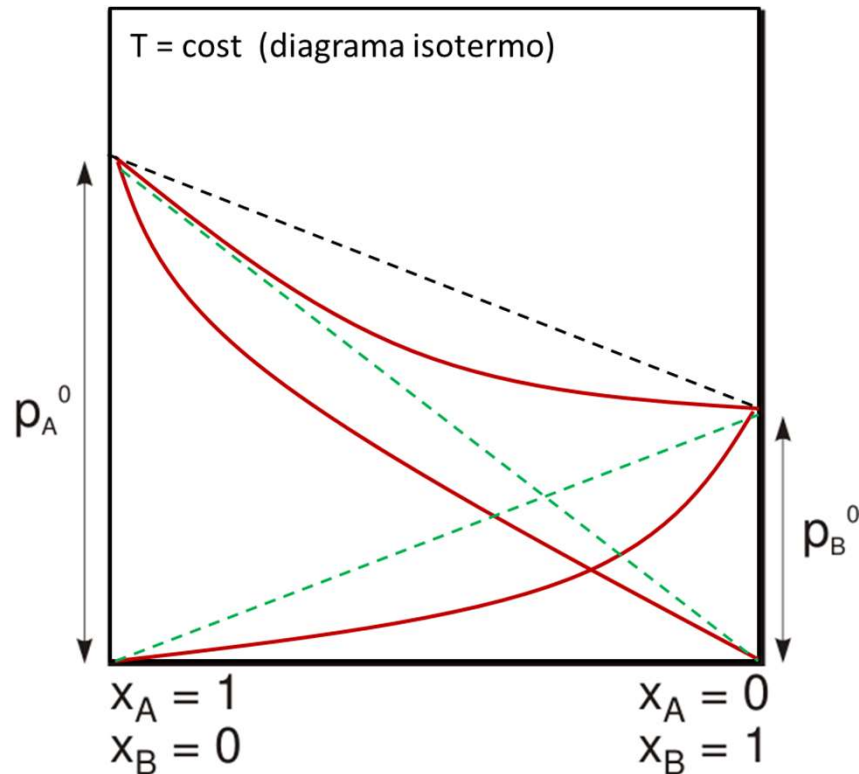
$$P_B = \chi_B \cdot P_B^0$$

*la pressione di vapore di
ciascuna specie è
proporzionale alla sua
frazione molare*

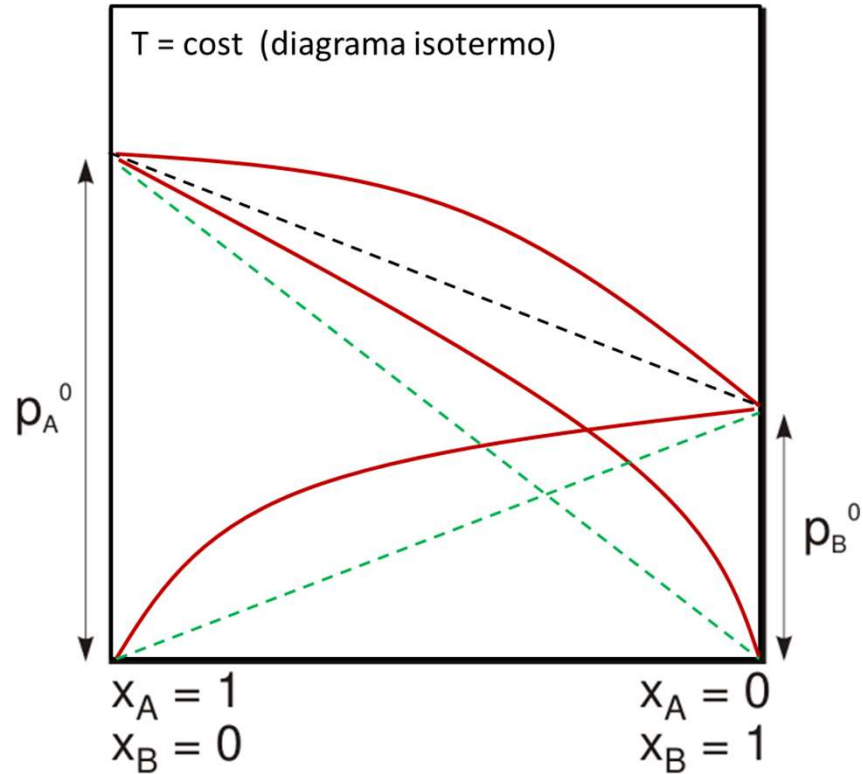
legge di Raoult (caso di un soluto volatile)

deviazioni dal comportamento ideale

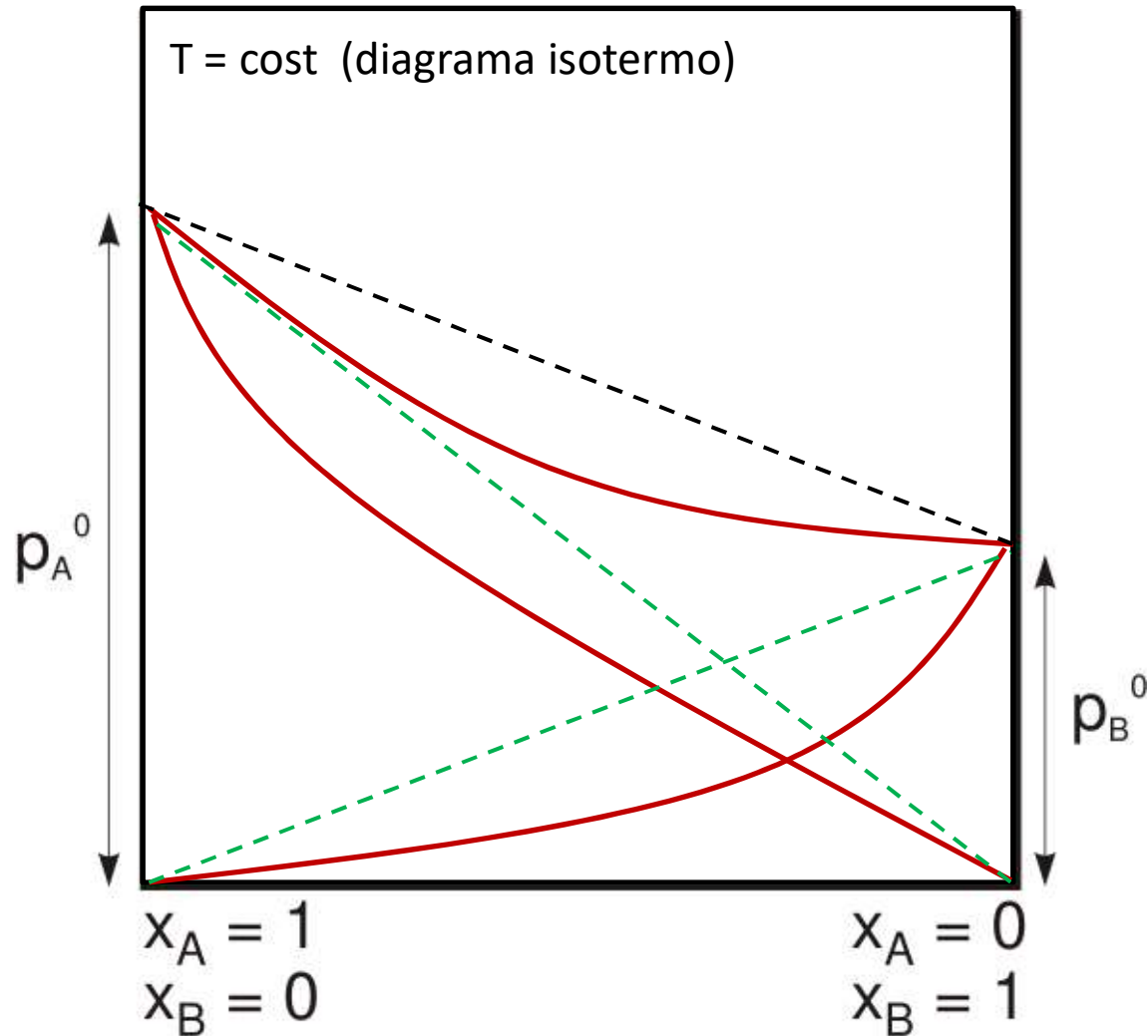
(deviazioni negative;
sviluppo di calore;
interazioni più forti)



(deviazioni positive;
assorbimento di calore;
interazioni più deboli)

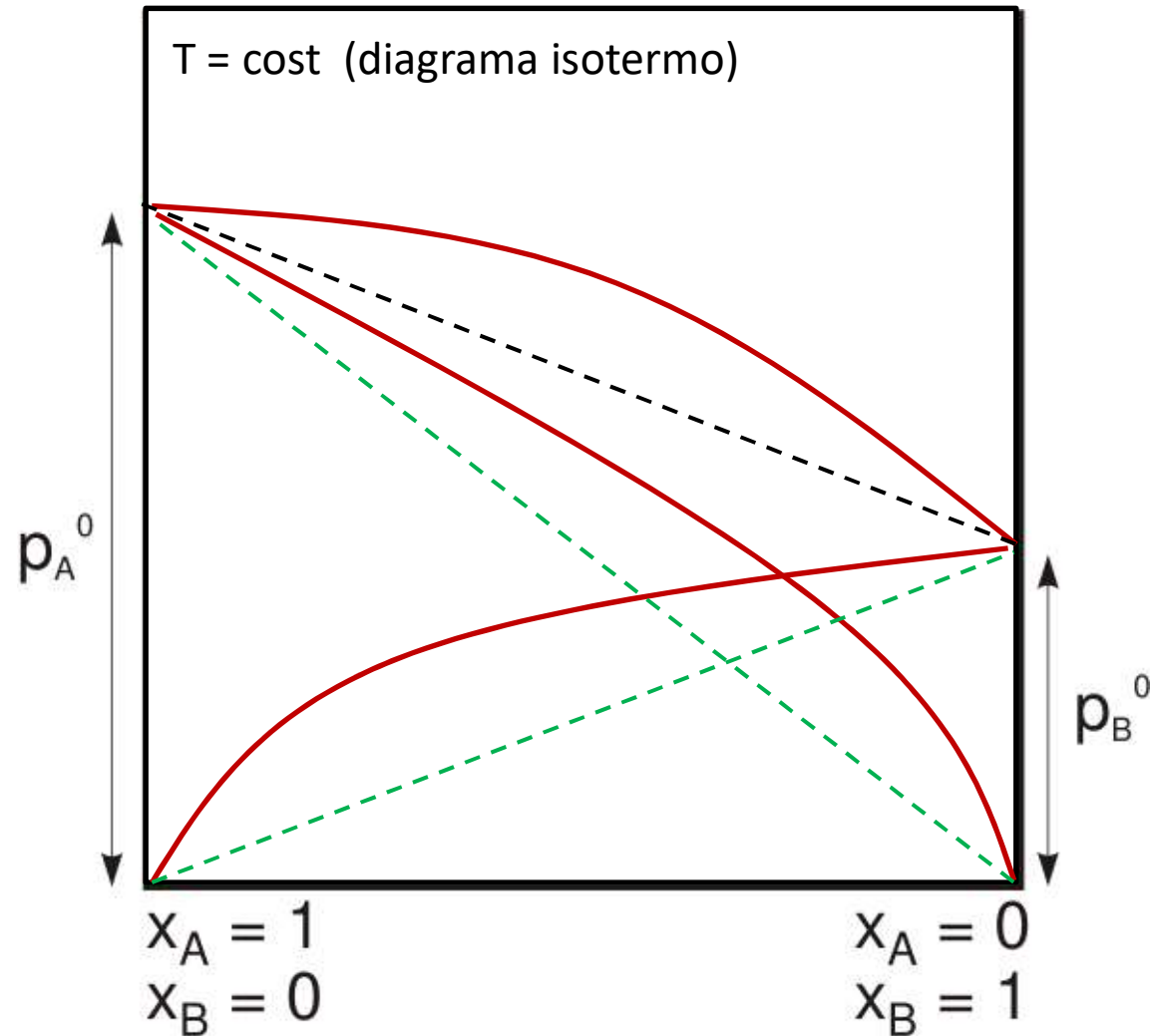


legge di Raoult (caso di un soluto volatile)



*deviazioni dal
comportamento
ideale*

legge di Raoult (caso di un soluto volatile)

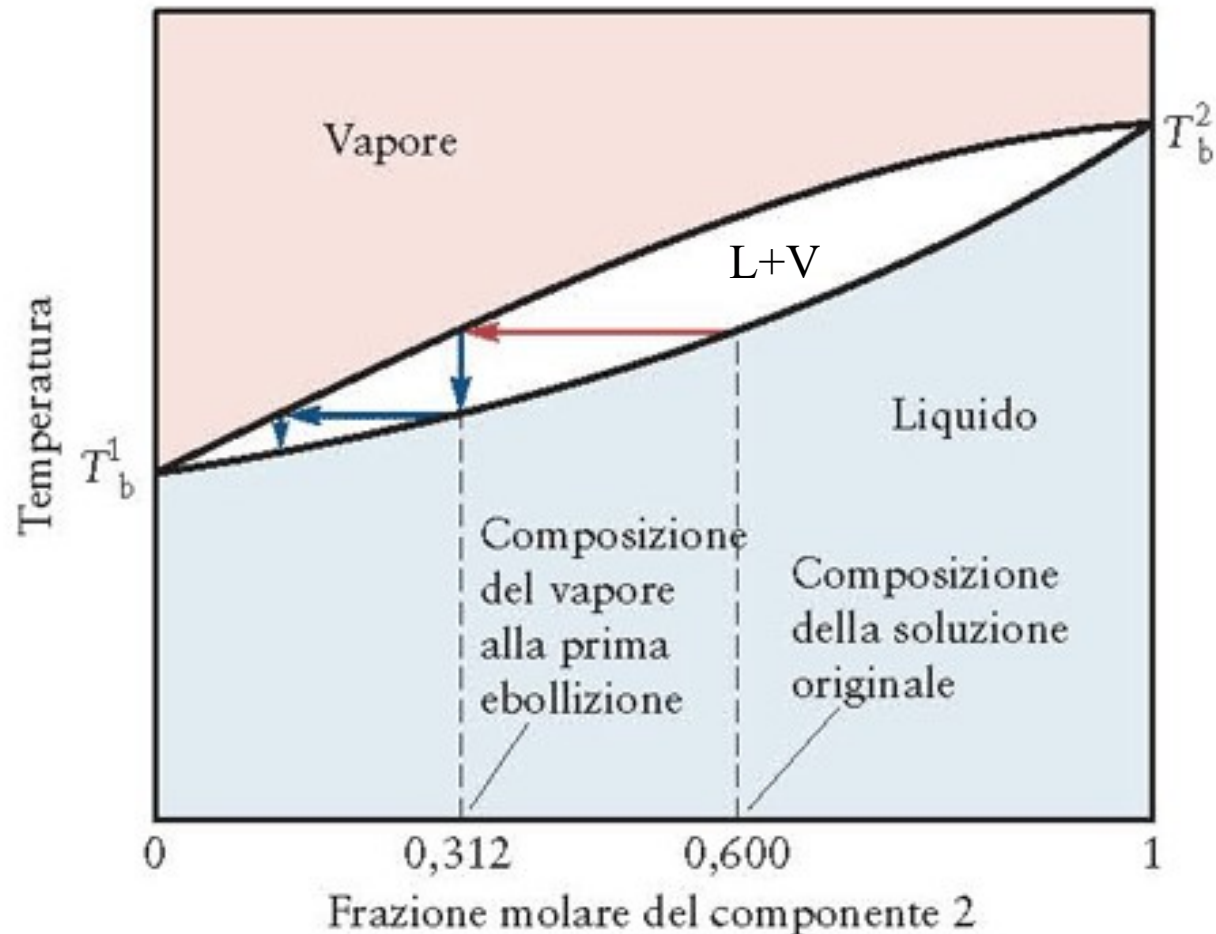


*deviazioni dal
comportamento
ideale*

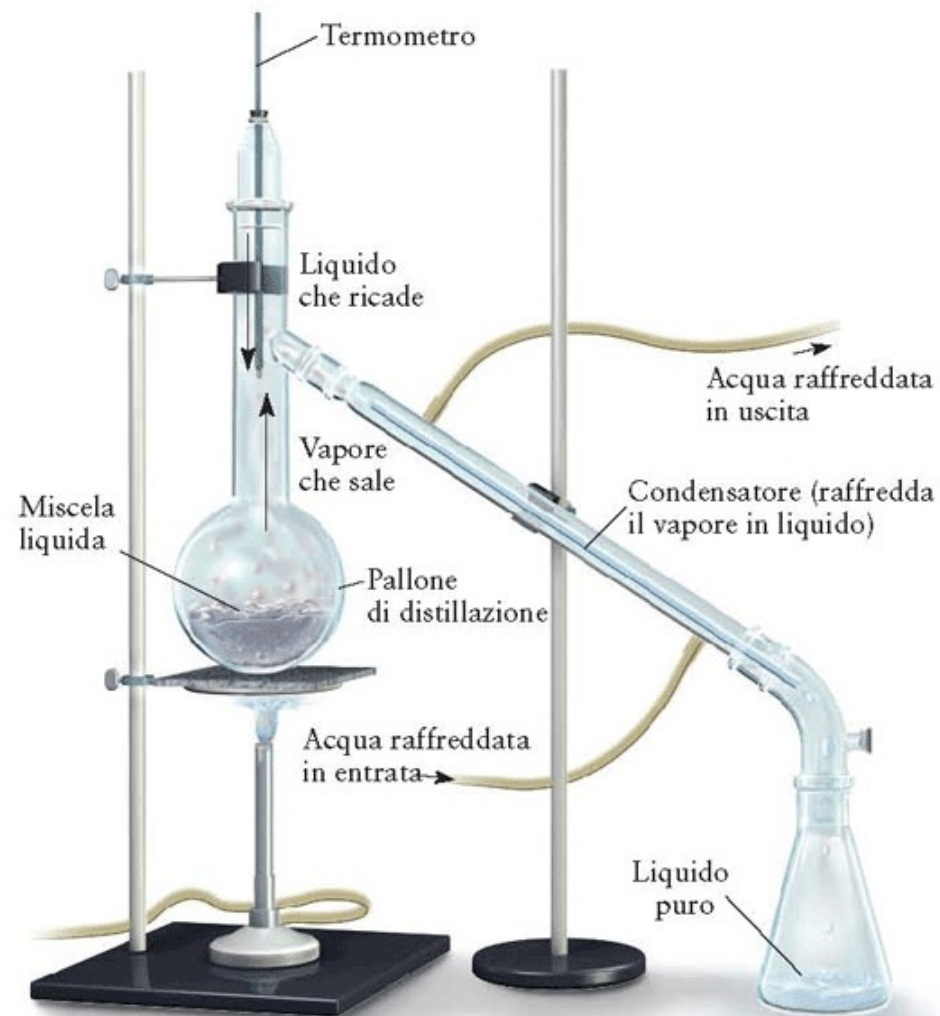
distillazione

*la fase liquida è in equilibrio con la fase vapore
più ricca del componente più volatile*

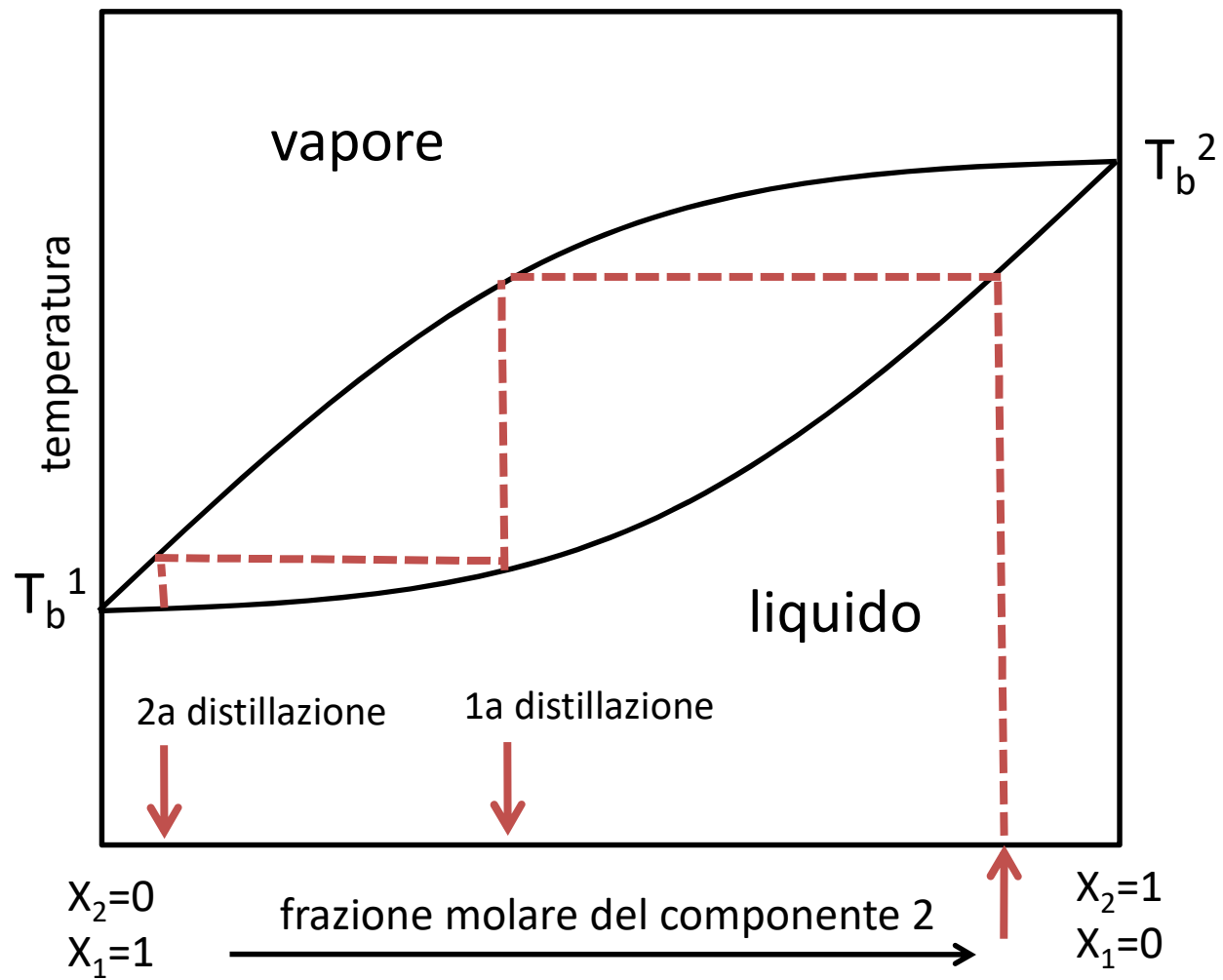
diagramma di stato “a lente” – isobaro (P cost)



apparato di distillazione

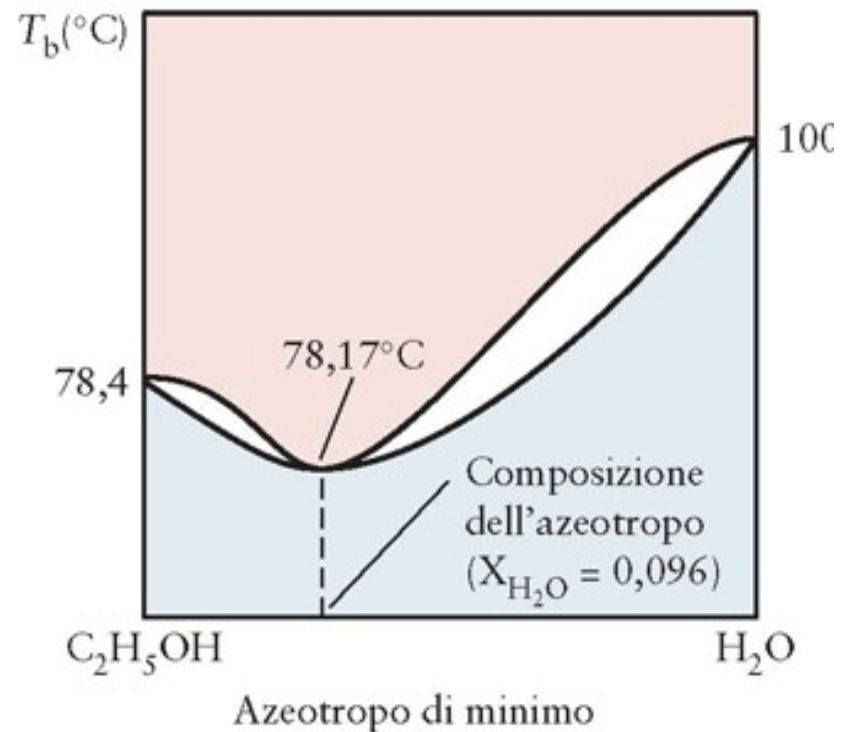
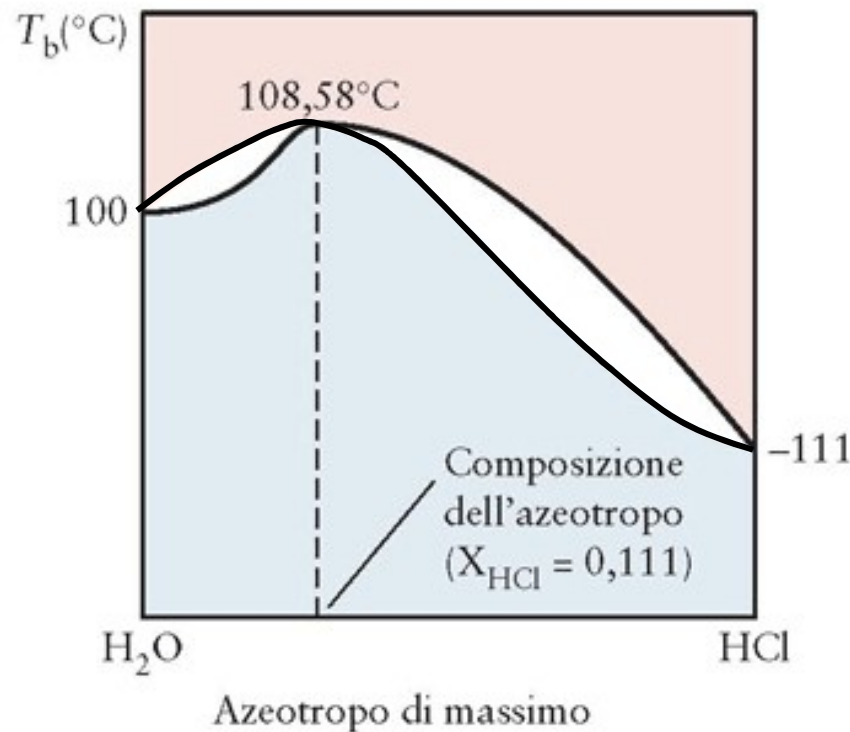


distillazione



miscele azeotropiche

miscele di due liquidi completamente miscibili nelle quali i componenti sono presenti secondo definite percentuali per le quali il vapore ha la stessa composizione del liquido



miscele azeotropiche

