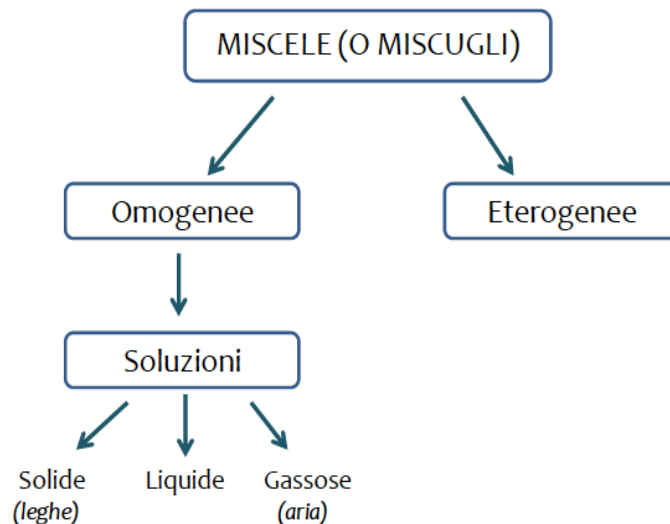


LE SOLUZIONI

Una soluzione è una miscela di due o più sostanze chimiche che sono mescolate in modo omogeneo in proporzioni variabili.

I componenti che costituiscono tali miscele si mescolano uniformemente e sono contenuti in un'unica fase, che può essere liquida, solida o gassosa.



Si indica con il nome di **solvente** la componente della soluzione che si presenta nello stato di aggregazione della soluzione stessa, e con quello di **soluto** l'altro.

Se **soluto** e **solvente** hanno lo stesso grado di aggregazione, si indica il solvente come la specie presente in quantità molecolare maggiore.

TIPI DI SOLUZIONE

1. **Soluzioni Gassose:** miscele gassose (es. aria)
2. **Soluzioni liquide:** gas disciolto in liquido (O₂ in acqua), liquido sciolto in liquido (acetone in acqua), solido sciolto in liquido (NaCl in acqua)
3. **Soluzioni solide:** gas in solido (H₂ in palladio), liquido sciolto in solido (Hg in Ag), solido sciolto in solido (lega per saldature)

SOLUZIONI LIQUIDE

Una **soluzione satura** contiene la massima quantità di soluto che si scioglie in un dato solvente a una specifica temperatura.

Una **soluzione insatura** contiene meno soluto di quello che ha la capacità di sciogliere.

Una **soluzione sovrasatura** contiene più soluto di quello presente in una soluzione satura.

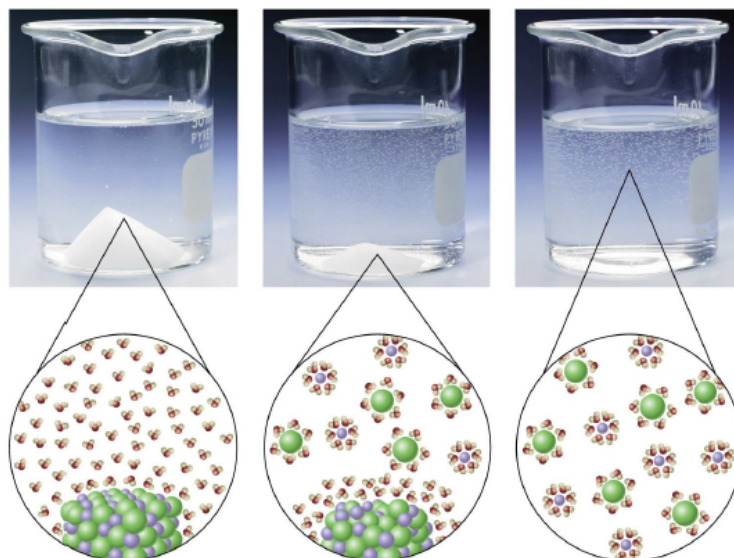
Ad esempio, la cristallizzazione è il processo in cui il soluto disciolto si separa dalla soluzione formando dei cristalli, costituendo il corpo di fondo.

La **solubilità** è la massima quantità di soluto per unità di volume di soluzione ad una data temperatura.

PROCESSO DI FORMAZIONE DI UNA SOLUZIONE – SOLUBILIZZAZIONE

Se consideriamo il processo da un punto di vista entropico, e quindi di aumento del disordine, la formazione di una soluzione è sempre favorita poiché si passa da una soluzione più ordinata (dove soluto e solvente sono separati), a una situazione in cui sono miscelati insieme, e quindi in una situazione di maggiore disordine.

Occorre prendere in considerazione anche il fattore entalpico, collegato alle forze di interazione tra le particelle per valutare il processo di formazione di una soluzione.



Durante il **processo** intervengono tre tipi di interazioni:

1. **Interazioni tra particelle del solvente**
2. **Interazioni tra particelle di soluto**
3. **Interazioni tra particelle di soluto e solvente**

In base all'intensità di tali interazioni, la soluzione tra due componenti si può formare, oppure no.

Essa è legata alla natura e intensità delle forze di interazione delle particelle di soluto e di solvente.

Fasi della formazione di una soluzione:

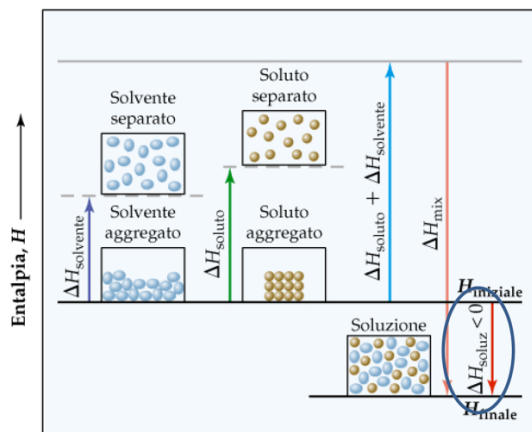
1. **Fase 1:** le particelle di solvente devono allontanarsi le une dalle altre, ossia si devono vincere le forze di interazione che ci sono tra tali particelle, e quindi il processo sarà endotermico poiché è richiesta energia, dove $\Delta H_1 > 0 \rightarrow \Delta H_{solvente} > 0$.
2. **Fase 2:** le particelle di soluto devono allontanarsi le une dalle altre, e quindi devono essere vinte le forze intermolecolari; ciò implica che bisogna fornire energia, e quindi il processo sarà endotermico poiché è richiesta energia, dove $\Delta H_2 > 0 \rightarrow \Delta H_{soluto} > 0$.
3. **Fase 3:** si ha l'interazione tra le particelle di soluto e di solvente, e quindi si stabiliscono delle attrazioni e quindi verrà rilasciata energia, e quindi il processo sarà esotermico, dove $\Delta H_{mix} < 0$.

E quindi si avrà che:

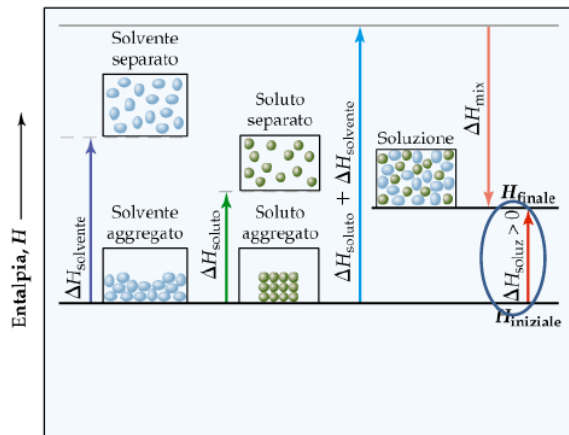
$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto} + \Delta H_{mix}$$

Ciò implica che il passaggio di un soluto in soluzione può essere esotermico ed endotermico, in base ai valori di $\Delta H_{solvente}$ e ΔH_{soluto} .

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto} + \Delta H_{mix}$$



Processo di solubilizzazione esotermico



Processo di solubilizzazione endotermico

Quindi il processo di formazione di una soluzione è esotermico se $\Delta H_{sol} < 0$ ed endotermico se $\Delta H_{sol} > 0$.

Processo esotermico (rilascio di energia): se la somma dei termini endotermici $\Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto}$ è minore del termine esotermico ΔH_{mix} , ciò significa che l'attrazione tra le particelle soluto-solvente è più forte dell'interazione tra le particelle di solvente e di quelle di soluto; in tal caso si ha la tendenza ad un'energia più alta o più bassa verso una situazione di maggiore disordine e ciò porta alla formazione di una soluzione.

Processo endotermico (assorbimento di energia): se la somma dei termini endotermici $\Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto}$ è maggiore del termine esotermico ΔH_{mix} , ciò significa che le interazioni tra le particelle di soluto-solvente sono più deboli delle interazioni tra le molecole di solvente e dell'attrazione tra le molecole di soluto; se l'entalpia di soluzione ΔH_{sol} è troppo grande, il fattore entropico guiderà la formazione della soluzione, ma se ΔH_{sol} è troppo grande la soluzione non si formerà.

Caso particolare

Nel caso in cui la somma $\Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto} \approx \Delta H_{mix}$, cioè le interazioni soluto-solvente sono simili alle interazioni tra le particelle del solvente e di soluto, allora l'entalpia di soluzione ΔH_{sol} è circa pari a zero, in questo caso si avrà una soluzione ideale (es. miscela di due gas).

La formazione della soluzione è dovuta dal fattore entropico, dove il processo di mescolamento è favorito poiché aumenta il disordine; quindi $\Delta S_{mix} > 0$, allora il processo sarà spontaneo ed il processo di variazione di energia libera associata al mescolamento sarà minore di zero $\Delta G_{mix} < 0$.

Se $\Delta H_{sol} \gg 0$, allora la formazione della soluzione può non avvenire per un punto di vista termodinamico.

ESEMPIO

Acqua + Benzene \rightarrow H₂O + C₆H₆

L'interazione tra acqua e benzene è un processo scarsamente esotermico perché il benzene è apolare e l'acqua polare; quindi, l'energia libera è minore di quella consumata nei due processi endotermici ($\Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto}$) e allora la formazione della soluzione non avviene.

Quindi due sostanze con forze intermolecolari dello stesso tipo e grandezza saranno verosimilmente solubili l'una nell'altra.

IL SIMILE SCIoglie IL SIMILE

Quindi si può affermare che:

1. Molecole non polari sono solubili in solventi non polari;
2. Molecole polari sono solubili in solventi polari (vedi legame a idrogeno)
3. Composti ionici sono più solubili nei solventi polari (i Sali si sciolgono più facilmente in acqua)

Il processo in cui uno ione è circondato da molecole di solvente disposto in modo specifico è detto *solvatazione*, se il solvente è l'acqua è chiamato ***idratazione***.

SOLUZIONI ACQUOSE

Si supponga di sciogliere un composto ionico (sale) nel solvente polare H₂O:

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{soluto} + \Delta H_{solvente} + \Delta H_{mix}$$

Dove:

$$\Delta H_{solvente} + \Delta H_{mix} = \Delta H_{idratazione}$$

Si ha che:

$$\Delta H_{soluto} > 0$$

$\Delta H_{idratazione} < 0$ dovuta alle forti interazioni ione-dipolo tra il soluto e le molecole polari in acqua.

E quindi si può dire che:

- $|\Delta H_{soluto}| < |\Delta H_{idratazione}| \rightarrow$ il processo di formazione della soluzione sarà esotermico, cioè l'energia per separare gli ioni del soluto è minore di quella liberata quando gli ioni interagiscono con le molecole di acqua. Le soluzioni quindi si scaldano leggermente.
- $|\Delta H_{soluto}| > |\Delta H_{idratazione}| \rightarrow$ il processo di formazione della soluzione sarà endotermico, quindi quando i soluti sono sciolti in acqua, le soluzioni si raffreddano leggermente.
- $|\Delta H_{soluto}| \approx |\Delta H_{idratazione}| \rightarrow$ non si osserva una variazione di temperatura.

La solubilità dei solidi in acqua è legata alla temperatura, cioè essa aumenta all'aumentare della temperatura; in alcuni casi anche se la temperatura aumenta la solubilità può diminuire.

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}$$

$$\text{Per soluzioni ideali} \begin{cases} \Delta H_{sol} = 0 \\ \Delta S_{sol} = -\frac{\Delta G_{sol}}{T} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \end{cases}$$

$$\Delta S_{sol} > 0 \longrightarrow \Delta G_{sol} < 0$$

Per soluzioni reali

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} + T \Delta S_{sol}$$

ΔH_{sol} si determina sperimentalmente

Qualitativamente vale la regola “**il simile scioglie il simile**” : due sostanze con forze intermolecolari dello stesso tipo e grandezza saranno verosimilmente solubili l’una nell’altra

- Molecole non polari sono solubili in solventi non polari
- Molecole polari sono solubili in solventi polari
- Composti ionici sono solubili in solventi polari

Quando due liquidi sono solubili l’uno nell’altro in tutte le proporzioni si dicono **miscibili**.

GAS DISCIOLTO IN UN LIQUIDO

Esse sono molto comuni (Acqua gassata \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). La solubilità di un gas in un liquido dipende dalla temperatura e dalla pressione. In generale, la solubilità di un gas diminuisce all’aumentare della temperatura (considerando la pressione costante = 1 atm).

Solubilità dell’ossigeno in acqua: la ridotta solubilità dell’ossigeno nell’acqua calda contribuisce al problema dell’inquinamento termico; ciò provoca la diminuzione dell’ossigeno.

Come già detto la concentrazione all’equilibrio di un gas disciolto in un liquido è proporzionale alla pressione del gas sovrastante la soluzione; la quantità di un gas che può essere sciolta in un determinato volume di liquido non è illimitata.

LEGGE DI HENRY

$$C = K_h * P$$

Dove:

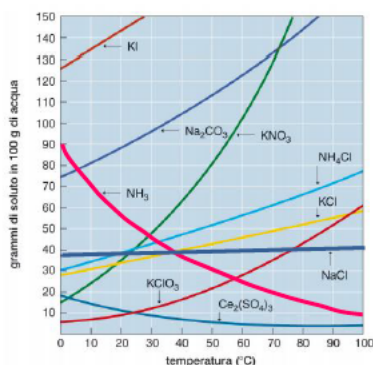
- C=concentrazione molare (mol/l);

- K_h =costante di Henry
- P =pressione (bar)

La costante di Henry dipenderà dal tipo di soluto e solvente e dalla temperatura. Per gas che reagiscono con l'acqua la concentrazione del gas disciolto è quella prevista, ma la quantità totale di gas disciolto risulterà sottostimata.

Temperatura e pressione

Temperatura



L'effetto della temperatura sulla solubilità dipende dal particolare soluto considerato. Anche se per la maggior parte delle sostanze solide la solubilità cresce all'aumentare della temperatura, ci sono sostanze la cui solubilità non dipende da T e altre per cui la solubilità diminuisce all'aumentare di T .

Pressione

Soluti solidi e liquidi: dipendenza trascurabile

Soluti gassosi: Legge di Henry "la solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale che esso esercita sulla soluzione"

$$s = k_H P$$

© Da Santic

40

MISURE DI CONCENTRAZIONE

La quantità di soluto in una soluzione è una proprietà notevole. Le caratteristiche di una soluzione diluita possono essere diverse rispetto ad una soluzione concentrata (tanto soluto). Per indicare la concentrazione di soluto ci sono diversi modi:

- Molarità (M)
- Molalità (m)
- Frazione molare (X)
- Percentuale in peso ($\%w$)

Concentrazione: quantità di soluto rispetto alla quantità di solvente

Solvente: componente presente in quantità maggiore

Soluto: componente presente in quantità minore

La soluzione ha la stessa fase del solvente.

Molarità $M = \frac{\text{moli}_{\text{soluto}}}{\text{volume (in L) della soluzione}} \quad \text{mol/L}$

Molalità $m = \frac{\text{moli}_{\text{soluto}}}{\text{massa (in Kg) di solvente}} \quad \text{mol/Kg}$

Percentuale in peso $\%_{w/w} = \frac{\text{grammi}_{\text{soluto}}}{\text{grammi}_{\text{soluto}} + \text{grammi}_{\text{solvente}}} \cdot 100$

Percentuale in volume $\%_{v/v} = \frac{\text{volume}_{\text{soluto}}}{\text{volume}_{\text{soluto}} + \text{volume}_{\text{solvente}}} \cdot 100$

Frazione molare

$$\left. \begin{aligned} X_{\text{soluto}} &= \frac{\text{moli}_{\text{soluto}}}{\text{moli}_{\text{soluto}} + \text{moli}_{\text{solvente}}} \\ X_{\text{solvente}} &= \frac{\text{moli}_{\text{solvente}}}{\text{moli}_{\text{soluto}} + \text{moli}_{\text{solvente}}} \end{aligned} \right\} X_{\text{solvente}} + X_{\text{soluto}} = 1$$

DILUIZIONE : Mescolamento Soluzione + Solvente

$$M_i V_i = M_f V_f$$

(VEDI APPUNTI ED ESERCIZI SUL QUADERNO VECCHIO)

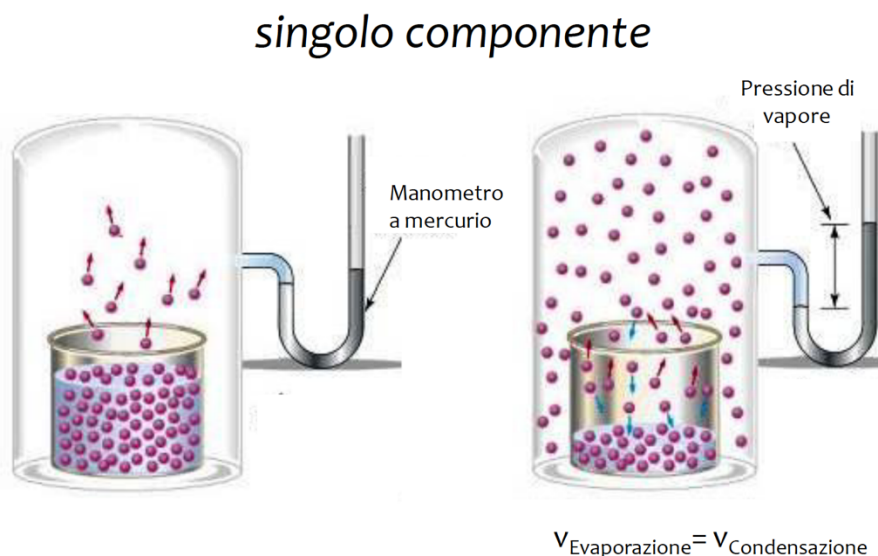
TENSIONE DI VAPORE – ABBASSAMENTO DELLA PRESSIONE DI VAPORE

La pressione di vapore di un liquido è la pressione del vapore sopra il liquido quando le due fasi si trovano in equilibrio dinamico (cioè, quando la velocità di vaporizzazione eguaglia la velocità di condensazione).

L'effetto di un soluto non elettrolita non volatile sulla pressione di vapore del liquido in cui è disciolto è che *la pressione di vapore della soluzione è più bassa della pressione di vapore del solvente puro*; infatti, ciò può accadere in due modi diversi.

La spiegazione più semplice del perché la pressione di vapore di una soluzione è più bassa di quella del solvente puro è legata al concetto stesso di equilibrio dinamico.

Nel caso di un liquido in equilibrio dinamico con il suo vapore si avrà che la velocità di vaporizzazione è uguale alla velocità di condensazione: quando viene aggiunto un soluto non volatile, però, le particelle di soluto interferiscono con la capacità delle particelle di solvente di evaporare; quindi, la velocità di vaporizzazione è perciò diminuita rispetto a quella del solvente puro.



La variazione nella velocità di vaporizzazione crea uno sbilanciamento: la velocità di condensazione ora è *maggiore* della velocità di vaporizzazione. L'effetto netto è che alcune molecole che erano nella fase gassosa condensano nel liquido; di conseguenza, il numero di molecole nella fase

gassosa si riduce e ciò causa la diminuzione della velocità di condensazione. Alla fine, le due velocità ritornano uguali, ma soltanto dopo che la concentrazione delle molecole di solvente nella fase gassosa è diminuita.

Il risultato è una pressione di vapore più bassa per la soluzione rispetto al solvente puro. Una spiegazione più profonda del perché la pressione di vapore di una soluzione è più bassa di quella del solvente puro è legata alla tendenza verso il mescolamento (verso una maggiore entropia). Si ricordi che una soluzione concentrata è una soluzione *assetata*, che ha la capacità di richiamare il solvente. Si può osservare una dimostrazione “drammatica” di questa tendenza ponendo una soluzione concentrata di un soluto non volatile e un bicchiere contenente il solvente puro in un contenitore sigillato.

sistema a più componenti



Nel tempo, il livello di solvente puro diminuirà e il livello della soluzione crescerà poiché le molecole evaporeranno dal solvente puro e condenseranno nella soluzione.

Si noti la somiglianza tra questo processo e la disidratazione provocata dall'ingestione di acqua salata. In entrambi i casi, una soluzione concentrata possiede la capacità di attirare il solvente. La ragione sta nella tendenza naturale al mescolamento. Se un solvente puro e una soluzione concentrata vengono posti in un bicchiere, formeranno naturalmente una miscela in cui la soluzione diventa meno concentrata rispetto al suo valore iniziale.

In modo analogo, se un solvente puro e una soluzione concentrata sono posti in un contenitore sigillato, anche se si trovano in bicchieri separati, i due si

misceleranno in modo tale che la concentrazione della soluzione diminuisce.

Il trasferimento netto di solvente dal bicchiere contenente solvente puro a quello contenente la soluzione mostra che la pressione di vapore della soluzione è minore di quella del solvente puro. Via via che le molecole di solvente evaporano, la pressione di vapore nel contenitore sigillato cresce. Prima che l'equilibrio dinamico possa essere raggiunto, tuttavia, la pressione supera la pressione di vapore della soluzione, causando la condensazione delle molecole nella soluzione.

Perciò, le molecole evaporano costantemente dal solvente puro, ma la pressione di vapore del solvente non è mai raggiunta poiché le molecole lasciano costantemente il bicchiere del solvente puro per andare nel bicchiere della soluzione. Il risultato è un continuo trasferimento di molecole dal solvente puro alla soluzione.

È possibile quantificare la pressione di vapore di una soluzione con la **Legge di Raoult**:

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

In questa equazione, **$P_{\text{soluzione}}$** è la pressione di vapore della soluzione, **X_{solvente}** è la frazione molare del solvente, e **$P^{\circ}_{\text{solvente}}$** è la pressione di vapore del solvente puro alla stessa temperatura.

Per esempio, si supponga che un campione d'acqua a 25°C contenga 0.900 mol di acqua e 0.100 mol di un soluto non volatile come il saccarosio. L'acqua pura avrebbe una pressione di vapore di 23.8 torr. La pressione di vapore della soluzione si calcola come segue:

$$P_{\text{soluzione}} = X_{\text{H}_2\text{O}} P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.900(23.8 \text{ torr}) = 21.4 \text{ torr}$$

La pressione di vapore della soluzione è direttamente proporzionale alla quantità di solvente nella soluzione. Poiché le particelle di solvente costituiscono il 90% della totalità delle particelle nella soluzione, la pressione di vapore della soluzione è il 90% della pressione di vapore del solvente puro.

Per arrivare ad una equazione che mostri di quanto la pressione di vapore viene abbassata da un soluto, si definisce l'**abbassamento della**

pressione di vapore (ΔP) come la differenza della pressione di vapore tra il solvente puro e la soluzione:

$$\Delta P = P^\circ \text{solvente} - P \text{soluzione}$$

Quindi, per una soluzione a due componenti, si può sostituire **$X_{\text{solvente}} = 1 - X_{\text{soluto}}$** nella legge di Raoult, come segue:

$$P_{\text{soluzione}} = X_{\text{solvente}} P^\circ \text{solvente}$$

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

$$P^\circ \text{solvente} - P_{\text{soluzione}} = X_{\text{soluto}} P^\circ \text{solvente}$$

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

Quest'ultima equazione indica che l'abbassamento della pressione di vapore è direttamente proporzionale alla frazione molare del soluto.

PRESSIONE DI VAPORE DELLE SOLUZIONI CONTENENTI UN SOLUTO VOLATILE (NON ELETTROLITA)

Alcune soluzioni contengono, oltre a un solvente volatile, anche un *soluto* volatile. In questo caso *entrambi*, solvente e soluto, contribuiscono alla pressione di vapore totale della soluzione.

Una soluzione come questa può essere una ***soluzione ideale*** (nel qual caso essa seguirà la legge di Raoult a tutti i valori di concentrazione sia del solvente che del soluto) o può essere non ideale (nel qual caso non seguirà la legge di Raoult).

Una soluzione ideale è simile concettualmente ad un gas ideale. Proprio come un gas ideale segue in modo esatto la legge ideale dei gas, anche una soluzione ideale segue in modo esatto la legge di Raoult.

In una soluzione ideale, le interazioni soluto-solvente sono confrontabili alle interazioni soluto-soluto e solvente-solvente. In questo tipo di soluzione, il soluto diluisce semplicemente il solvente e si osserva il comportamento ideale. La pressione di vapore di ognuna delle componenti della soluzione è data dalla legge di Raoult entro tutto l'intervallo di composizione della

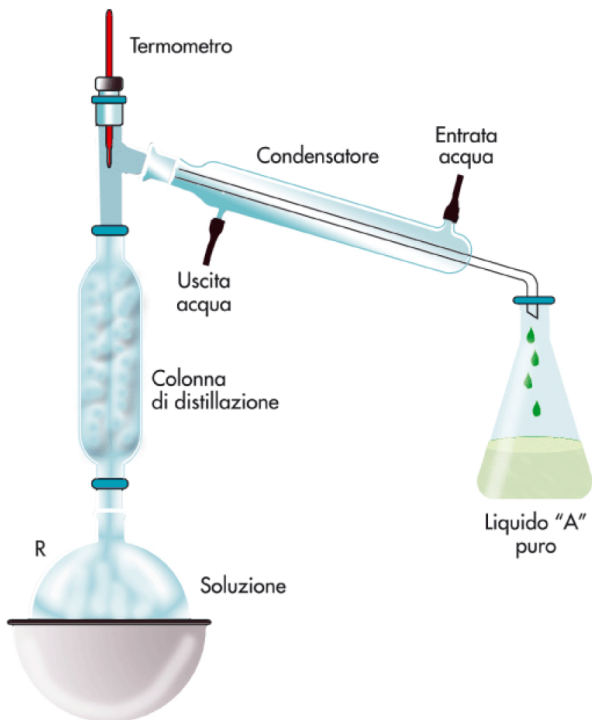
soluzione. Per una soluzione a due componenti contenente i liquidi A e B, si può scrivere:

- $P_A = X_A P_A^\circ$
- $P_B = X_B P_B^\circ$

La pressione totale in equilibrio con una soluzione come questa è data dalla somma delle pressioni parziali:

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B$$

Ad esempio si ha che:



Soluzione A+B con

$$X_A = 0.7$$

$$X_B = 1 - X_A = 0.3$$

$$p_A^\circ = 500 \text{ torr}$$

$$p_B^\circ = 250 \text{ torr}$$

$$\begin{aligned} P_1 &= P_A + P_B = x_A P_A^\circ + x_B P_B^\circ = \\ &= 500 \cdot 0.7 + 250 \cdot 0.3 = 425 \text{ torr} \end{aligned}$$

Nella fase vapore:

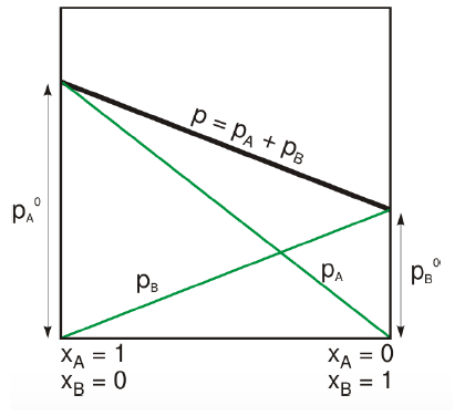
$$X'_A = \frac{P_A}{P} = \frac{500 \cdot 0.7}{425} = 0.82 \quad X'_B = 0.18$$

Ricondensando la fase vapore:

$$\begin{aligned} P_2 &= P_A + P_B = P_A^\circ X'_A + P_B^\circ X'_B = \\ &= 500 \cdot 0.82 + 250 \cdot 0.18 = 455 \text{ torr} \end{aligned}$$

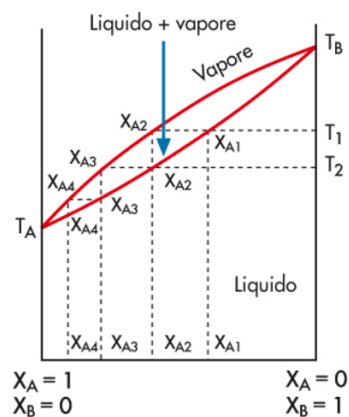
$$X''_A = \frac{P_A}{P} = \frac{500 \cdot 0.82}{455} = 0.90 \quad X''_B = 0.10$$

LEGGE DI RAOULT – SOLUZIONI IDEALI



Questa figura mostra il grafico della pressione di vapore in funzione della composizione della soluzione per una soluzione ideale a due componenti. In una soluzione non ideale, le interazioni soluto-solvente sono o più forti o più deboli delle interazioni solvente-solvente.

Se le interazioni soluto-solvente sono più forti, allora il soluto tende ad evitare che il solvente vaporizzi facilmente come farebbe altrimenti. Se la soluzione è sufficientemente diluita, l'effetto è piccolo e la legge di Raoult viene seguita in via approssimata. Ma, se la soluzione non è diluita, l'effetto è significativo e la pressione di vapore della soluzione è *più bassa* di quella prevista dalla legge di Raoult.



Nello stato "A" il liquido viene riscaldato fino ad assumere una certa temperatura di ebollizione; nello stato "B" da liquido si passa a vapore; nello stato "C" il vapore condensa, micro-goccioline di liquido che possono ricadere nel recipiente di ebollizione, oppure a causa delle vampate di calore provenienti dal recipiente possono nuovamente evaporare seguendo lo stesso principio (evapora più facilmente il componente più volatile), quindi

questa nuova composizione avrà una maggiore presenza del componente più volatile.

I processi di condensazione ed evaporazione susseguono lungo tutta la colonna muovendosi verso l'alto, e il vapore sarà sempre più ricco della componente più volatile. Ad un certo punto la colonna viene bloccata e il flusso di vapore che contiene praticamente solo la componente B viene deviato verso un tubo laterale tramite la "storta"; questo tubo è raffreddato in modo da far condensare il vapore e dare un liquido B puro. Il tutto è monitorato con un termometro; se la temperatura $T > T_{ebb}(B)$ la distillazione viene interrotta.

Se, invece, le interazioni soluto-solvente sono più deboli delle interazioni solvente-solvente, il soluto tende a permettere una maggiore vaporizzazione di quanto avverrebbe con il solo solvente. Se la soluzione non è diluita, l'effetto è significativo e la pressione di vapore della soluzione è *maggiore* di quanto previsto dalla legge di Raoult.

SOLUZIONI REALI

Si discostano dall'idealità in quanto l'entalpia di mescolamento è diverso da zero. La fase vapore si arricchisce di più della fase più volatile.

Deviazioni positive → La pressione di vapore saturo della soluzione è maggiore rispetto a quella ideale, questo significa che i due liquidi evaporano più facilmente rispetto alla situazione ideale.

La pressione di tensione (P_t) è maggiore di quanto previsto dalla legge di Raoult; ciò significa che le interazioni tra le particelle A e B sono più deboli rispetto a quelle dei liquidi puri, e quindi. Le molecole possono staccarsi più facilmente dalla superficie:

FORZE A-B < FORZE (A-A) & FORZE (B-B)

Deviazioni negative → La pressione di vapore è inferiore rispetto al valore ideale previsto, questo significa che le molecole hanno maggiore difficoltà a fuggire dalla superficie perché le interazioni molecolari tra A e B sono maggiori di quelle dei liquidi puri.

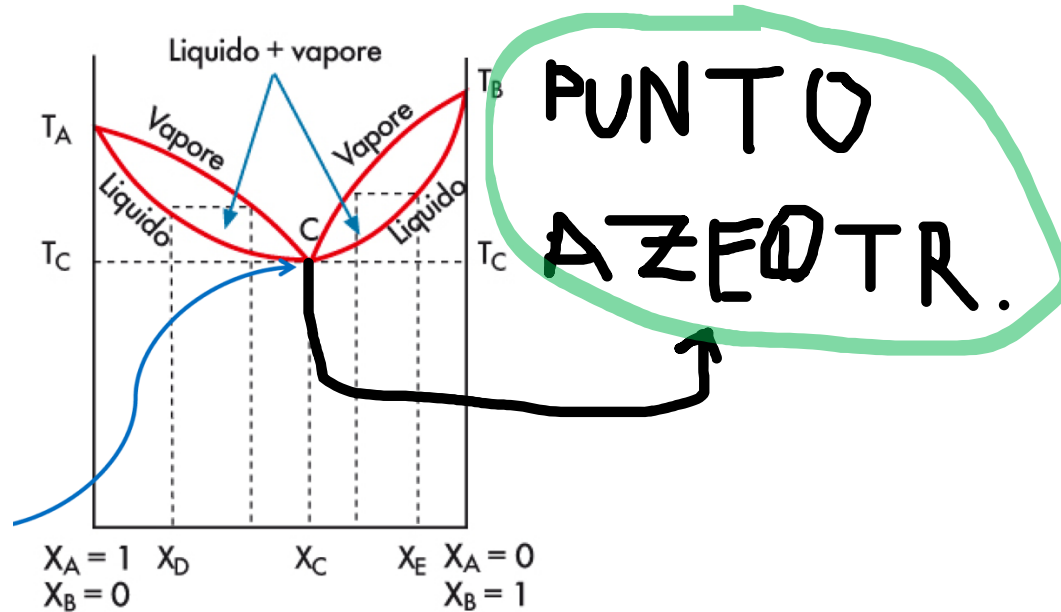
La pressione di tensione è minore di quanto previsto dalla legge di Raoult:

FORZE (A-B) > FORZE(A-A) & FORZE (B-B)

Infatti:

$H_{prodotti} > H_{reagenti} \rightarrow$ soluzione formata solo per il contributo entropico

Se la TENSIONE DI VAPORE = PRESSIONE ESTERNA \rightarrow Si ha l'ebollizione



Esistono due deviazioni della idealità degli azeotropi:

Azeotropo Basso-Bollente:

Si riferisce a una deviazione positiva della idealità rispetto alla legge di Raoult. In questo caso la temperatura dell'azeotropo è più bassa delle temperature di ebollizione dei due liquidi puri.

Azeotropo Alto-Bollente:

Cioè dovuto a una deviazione negativa dell'idealità, in questo caso la temperatura dell'azeotropo sarà superiore ad entrambe le temperature di ebollizione dei liquidi puri.

Le proprietà delle soluzioni liquide sono ottenute mescolando un *solvente* (componente liquido) + *soluto* (componente solido, non volatile)

PROPRIETÀ COLLIGATIVE

Il solvente al quale si aggiunge un soluto, che deve avere le seguenti proprietà:

1. Il soluto, si deve sciogliere completamente nel solvente;
2. Il soluto non deve essere volatile;
3. Il soluto e il solvente non devono essere solubili allo stato solido.

L'effetto della presenza di un soluto non volatile fa sì che solo le molecole di solvente possano evaporare dalla superficie della soluzione.

Sulla superficie della soluzione saranno presenti sia molecole di solvente che molecole di soluto; le posizioni occupate dalle particelle di soluto sono punti in cui non è possibile al solvente evaporare, quindi tanto più soluto è presente, tanto minore sarà la possibilità del solvente di evaporare.

L'effetto dell'abbassamento di pressione inciderà anche sulla temperatura di ebollizione, sulla T di congelamento e sulla pressione osmotica.

Aggiungendo un soluto in un solvente, le proprietà del liquido (soluzione) cambiano.

Quattro proprietà delle soluzioni liquide diluite corrispondono a:

1. **Abbassamento della pressione di vapore**, che determina l'**innalzamento del punto di ebollizione** (innalzamento ebulloscopico);
2. **Abbassamento del punto di congelamento** (abbassamento crioscopico);
3. **Pressione osmotica**;

Queste proprietà chimico-fisiche delle soluzioni, legate alla presenza di un soluto non volatile prendono nome di **proprietà colligative**.

Per **soluzioni a comportamento ideale** dipendono solo dal **numero di molecole** di soluto presenti nella soluzione e non dalla loro natura (dimensioni, massa molecolare ecc.)

Se la soluzione può essere considerata a comportamento ideale, per la legge di Raoult si ha che:

$$\rightarrow P_{soluz} = P(A) + P(B) = X(A)P(A)^* + X(B)P(B)^*$$

$$\rightarrow P_{soluz} = X(A)P(A)^* \quad \text{dove } X(A) < 1$$

Dove:

- $X(A)$ = frazione molare solvente
- $X(B)$ = frazione molare soluto
- $P(B)^* = 0$ (poichè non volatile)

E quindi si ottiene un abbassamento della pressione di vapore, tanto più elevata, quanto più soluto è presente.

$$\rightarrow P_{soluz} < P(A)^*$$

Si vuole ricavare l'abbassamento relativo di vapore:

Soluzione: {A = SOLVENTE; B = SOLUTO

$$P_{soluz} = X(A)P(A)^* \rightarrow P_{soluz} = (1 - X(B))P(A)^*$$

$$P_{soluz} = P(A)^* - P(A)^*X(B)$$

$$\Delta P = P(A)^* - P_{soluz} = P(A)^* X(B)$$

$$\frac{P(A)^* - P_{soluz}}{P(A)^*} = X(B) \frac{\Delta P}{P(A)^*} = X(B)$$

DOVE $\frac{\Delta P}{P(A)^*}$ SI PUÒ SEMPLIFICARE

E quindi si ottiene che:

$$\frac{\Delta P}{P(A)^*} = X(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)}$$

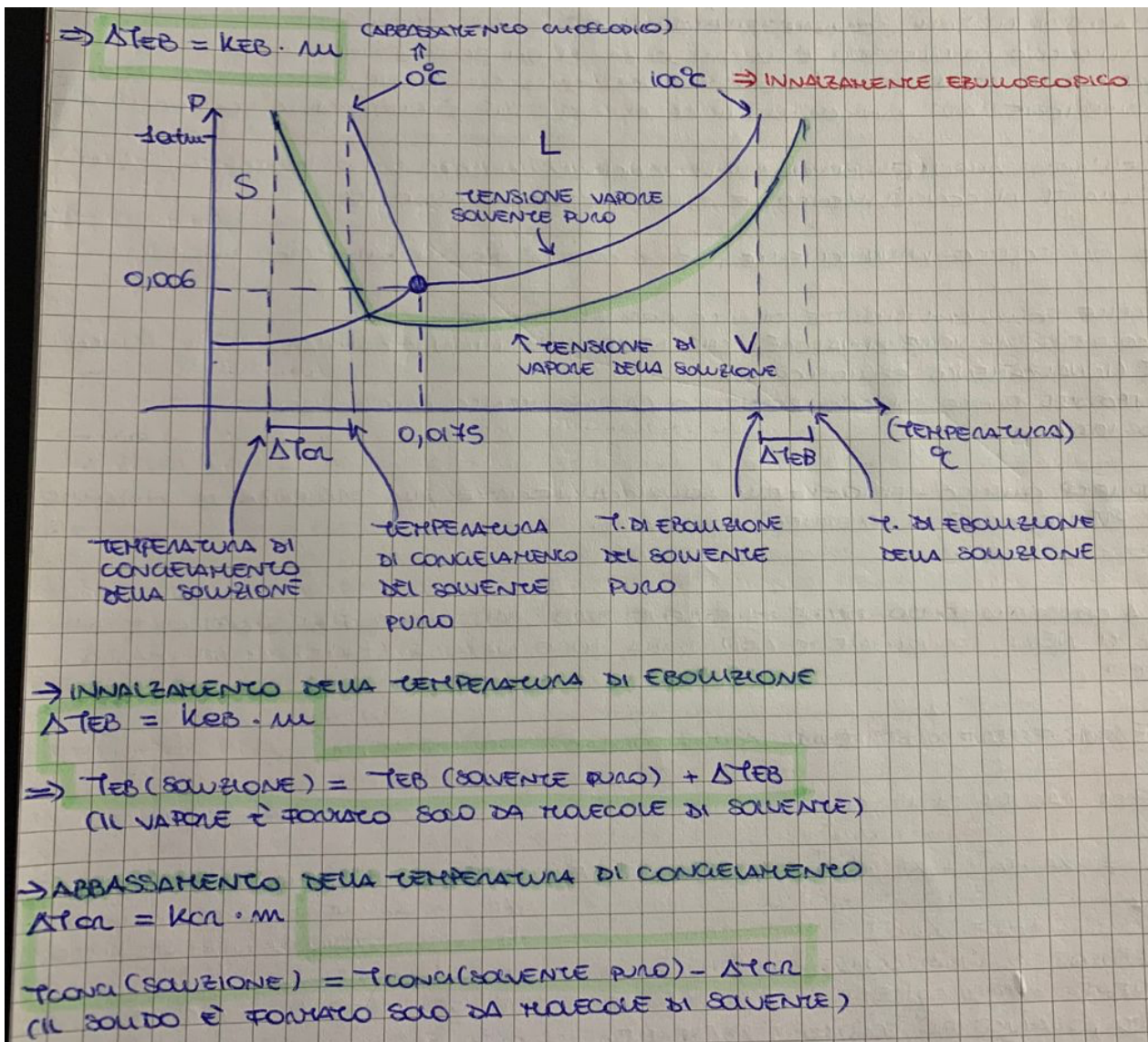
Se $X(B) \ll 1$ (Soluzioni molto diluite) $\rightarrow n(B) \ll n(A)$

La variazione di temperatura crioscopica implica un abbassamento crioscopico e quindi un congelamento della soluzione:

$$\rightarrow \Delta T_{cr} = K(cr) m \text{ dove } m = \text{molalità}$$

La variazione di temperatura di ebollizione implica un innalzamento ebullioscopico e quindi l'ebollizione della soluzione:

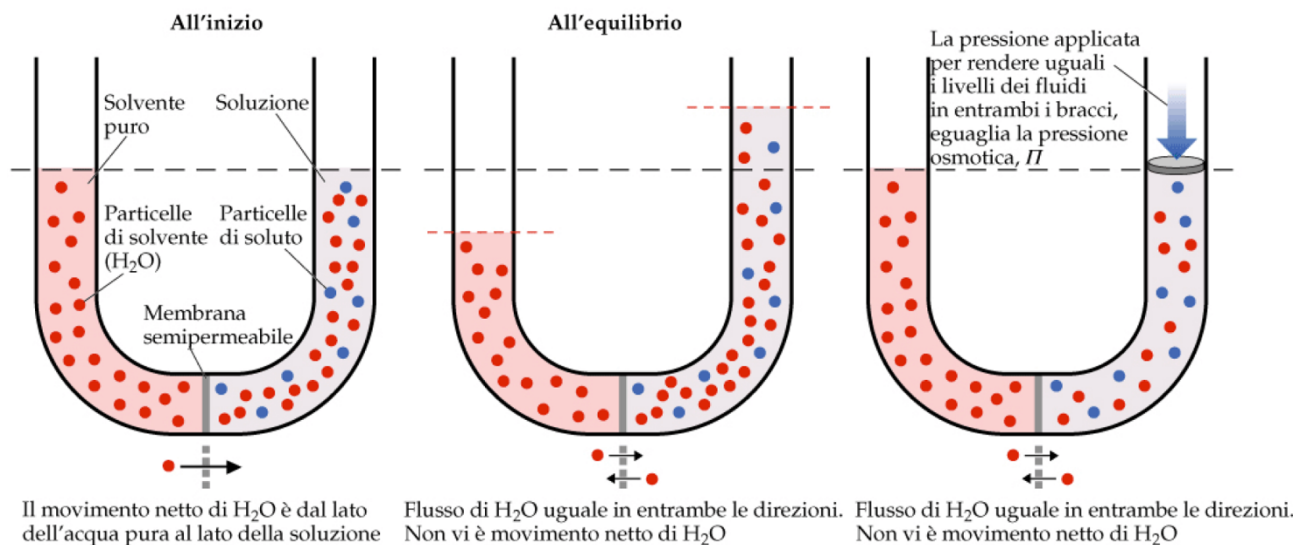
$$\rightarrow \Delta T_{eb} = K(eb) m \text{ dove } m = \text{molalità}$$



OSMOSI

L'osmosi è il passaggio spontaneo di un solvente puro verso una soluzione (in generale dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata), separata da una membrana semipermeabile.

Una membrana semipermeabile permette il passaggio del solvente, ma non del soluto. Il solvente passa dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata.



La pressione osmotica (π) è definita come il prodotto di una forza per unità di superficie.

Pressione Osmotica

→ $\pi = M(\text{soluto})RT$ dove $M = \text{molarità}$

Per una soluzione liquida ideale si ha che $\pi = [\text{soluto}]RT$

Soluzione isotonica: i globuli rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante.

Soluzione ipertonica: la concentrazione esterna è più alta.

Soluzione ipotonica: la concentrazione esterna è più bassa (emolisi)

Esistono soluti che in presenza del solvente danno luogo a dei meccanismi di solubilizzazione differenti.

Processo di **solubilizzazione**: competizione tra le forze attrattive soluto – soluto con le interazioni solvente – soluto.

Ad esempio, l'acqua salata è una miscela omogenea di cloruro di sodio $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; l'acqua zuccherata è una miscela omogenea di zucchero e H_2O .

Quando un solido viene aggiunto in un solvente liquido le forze attrattive che tengono insieme il solido, interazione soluto-soluto, competono con le forze attrattive tra le molecole di solvente e le particelle che compongono il solido, interazioni solvente-soluto.

Empiricamente si trova che la soluzione salina conduce elettricità mentre quella zuccherata NO; questa differenza nasce dal modo con cui il sale, che è un composto molecolare si dissolvono nell'acqua.

Zucchero:

- Composto molecolare: si dissolvono in acqua come molecole intere.
- Non elettrolita: le soluzioni non conducono elettricità perché non ci sono ioni liberi.

NaCl

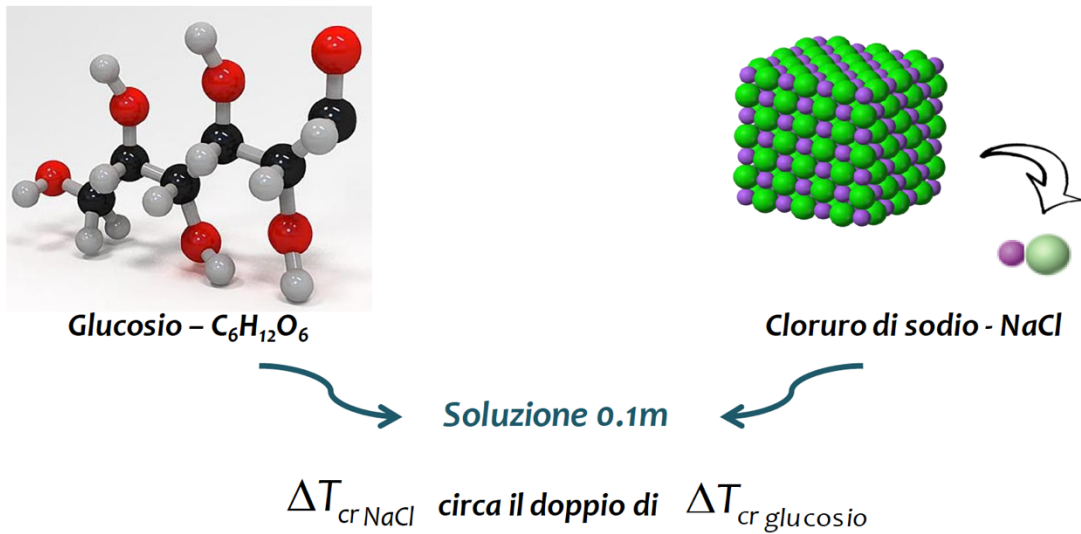
- Composto ionico: si dissociano in acqua negli ioni di cui sono composti (Na^+ e Cl^-).
- Elettrolita (forte): si dissocia completamente in ioni, dove le soluzioni risultanti sono soluzioni elettrolitiche.

Acidi (Idracidi, ossiacidi)

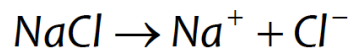
- Composti molecolari, ma quando si dissolvono in acqua si ionizzano, cioè formano ioni.
- L'acido cloridrico (HCl), ad esempio, è un composto molecolare che in acqua si ionizza H^+ e Cl^- . Esso è un esempio di acido forte (si ionizza in soluzione)
- Gli acidi deboli hanno elettroliti deboli.

Le proprietà colligative dipendono SOLO dal NUMERO DI PARTICELLE in soluzione e non dalla loro natura

Eppure...

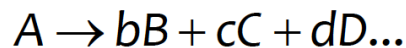


In soluzione NaCl si dissocia completamente nei suoi ioni:



Per ogni mole di NaCl ci sono 2 moli di particelle in soluzione!

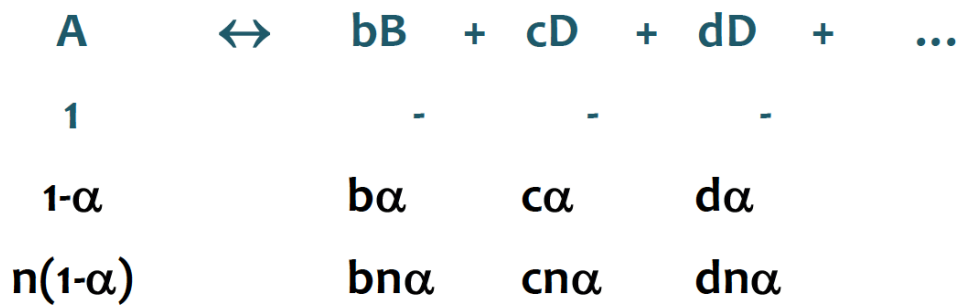
In generale, dato



Si può definire il grado di dissociazione α la frazione di moli che ha subito dissociazione

$$\alpha = \frac{n_{mol(dissociate)}^o}{n_{mol(iniziali)}^o} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

$\alpha=0$	$0 < \alpha < 1$	$\alpha=1$
Non elettrolita (indissociato)	Elettrolita debole (parzialmente dissociato)	Elettrolita forte (completamente dissociato)



Il numero totale delle particelle sarà

$$\begin{aligned}
 N_{tot} &= n - n\alpha + bn\alpha + cn\alpha + dn\alpha = \\
 &= n[1 + \alpha(b + c + d - 1)] = \\
 &= n[1 + \alpha(\nu - 1)]
 \end{aligned}$$

$$[1 + \alpha(\nu - 1)] \quad \text{Binomio di Van't Hoff}$$

Le espressioni delle proprietà colligative diventano allora:

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = x_{soluto} [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\pi = MRT [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Quindi la curva di raffreddamento di una soluzione può essere rappresentata nel seguente modo:

FATTORE DI VAN T HOFF.

$i = \frac{\text{NUMERO EFFETTIVO DI PARTICELLE IN SOLUZIONE}}{\text{NUMERO DI UNITA' DI FORMULA INIZIALMENTE ACQUINTE ALLA SOLUZIONE.}}$

$\Rightarrow i = [1 + \alpha(\gamma - 1)]$

↳ ELETTROLITI DEBOLI
NON ELETTROLITI $i = 1$
ELETTROLITI FORTI $i = \gamma$

$\Rightarrow \Delta T_{EB} = i \cdot K_{EB} \cdot m$
 $\Delta T_{CD} = i \cdot K_{CD} \cdot m$
 $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	$\gamma = 2$	} SALI
$\text{Ca(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$	$\gamma = 3$	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	$\gamma = 5$	} IDROSSIDI
$\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\gamma = 3$	
$\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\gamma = 4$	} ACIDI FORTI
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\gamma = 2$	
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\gamma = 3$	

RAFFREDDAMENTO DI SOLUZIONI LQUIDE (ACQUA + GLUCOSIO)

$P = C \cdot \Delta T$
 $V = C - F + 1$

— ACQUA PURA
— SOLUZIONE

TEMPERATURA EUTETICA

1: SOLUZIONE LIQUIDA
2: SOLUZIONE LIQUIDA SOLVENTE SOLIDO
3: SOLUZIONE LIQUIDA SOLVENTE SOLIDO SOLIDO SOLIDO
4: SOLVENTE SOLIDO SOLIDO SOLIDO

CONGELI SI ABBASSA!!!

$C=2$ $F=1$ $V=2$	$C=2$ $F=2$ $V=1$	$C=2$ $F=3$ $V=0$	$C=2$ $F=2$ $V=1$
-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

↳ CALORE ESTRATTO DAL SISTEMA

EUTETTICO: MISCELA DI SOSTANZE CON PUNTO DI FUSIONE PIU' BASSO NELLE SINGOLE SOSTANZE PURE CHE COMPONGONO