

Soluzioni

Si definisce **soluzione** una miscela omogenea di più componenti.

L'**omogeneità** dipende dalle dimensioni del componente disperso, che a loro volta dipendono dal metodo sperimentale usato per determinarle.

Tuttavia è possibile, in maniera grossolana, individuare un limite inferiore ed un limite superiore al diametro di una particella.

diametro della particella

> 1000 nm

(visibile con un ordinario microscopio ottico)



sospensione (*sabbia ed acqua*)

> 1 nm e < 1000 nm



dispersione colloidale

Aerosol (solido-gas) → Fumo

Aerosol (liquido-gas) → Nebbia

Emulsione (liquido-liquido) → Maionese, latte

Gel (solido-liquido) → Gelatina, formaggio, burro

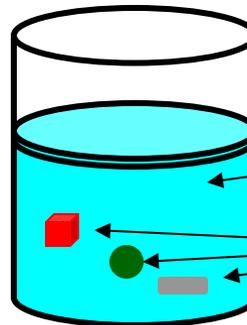
< 1 nm

(dimensioni paragonabili a quelle del solvente)



soluzioni (*saccarosio ed acqua*)

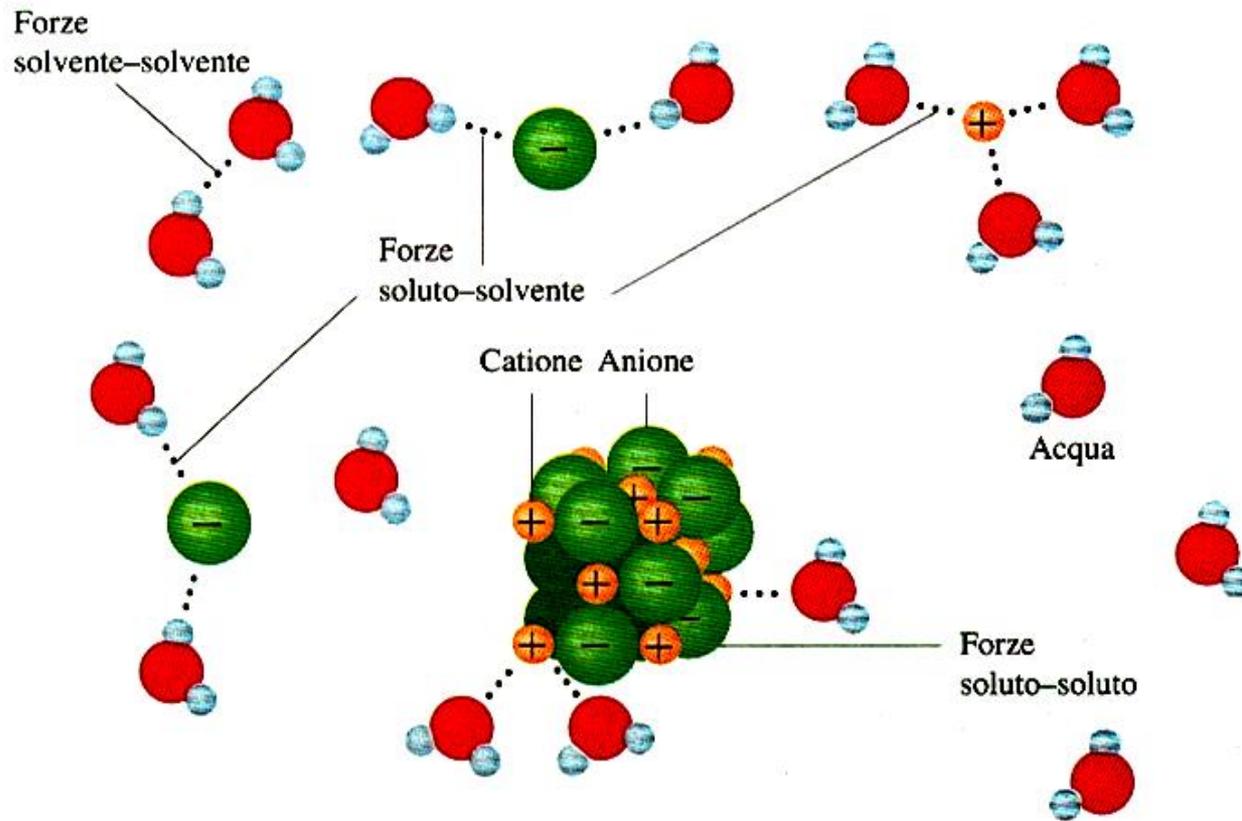
Il componente presente in maggior quantità (componente disperdente) è detto **solvente**, gli altri componenti (componenti dispersi) sono chiamati **soluti**.



solvente (H₂O)

soluti

Il processo di solubilizzazione presuppone l'esistenza di interazioni intermolecolari tra solvente e soluto.



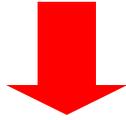
Le interazioni tra molecole d'acqua, cationi ed anioni sono necessarie per vincere sia le forze intermolecolari tra molecole d'acqua che il legame ionico presente in un solido cristallino.

PROCESSO DI SOLUBILIZZAZIONE

esotermico

(cessione di calore all'ambiente $\rightarrow \Delta H < 0$)

Solubilizzazione esotermica ($\Delta H < 0$) \rightarrow LiCl

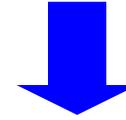


Solubilizzazione esotermica aumenta con la diminuzione della temperatura

Endotermico

(assorbimento di calore dall'ambiente $\rightarrow \Delta H > 0$)

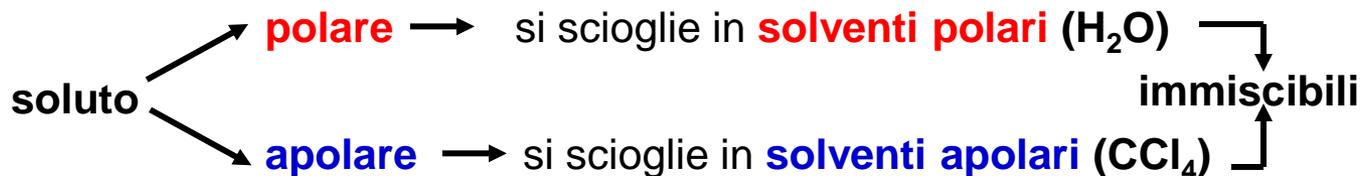
Solubilizzazione endotermica ($\Delta H > 0$) \rightarrow NaCl



Solubilizzazione endotermica aumenta con l'aumento della temperatura

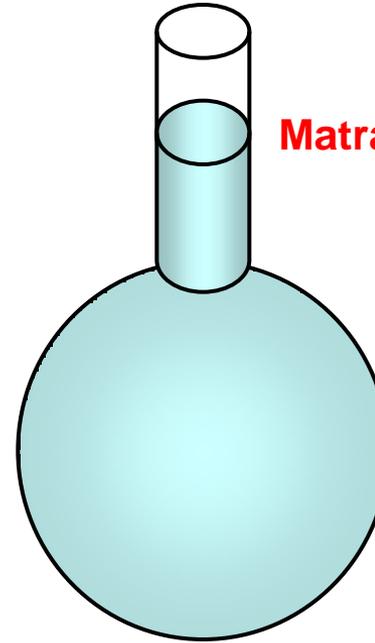
Si definisce **concentrazione** la quantità di soluto sciolta in una dato volume di solvente.

Si definisce **solubilità** la massima concentrazione realizzabile per un certo soluto in un dato volume di solvente ad una determinata temperatura. La si può anche definire come la concentrazione della soluzione satura.



Modi di esprimere la concentrazione di una soluzione

- Molarità
- Molalità
- Normalità
- Percentuale peso/volume
- Percentuale volume/volume
- Osmolarità



Matraccio: serve a misurare i volumi delle soluzioni

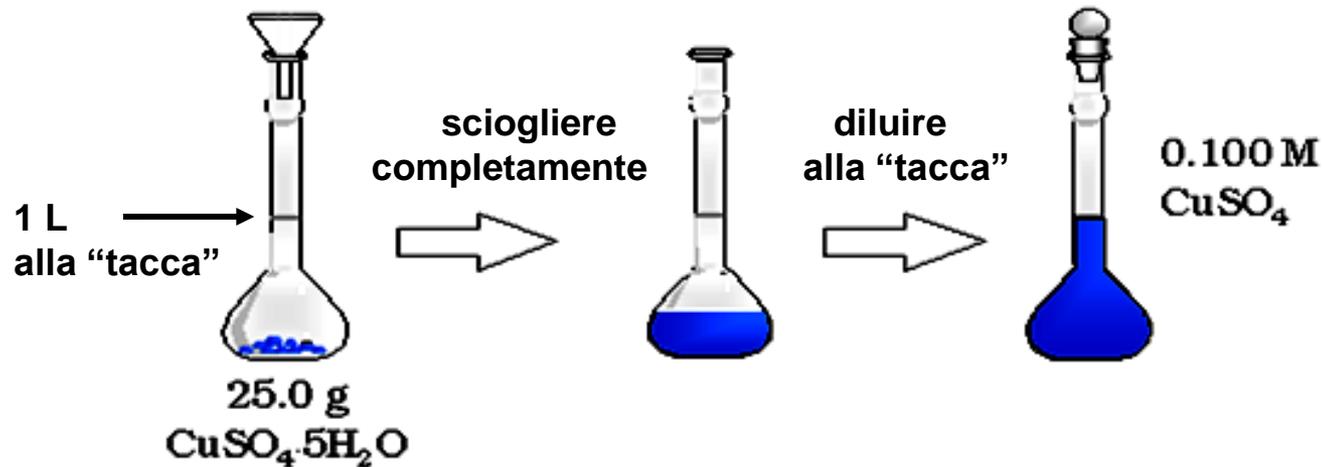
Modi di esprimere la composizione di un sistema (miscela) *(non è specificato il volume)*

- Frazione molare
- Percentuale peso/peso
- Parti per milione (ppm \rightarrow $\mu\text{g/g}$)

MOLARITA' (M)

Numero di moli di soluto sciolte in 1 L di soluzione

$$M = n/V \quad \text{ma } n = m/PM, \quad \text{quindi : } M = m/PM \times 1/V$$



MOLALITA' (m)

Numero di moli di soluto sciolte in 1 Kg di solvente

$$m = n / \text{massa}(\text{ Kg di solvente})$$

Esempio 1 :

Pesando 53.5 g di CaCl_2 , solubilizzando in acqua e portando tutto ad un volume finale di 250 ml, quale è la molarità della soluzione ? (P.F.) $\text{CaCl}_2 = 110.98$ u.m.a.

Per conoscere il numero di moli : $53.5(\text{g})/110.98(\text{g/mole}) = 0.48$ moli
quindi 0.48 moli si trovano in 250 ml di H_2O
da cui in 1 L si troveranno $0.48 \times 4 = 1.92$ moli,
per cui la soluzione sarà 1.92 M (molare).

Esempio 2 :

Quanti grammi di CuSO_4 bisogna pesare per ottenere una soluzione 0.3 M (vol. finale 0.5 L) e quanti invece per ottenere una soluzione acquosa 0.25 m ? (P.F.) $\text{CuSO}_4 = 159.56$ u.m.a.

Per conoscere i grammi presenti in 0.3 moli di CuSO_4
basta moltiplicare: $159.56(\text{g/mole}) \times 0.3(\text{moli}) = 47.87$ g,
quindi per il volume di 0.5 L : $47.87 \times 0.5 = 23.93$ g.

Per il calcolo della molalità (m) avremo:

$159.56 \text{ g(mole)} \times 0.25(\text{moli}) = 39.89$ g ,

utilizzando H_2O come solvente: $D(\text{densità}) = m/V = 1$ per l'acqua,
si aggiungono 39.89 g ad 1 L di H_2O .

NORMALITA' (N)

Numero di equivalenti (grammoequivalenti) di soluto sciolti in 1 L di soluzione.

Il numero di equivalenti (N_e) è dato dalla seguente relazione :

$$N_e = z_e \times n(\text{moli})$$

dove z_e è il **numero di equivalenza** che dipende dalla natura del soluto e dalla reazione a cui partecipa. **Nelle reazioni acido-base** esso è dato dal numero di protoni coinvolti nella reazione; **nelle reazioni di ossido-riduzione** è dato invece dalla variazione del numero di ossidazione del soluto al termine della reazione.

Ad es.: HNO_3 $z_e = 1$; H_2SO_4 $z_e = 2$; H_3PO_4 $z_e = 3$

Se abbiamo una soluzione 1 M di H_2SO_4 questa equivarrà ad una soluzione 2 N, in quanto :

$$N = z_e \times M \quad ; \quad z_e = 2 \rightarrow 1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 \equiv 2 \text{ N}$$

PERCENTUALE PESO/PESO (W/W)

Indica i grammi di soluto sciolti in 100 grammi di soluzione.

PERCENTUALE VOLUME/VOLUME (V/V)

Indica i millilitri di soluto sciolti in 100 ml di soluzione.

N.B.: Da ricordare che i volumi a causa di interazioni intermolecolari non sono in genere semplicemente additivi.

PERCENTUALE PESO/VOLUME (W/V)

Indica i grammi di soluto sciolti in 100 ml di soluzione.

FRAZIONE MOLARE (χ)

Indica il numero di moli di un soluto A diviso il numero totale di moli presenti (dei soluti e del solvente) in soluzione.

Ad es.: soluzione a 3 componenti, A e B soluti, C solvente :

$$\chi_A = n_A / n_A + n_B + n_C \quad 0 < \chi_A < 1$$

OSMOLARITA'

Numero di osmoli di soluto sciolte in 1 L di soluzione.

Una OSMOLE indica una mole di particelle osmoticamente attive in soluzione,

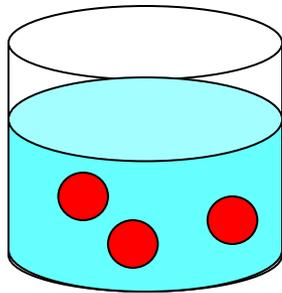
ad es.: 1 mole $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}^{++} + 2\text{Cl}^-$ **3 moli totali osmoticamente attive**

quindi 1 molare di MgCl_2 corrisponde a 3 osmolare.

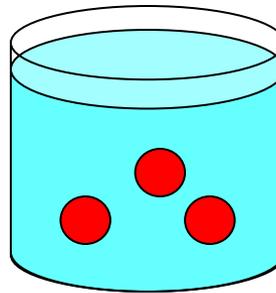
La pressione osmotica di una soluzione dipende dalla sua osmolarità.

Legge della diluizione e concentrazione (costanza delle moli)

● 1 mole di soluto



aggiunta di solvente



In entrambi i contenitori sono presenti sempre 3 moli di soluto !
Ciò che cambia è la concentrazione della soluzione !

E' possibile ottenere una soluzione a bassa concentrazione da una a concentrazione maggiore.

Ciò è molto utile nella comune pratica di laboratorio, infatti se abbiamo 0.05 L di una soluzione 0.5M di un qualsiasi soluto conosciamo il numero di moli presenti:

$$M = n/V \quad \text{quindi} \quad n = M \text{ (moli/L)} \times V(\text{L}) \quad n = 0.5 \times 0.05 = 0.025 \text{ moli}$$

se diluisco con acqua portando a 0.2 L finali avremo che la molarità (M) sarà :

$$0.025/0.2 = 0.125 \text{ M} \quad \text{per cui avremo la seguente relazione:}$$

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f$$

Esempio : determinare il volume a cui bisogna portare 250 ml di una soluzione 0.75 M , per averla 0.3 M.

$$\text{avremo quindi :} \quad (0.75 \times 250)/0.3 = 625 \text{ ml} = \text{Volume finale}$$

$$625 \text{ ml} - 250 \text{ ml} = 375 \text{ ml} \quad \text{di solvente da aggiungere per ottenere una concentrazione 0.3 M.}$$

Legge di Henry

- Interessa la solubilità di soluti gassosi in liquidi.
- E' applicabile rigorosamente a molecole di soluto non interagenti con le molecole di solvente.

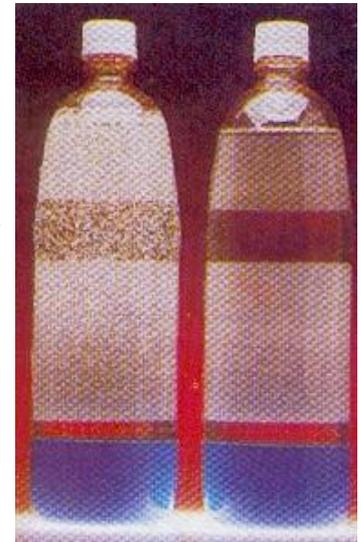
La solubilità di un gas in un liquido, a temperatura costante, è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale :

$$S_g = k_H P_g$$

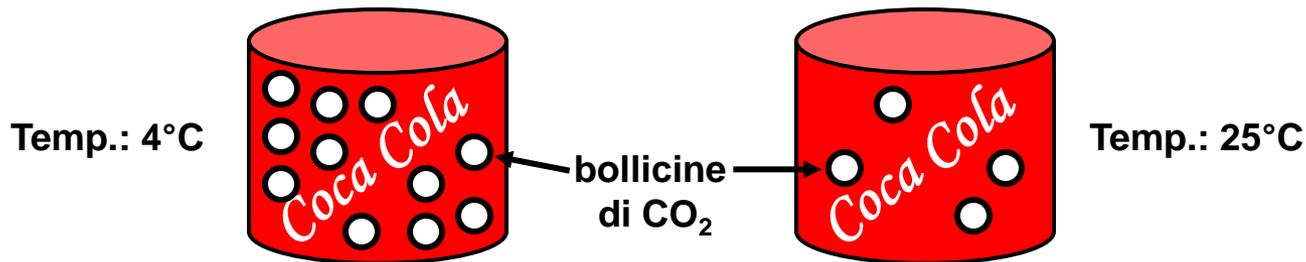
Dove : S_g è la solubilità del gas in soluzione,
 K_H è una costante caratteristica del soluto e del solvente,
 P_g è la pressione parziale del gas sopra la soluzione.

Effetto della legge di Henry su acqua minerale addizionata con CO_2

La dissoluzione di un gas è generalmente un processo esotermico, all'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità del gas in soluzione.



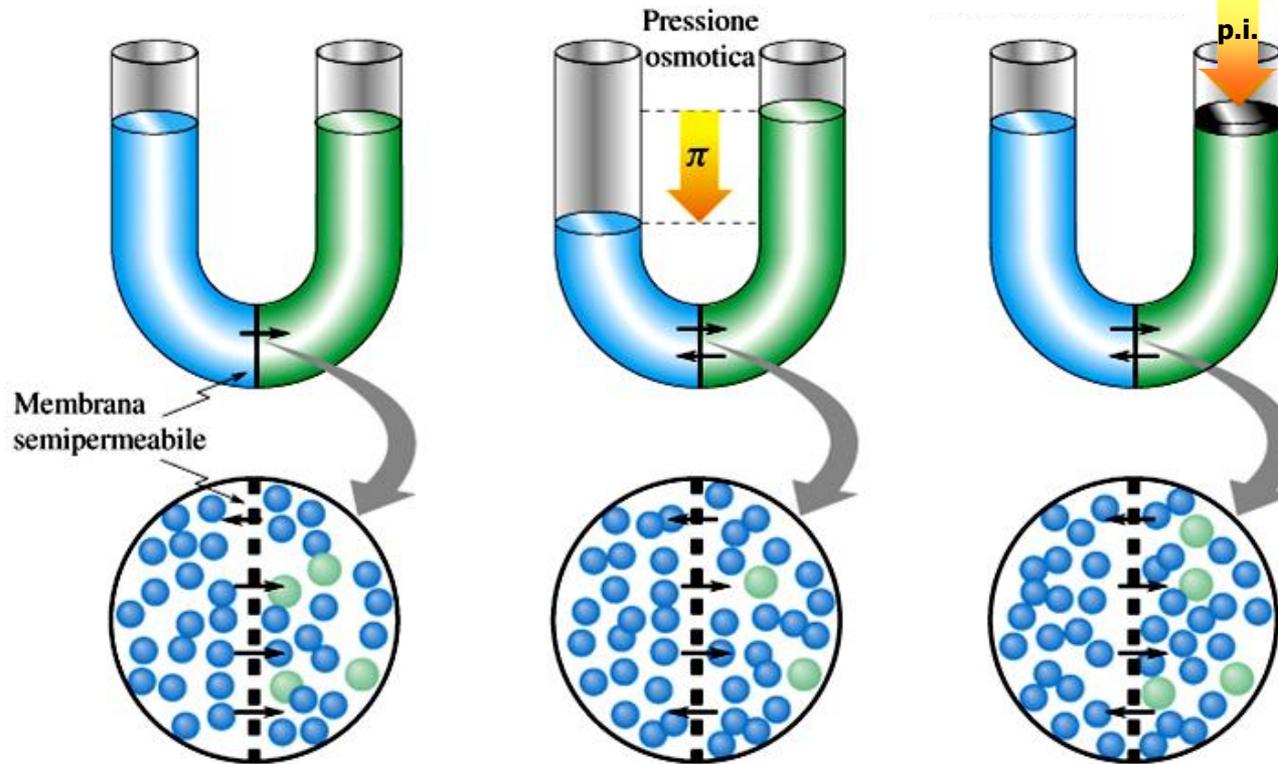
bottiglia chiusa bottiglia aperta



PRESSIONE OSMOTICA

(pressione idrostatica)

La pressione da applicare per prevenire l'aumento di volume è pertanto una misura della pressione osmotica della soluzione



All'equilibrio:
 $p.i. = \pi$

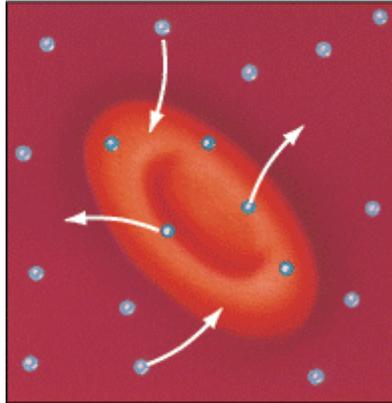
Membrana semipermeabile: passaggio di solo solvente (H_2O), es. parete cellulare di animali e vegetali.

CONSEGUENZE DELLA VARIAZIONE DELLA PRESSIONE OSMOTICA SULLE CELLULE

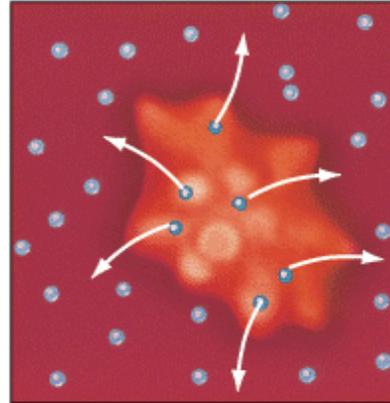
Soluzione fisiologica: 0.9 % (m/V) NaCl (soluzione salina isotonica)



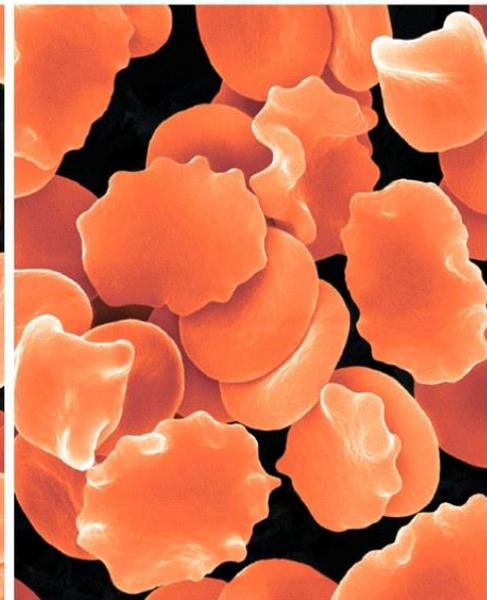
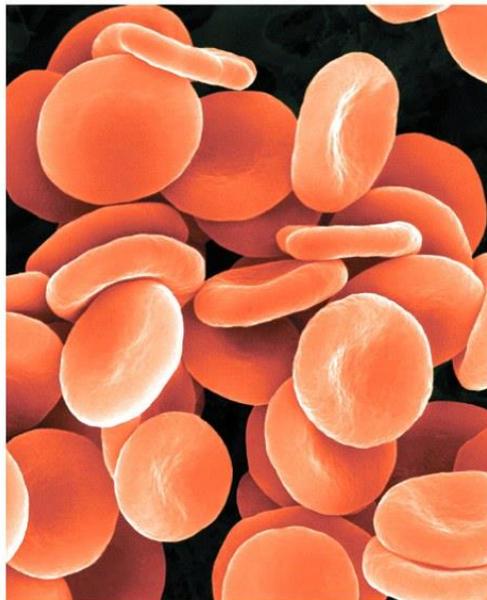
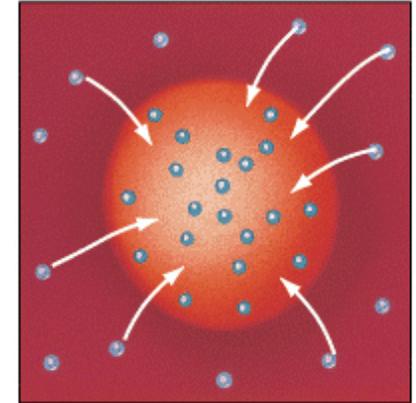
**Sol. Isotonica
(0.9 %)**



**Sol. Ipertonica
(1.5 %)**

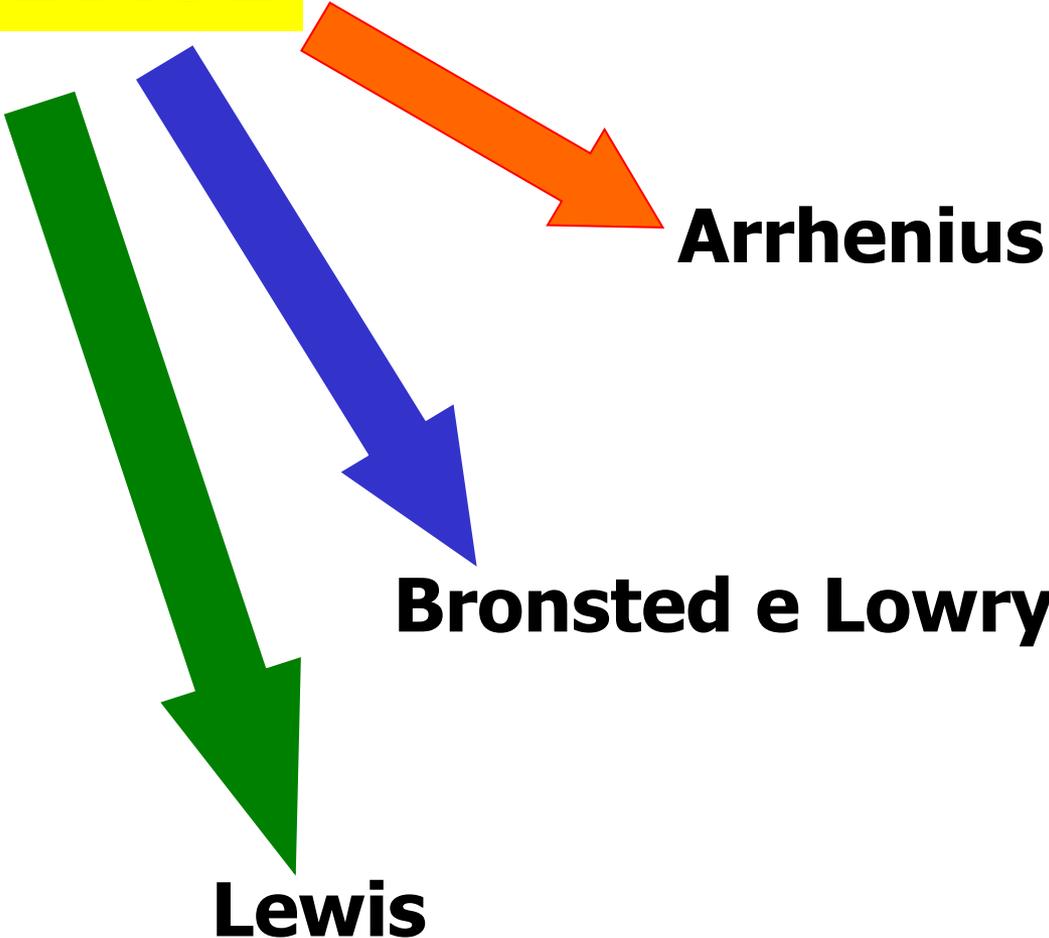


**Sol. Ipotonica
(0.4 %)**



Definizioni

ACIDI e BASI



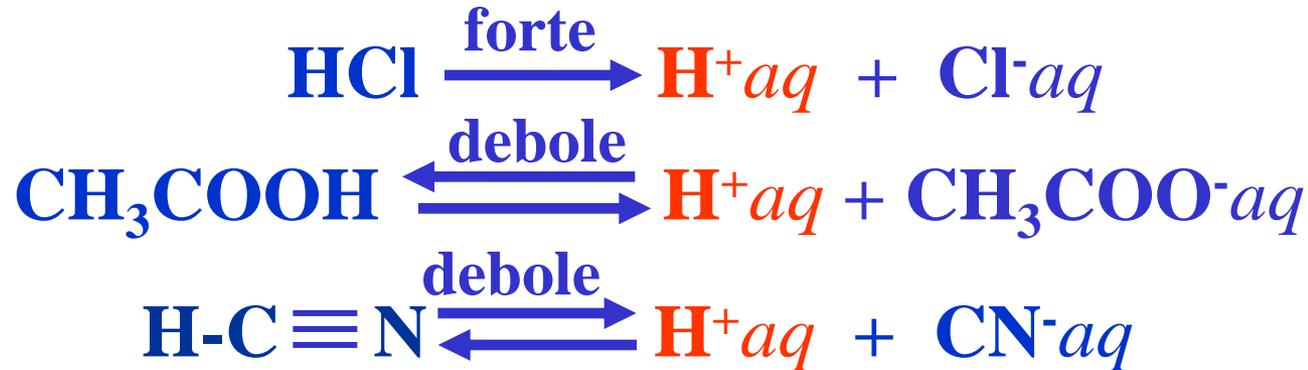
Arrhenius

Bronsted e Lowry

Lewis

ACIDI e BASI secondo Arrhenius

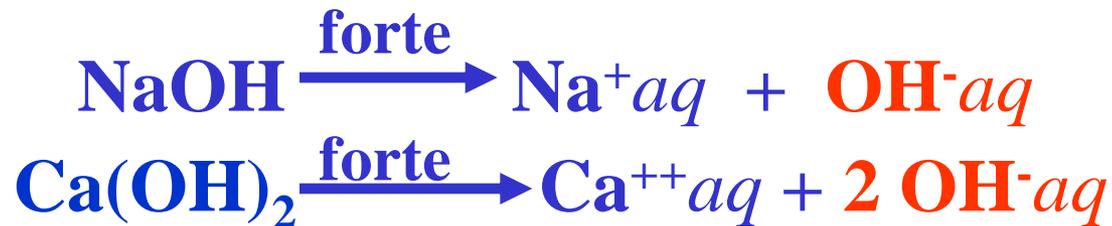
Vengono definiti acidi secondo Arrhenius quei composti che dissociandosi sono in grado di liberare ioni H^+ in acqua



HCl è un acido forte in quanto in soluzione acquosa si dissocia completamente.

CH₃COOH e HCN sono definiti deboli perché non si dissociano completamente quando vengono messi in soluzione.

Vengono definite basi secondo Arrhenius quei composti che dissociandosi sono in grado di liberare ioni OH^- in acqua



NaOH e Ca(OH)₂ sono basi forti in quanto, in soluzione acquosa, si dissociano completamente.

DIFFERENZA TRA ACIDO FORTE E ACIDO DEBOLE (ASPETTO QUANTITATIVO)

- Consideriamo il comportamento di un acido forte come l'acido perclorico (HClO_4)



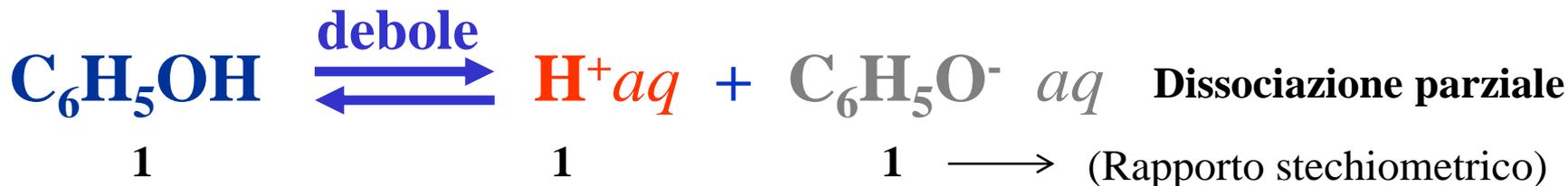
Inizio reazione:



Fine reazione:



- Consideriamo ora il comportamento di un acido debole come il fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)



Inizio reazione:



Fine reazione:



ACIDI e BASI secondo Bronsted e Lowry

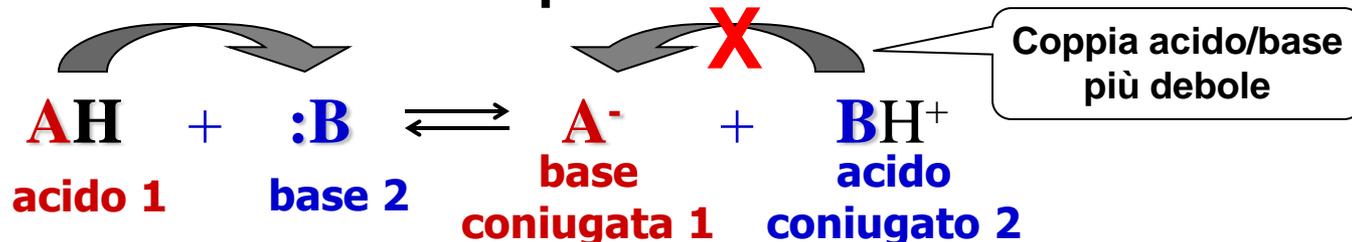
Vengono definiti acidi secondo Bronsted e Lowry quelle sostanze che sono in grado di cedere un protone (H^+) ad un'altra sostanza

Vengono definite basi secondo Bronsted e Lowry quelle sostanze che sono in grado di accettare un protone (H^+) da un'altra sostanza



N.B.: la reazione esprime solo la tendenza potenziale della coppia acido-base a cedere o acquistare H^+ .

Un acido si comporterà come tale **solo e soltanto** quando viene messo in condizione di cedere un protone ad una base e viceversa.



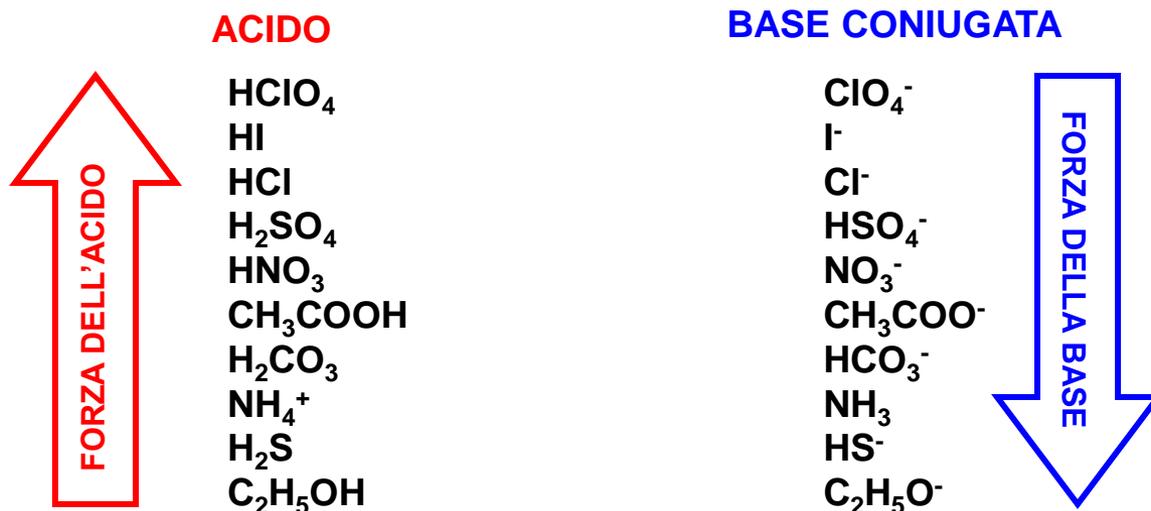
La direzione dell'equilibrio sarà dettata dalle **forze relative** degli acidi e delle basi delle due coppie coniugate e **sarà sempre favorito l'accumulo dell'acido e della base più debole.**

SOSTANZE ANFIPROTICHE

Le **sostanze anfiprotiche** sono molecole o ioni che possono comportarsi sia da acido che da base. **L'acqua è una sostanza anfiprotica (elettrolita anfotero).**



Il comportamento di una sostanza acido/base secondo Bronsted e Lowry dipende quindi dalla forza acido/base della sostanza con cui reagisce.

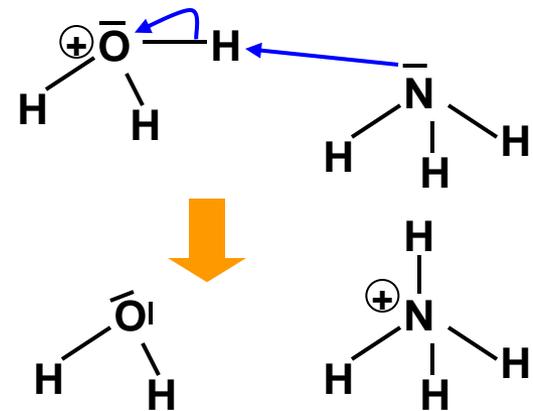
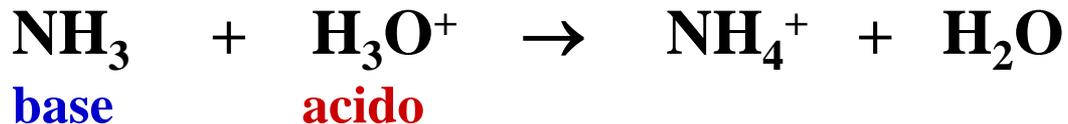


ACIDI e BASI secondo Lewis

Vengono definiti acidi secondo Lewis quelle sostanze che possono accettare una coppia di elettroni da un'altra sostanza per formare un nuovo legame

Vengono definite basi secondo Lewis quelle sostanze che possono donare una coppia di elettroni ad un'altra sostanza per formare un nuovo legame

Esempi :



In base a quanto detto quindi :

Un acido è una specie avida di elettroni ed è tanto più forte quanto più è capace di attirare elettroni a sé per formare il legame.

Una base è una specie che cede elettroni per formare il legame con l'acido ed è tanto più forte quanto più è capace di cedere elettroni.

DEFINIZIONE DI REAZIONE CHIMICA

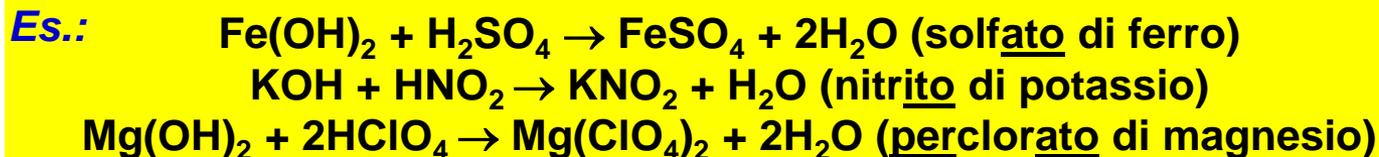
Una reazione chimica è un processo in cui una o più sostanze dette **reagenti** subiscono una ridistribuzione di atomi o ioni trasformandosi in sostanze di natura diversa dette **prodotti** con variazione di energia.

REAZIONI ACIDO - BASE (O DI SALIFICAZIONE)



Il nome del sale deriva dal nome dell'anione dell'acido da cui il sale deriva

Il bilanciamento delle masse tra reagenti e prodotti è ottenuto facilmente aggiungendo ai prodotti un opportuno numero di molecole di H₂O

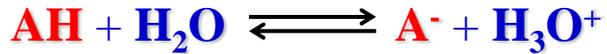


La reazione tra una **base forte** e un **acido forte** è chiamata anche **reazione di neutralizzazione**, in quanto alla fine della reazione la soluzione risultante è neutra, cioè né acida né basica.



FORZA DI UN ACIDO (E DI UNA BASE)

Consideriamo una soluzione diluita di un acido debole generico AH:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

la $[\text{H}_2\text{O}]$ risulta praticamente costante:

$$[\text{H}_2\text{O}]K_{\text{eq}} = K_{\text{a}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

K_{a} = costante di dissociazione (o ionizzazione) acida

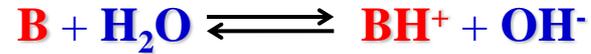
$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$$

Quanto maggiore è la K_{a} , tanto minore è il $\text{p}K_{\text{a}}$ e maggiore la forza dell'acido

K_{a} e $\text{p}K_{\text{a}}$ per alcuni acidi deboli monoprotici.

Acido	Formula	K_{a}	$\text{p}K_{\text{a}}$
iodico	HIO ₃	$1,70 \cdot 10^{-1}$	0,77
cloroso	HClO ₂	$1,50 \cdot 10^{-2}$	1,82
cloroacetico	CH ₂ ClCOOH	$1,40 \cdot 10^{-3}$	2,85
fluoridrico	HF	$6,80 \cdot 10^{-4}$	3,17
nitroso	HNO ₂	$4,50 \cdot 10^{-4}$	3,35
formico	HCOOH	$1,80 \cdot 10^{-4}$	3,74
acetico	CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76

Consideriamo una soluzione diluita di una base debole generica BOH:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

la $[\text{H}_2\text{O}]$ risulta praticamente costante:

$$[\text{H}_2\text{O}]K_{\text{eq}} = K_{\text{b}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

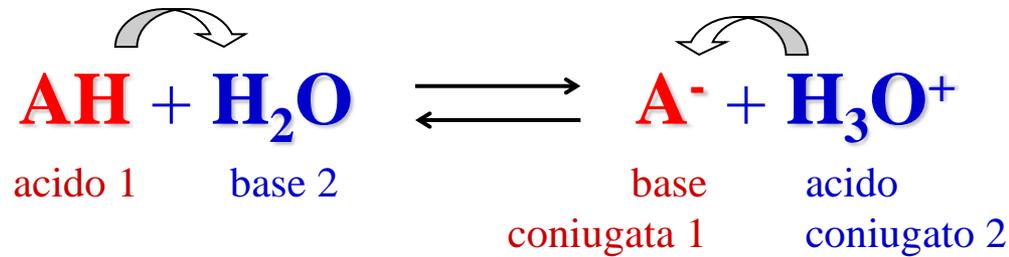
K_{b} = costante di dissociazione (o ionizzazione) basica

$$\text{p}K_{\text{b}} = -\log K_{\text{b}}$$

Quanto maggiore è la K_{b} , tanto minore è il $\text{p}K_{\text{b}}$ e maggiore la forza della base

K_{b} e $\text{p}K_{\text{b}}$ per alcune basi deboli.

Base	Formula	K_{b}	$\text{p}K_{\text{b}}$
ammoniaca	NH ₃	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
idrazina	NH ₂ NH ₂	$1,70 \cdot 10^{-6}$	5,77
morfina	C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	$1,60 \cdot 10^{-6}$	5,80
nicotina	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	$1,00 \cdot 10^{-6}$	6,00
anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	$4,30 \cdot 10^{-10}$	9,37
urea	CO(NH ₂) ₂	$1,30 \cdot 10^{-14}$	13,89



Considerando la coppia coniugata acido/base: AH /A⁻ si dimostra che:

$$pK_{a(\text{AH})} + pK_{b(\text{A}^-)} = pK_w = 14 \quad \mathbf{(1)}$$

- dato il pK_a di un acido risulta automaticamente definito il pK_b della sua base coniugata
- quanto più basso è il pK_a (acido forte) tanto più alto è il pK_b (base debole) e viceversa

La **(1)** può essere espressa anche in termini di costante di dissociazione, quindi:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$