



LE SOLUZIONI

SOLUZIONI

Sistemi omogenei costituiti da più di una sostanza con composizione variabile con continuità entro limiti più o meno ampi

- **Soluzioni solide** quando tutti i componenti sono solidi (leghe)
- **Soluzioni liquide** quando si presentano come liquidi e possono essere formate da due o più liquidi, liquido e solido, liquido e gas
- **Miscugli gassosi** sono sempre delle soluzioni

I componenti delle soluzioni non danno reazioni fra di loro e possono essere recuperati inalterati, mediante opportune operazioni, dalla soluzione

- Nel caso delle soluzioni liquide ottenute da liquido e solido il liquido si definisce *solvente* ed il solido il *soluto*
- Nel caso di soluzioni fra due liquidi o fra due solidi si definisce comunemente solvente il componente più abbondante.

La massima quantità di soluto che si può sciogliere in una quantità definita di solvente è detta solubilità del soluto

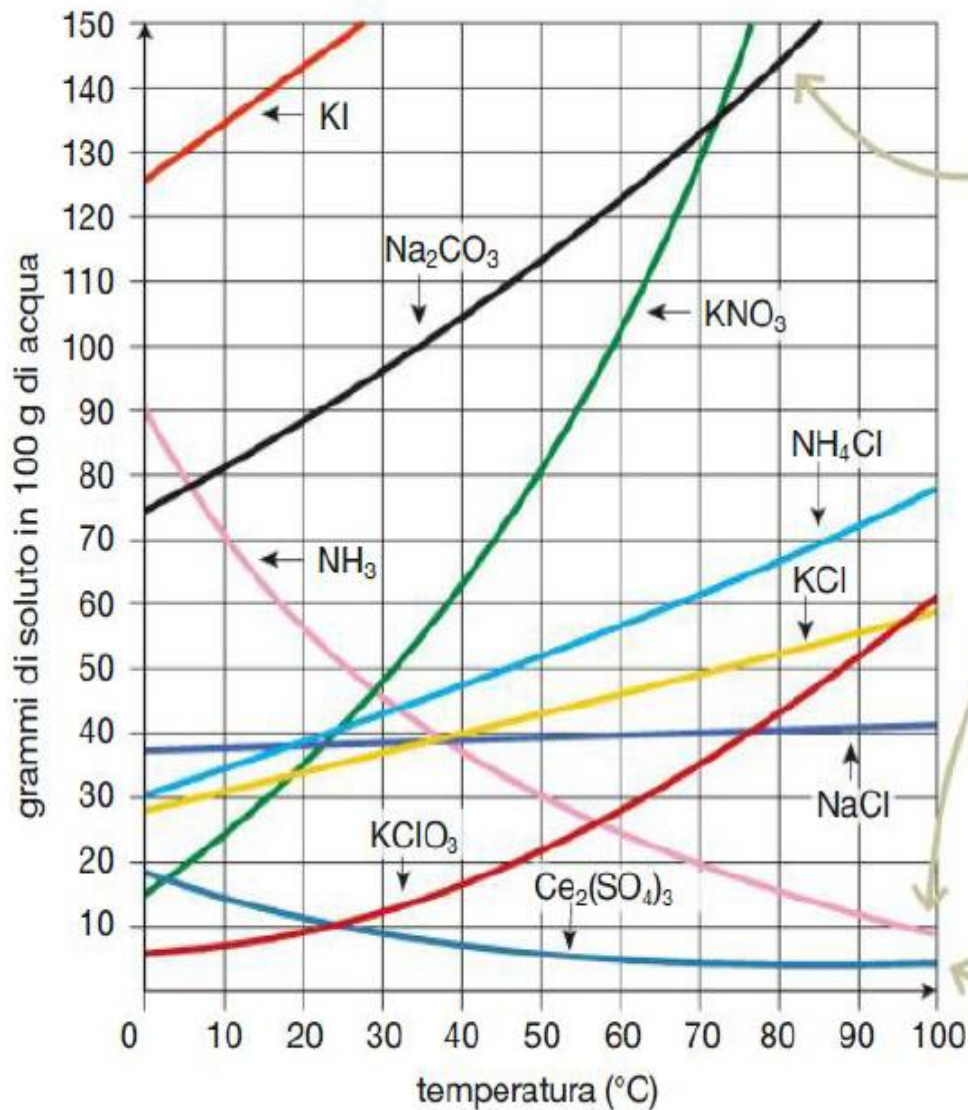
$$s = \frac{\text{g soluto}}{100 \text{ g di solvente}}$$



Quando una soluzione contiene una quantità di soluto inferiore alla massima quantità possibile di soluto viene definita insatura



- Quando una soluzione contiene una quantità di soluto uguale alla massima quantità possibile di soluto viene definita satura.
- La parte del composto non disciolta costituisce il corpo di fondo



Per la maggior parte dei soluti solidi (KI, KCl, Na₂CO₃, ...) la solubilità aumenta all'aumentare della temperatura.

Per i soluti gassosi la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura.

In pochi casi come questo, la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura, anche se il soluto è solido.

Per caratterizzare una soluzione è necessario conoscere oltre alla formula chimica dei componenti, il rapporto quantitativo che ne determina le proporzioni ovvero **la concentrazione**.

Concentrazione di una soluzione: unità di misura fisiche

$$\% m/m = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (g)}}{m_{\text{soluzione}} \text{ (g)}} \cdot 100$$

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (mg)}}{m_{\text{soluzione}} \text{ (mg)}} \cdot 10^6$$

$$\% m/V = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (g)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (mL)}} \cdot 100$$

$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{soluto}} \text{ (}\mu\text{L)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (}\mu\text{L)}} \cdot 10^6$$

$$\% V/V = \frac{V_{\text{soluto}} \text{ (mL)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (mL)}} \cdot 100$$

Concentrazione di una soluzione: unità di misura chimiche

Molarità $M = \frac{n_{\text{soluto}} \text{ (moli)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$

Normalità $N = \frac{eq_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$

molalità $m = \frac{n_{\text{soluto}} \text{ (moli)}}{\text{massa}_{\text{solvente}} \text{ (kg)}}$

Frazione molare $\chi = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{solvente}} + n_{\text{soluto}}}$

Esercitazione: applicare il calcolo delle concentrazioni

Calcolare i valori di concentrazione in tutte le unità di misura chimiche e fisiche utilizzabili di una soluzione formata da 134,28 g del sale KCl (soluti) da sciogliere in un volume di acqua (solvente) pari a 1,5 L.

Densità H₂O density (25 °C) d = 1,00 g/mL

Densità della soluzione (25 °C) = 1,15 g/mL

$$\% m/m = \frac{m_{\text{soluti}} (\text{g})}{m_{\text{soluzione}} (\text{g})} \cdot 100$$

$$m_{\text{soluti}} = 134,28 \text{ g}$$

$$m_{\text{soluzione}} = d_{(\text{soluzione})} \times V_{(\text{soluzione})}$$

Si assume che il $V_{(\text{soluzione})}$ sia uguale a quello del solvente

$$m_{\text{soluzione}} = 1,15 (\text{g/mL}) \times 1500 (\text{mL}) = 1.725 \text{ g}$$

$$\%m/m = (134,28 (\text{g}) / 1724 (\text{g})) \times 100 = 7,79\%$$

$$\% m/V = \frac{m_{\text{soluti}} (\text{g})}{V_{\text{soluzione}} (\text{mL})} \cdot 100$$

$$\%m/V = (134,28 (\text{g}) / 1500 (\text{mL})) \times 100 = 8,95 \%$$

$$\% V/V = \frac{V_{\text{soluti}} (\text{mL})}{V_{\text{soluzione}} (\text{mL})} \cdot 100$$

Non si applica

Continua

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (mg)}}{m_{\text{soluzione}} \text{ (mg)}} \cdot 10^6$$

$$m_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ g}$$

$$m_{\text{soluzione}} = 1.725 \text{ g}$$

$$\text{ppm} = (134,28 \text{ (g)} / 1.725 \text{ (g)}) \times 10^6 = 7,79 \cdot 10^6$$

$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{soluto}} \text{ (}\mu\text{L)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (}\mu\text{L)}} \cdot 10^6$$

Non si applica

Continua

Molarità

$$M = \frac{n_{\text{soluto}} \text{ (moli)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$$

$$m_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ g}$$

$$V_{\text{soluzione}} = 1,5 \text{ L}$$

Si assume che il $V_{\text{(soluzione)}}$ sia uguale a quello del solvente

$$n_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ (g)} / 74,55 \text{ (g/mol)} = 1,80$$

$$M = 1,80 / 1,5 = 1,2$$

Continua

$$\text{Normalità} \quad N = \frac{eq_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}} (L)}$$

$$m_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ g}$$

$$V_{\text{soluzione}} = 1,5 \text{ L}$$

Si assume che il $V_{(\text{soluzione})}$ sia uguale a quello del solvente

$$eq_{\text{soluto}} = m \text{ (g) / PE (g/mol)}$$

$$PE = PM/z$$

$$PE = PM/1 = PM$$

$$eq_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ (g) / } 74,55 \text{ (g/mol)} = 1,80$$

$$N = 1,80 / 1,5 = 1,2$$

Continua

molalità

$$m = \frac{n_{\text{soluto}} \text{ (moli)}}{\text{massa}_{\text{solvente}} \text{ (kg)}}$$

$$n_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ (g)} / 74,55 \text{ (g/mol)} = 1,80$$

$$\text{massa}_{\text{solvente}} \text{ (g)} = d_{\text{solvente}} \times V_{\text{solvente}} \times 10^6 = 1,0 \text{ (g/mL)} \times 1.500 \text{ (mL)} = 1500 \text{ g} = 1,5 \text{ Kg}$$

$$m = 1,80 / 1,5 = 1,2$$

Continua

Frazione molare $\chi = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{solvente}} + n_{\text{soluto}}}$

$$n_{\text{soluto}} = 134,28 \text{ (g)} / 74,55 \text{ (g/mol)} = 1,80$$

massa solvente (kg) = 1,5 (già calcolata in precedenza)

$$n_{\text{solvente}} = 1.500 \text{ (g)} / 18,01 \text{ (g/mol)} = 83,28$$

$$\chi = 1,80 / (1,80 + 83,28) = 0,021$$

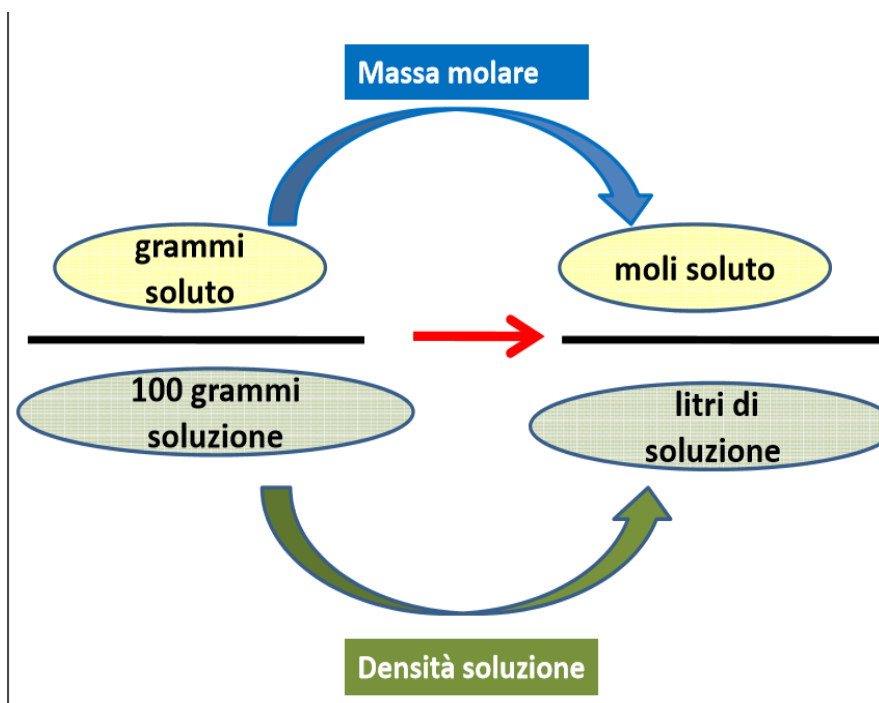
Esercitazione

Qual è la **Molarità di** una soluzione m/m (%) = 10,5 avente una densità $d = 1,095 \text{ g/mL}$ di KOH

$$m/m (\%) = 10,5$$

$$d = m_{\text{soluzione}}(\text{g}) / V_{\text{(soluzione)}}$$

m/m% $\xrightarrow{\text{Conversione}}$ Molarità



Continua

$$m/m (\%) = 10,5$$

$$m_{\text{soluto}} = 10,5 \text{ g}$$

$$m_{\text{soluzione}} = 100 \text{ g}$$

$$n_{\text{soluto}} = 10,5 \text{ (g)} / 56,10 \text{ (g/mol)} = 0,19$$

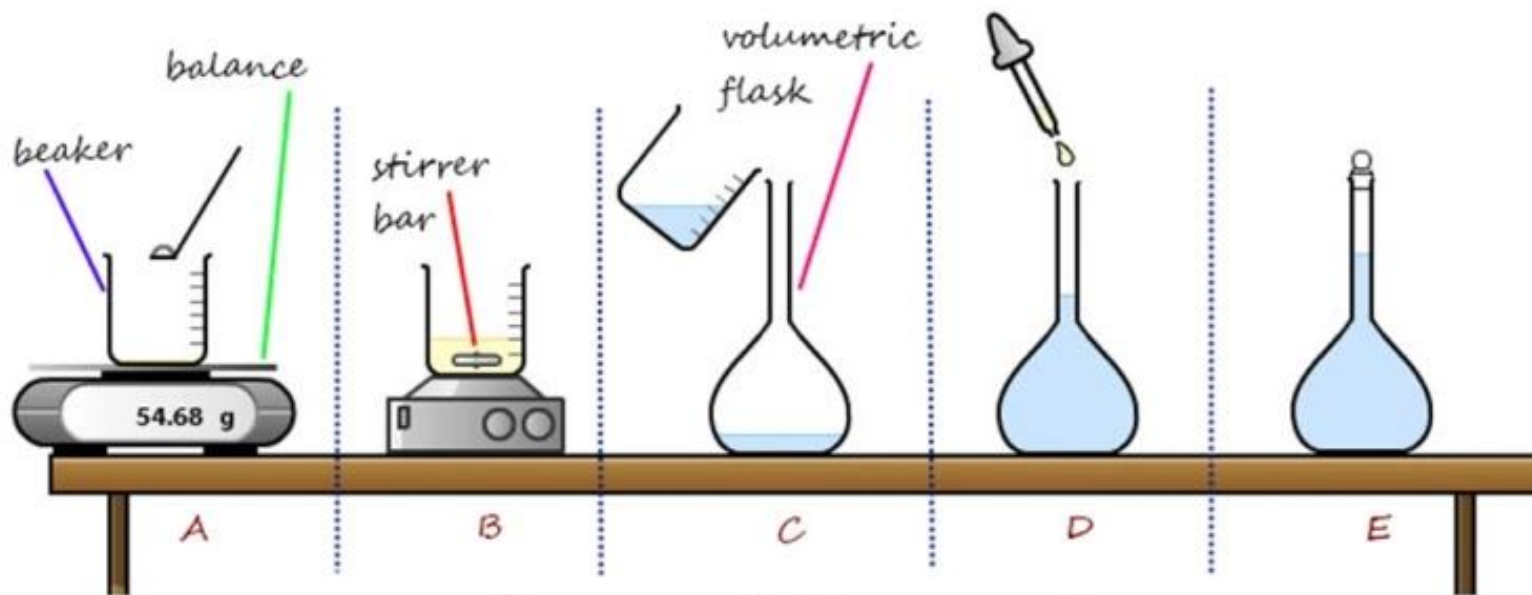
$$V_{\text{soluzione}} = m_{\text{soluzione}} / d = 100 \text{ (g)} / 1,095 \text{ (g/mL)} = 91,32 \text{ mL} = 91,32 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$M = 0,19 / 91,32 \cdot 10^{-3} = 2,08$$

Preparazione di soluzioni liquide a concentrazione nota

- **Preparazione per pesata diretta** : si pesa la quantità di soluto da disciogliere nel solvente per ottenere la soluzione di concentrazione voluta
- **Preparazione per diluizione**: aggiunta di solvente ad una soluzione di concentrazione maggiore rispetto a quella che si vuole ottenere
- **Preparazione per mescolamento**: partendo da due soluzioni formate dallo stesso soluto e solvente ma di concentrazione differente, attraverso il prelievo di opportuni volumi dell'una e dell'altra si prepara una soluzione di concentrazione intermedia.

- Preparazione per pesata diretta



Esempio

1) Calcolare quanti g di NaOH sono necessari per preparare 4,5 L di soluzione 0,1 M

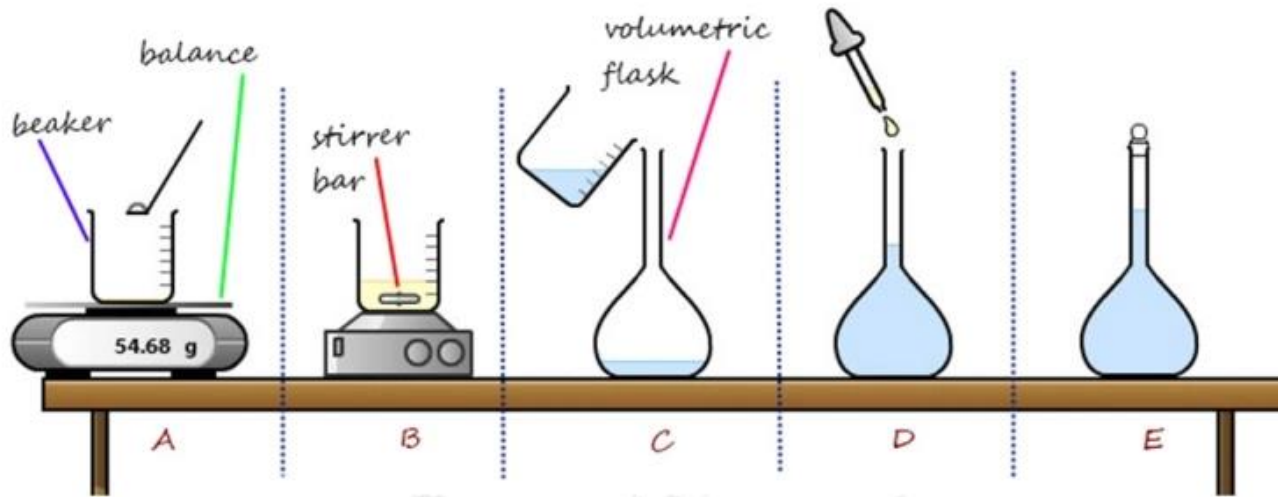
$$M = \frac{n_{\text{soluto}} \text{ (moli)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$$

$$n_{\text{soluto}} = M \times V_{\text{soluzione}}$$

$$n_{\text{soluto}} = 0,1 \times 4,5 = 0,45$$

$$\text{massa}_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}} \times \text{massa molare} = 0,45 \times 39,97 = 17,99 \text{ g}$$

- Preparazione per pesata diretta



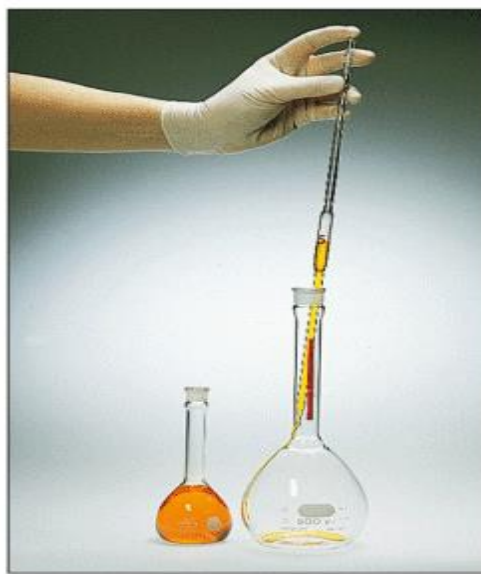
Da svolgere

- 1) Quanti g di H_2SO_4 sono necessari per preparare 3 L di soluzione 6 M?
- 2) Quanti g di soluzione al 35% m/m di NaOH sono necessari per preparare 25 mL di soluzione 0,1 M

- Preparazione per diluizione



a)



b)



c)

Example

Quanti mL di soluzione di CH_3COOH 10 M sono necessari per preparare 2 L di soluzione 0,25 M. Quanto solvente occorre aggiungere?

Molarità della soluz. finale $0,25 = \frac{n_{\text{solute}}}{2}$ quindi $n_{\text{solute}} = 0,25 \times 2 = 0,50$

0,50 moli di soluto devono essere prelevate in un certo volume (da calcolare) della soluzione più concentrata (soluzione iniziale)

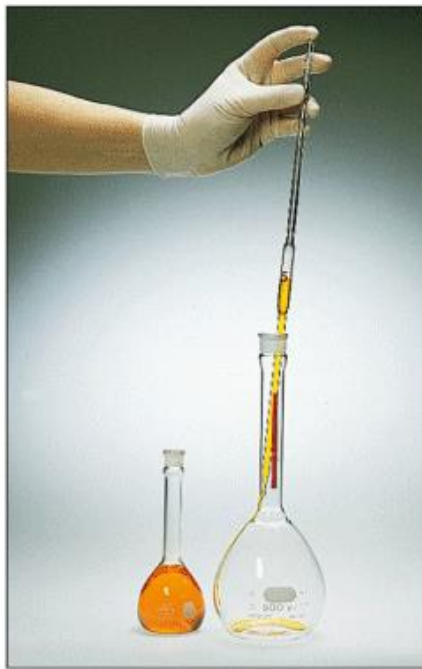
Molarità della soluzione iniziale $10 = \frac{0,5}{V}$ quindi $V = 0,50/10 = 0,05 \text{ L}$ (da prelevare)

Volume di solvente da aggiungere $2 - 0,05 = 1,95 \text{ L}$

- Preparazione per diluizione



a)



b)

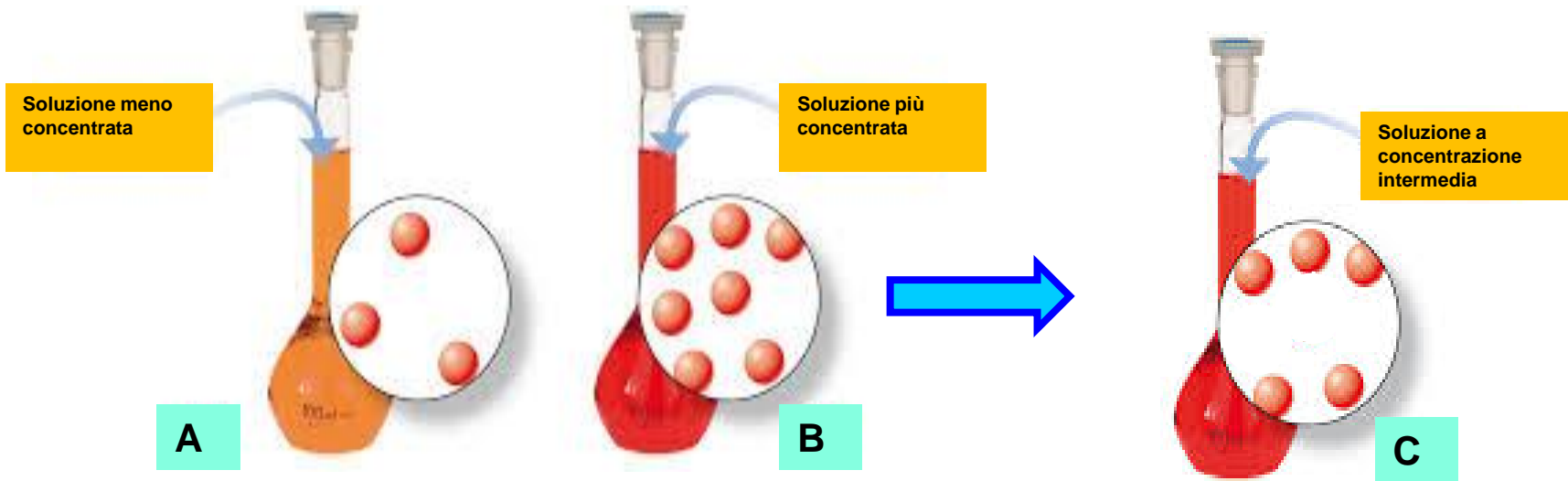


c)

Da svolgere

2) Calcolare il volume di una soluzione di H_2SO_4 al 20 % m/m e densità $d = 1,10 \text{ g/mL}$ necessario per preparare 3,5 L di una soluzione 0.60 M.

- Preparazione per mescolamento



Il numero di moli presenti nella soluzione C sarà uguale alla somma delle moli prelevate dalle soluzioni A e B

$$n_C = n_A + n_B$$

$$M_C \cdot V_C = M_A \cdot V_A + M_B \cdot V_B$$

1) Si vogliono preparare 100 mL di una soluzione 0,3 M di HCl usando due soluzioni di HCl: la soluzione A è di 0,15 M e la soluzione B è 0,6 M. Calcolare il volume delle due soluzioni da mescolare.

2) Calcolare quanti mL di una soluzione di HCl al 40 % m/m e $d = 1,198 \text{ g/mL}$ e quanti mL di una soluzione di HCl al 20% m/m $d = 1,100 \text{ g/mL}$ si devono mescolare per preparare 3 L di una soluzione di HCl 9,68 M

Calcolare inoltre la % in peso di HCl in questa soluzione che ha densità $1,155 \text{ g/mL}$.

Proprietà delle soluzioni

Tensione di vapore delle soluzioni

Per soluzioni in cui il soluto A ed il solvente B sono entrambi volatili, ad una data temperatura T la tensione di vapore della soluzione sarà:

$$P = \chi_A P^\circ_A + \chi_B P^\circ_B \quad \text{Legge di Raoult}$$

χ_A χ_B sono rispettivamente la frazione molare di A e B

P°_A P°_B sono rispettivamente la tensione di vapore di A e B puri,
alla stessa T

Esercitazione: Qual è' la pressione di vapore a 24°C di una soluzione di 6 g di benzene (C_6H_6) ($P^\circ = 0,12$ atm) e 1,6 g di Cloroformio ($CHCl_3$) ($P^\circ = 0,25$ atm)

Proprietà colligative

Proprietà chimico-fisiche delle soluzioni formate da solvente e soluto NON VOLATILE (con una bassa pressione di vapore) che dipendono solamente **dal numero delle particelle (molecole, ioni) presenti, senza riguardo alla loro natura chimica**

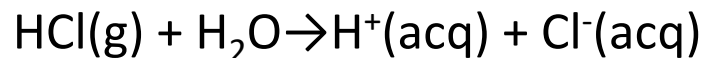
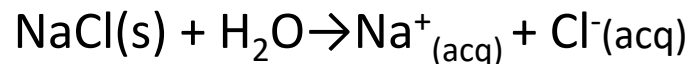
Prima di passare all'esame delle proprietà colligative occorre fissare il comportamento delle sostanze in soluzione.

Un solido o un liquido in soluzione può dissociare negli ioni che lo compongono, pertanto si definisce *elettrolita*

Tipi di elettroliti :

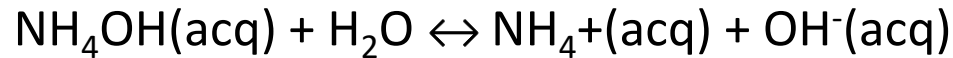
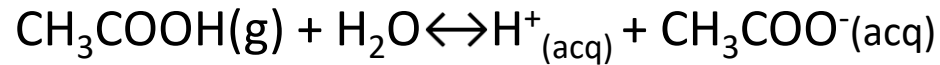
ELETTROLITI FORTI sono sostanze che in soluzione si dissociano completamente negli ioni che li compongono.

Sono elettroliti forti i sali, alcuni acidi e idrossidi.



ELETTROLITI DEBOLI sono sostanze che in soluzione si dissociano parzialmente negli ioni che li compongono.

Sono elettroliti deboli alcuni acidi e idrossidi.



NON ELETTROLITI sono sostanze che in soluzione non si dissociano

Sono non elettroliti solidi molecolari quali $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosio), C_6H_6 (benzene), CHCl_3 (cloroformio), etc....

Uno dei parametri attraverso il quale è possibile stabilire se una sostanza è un elettrolita forte, debole o un non elettrolita è il grado di dissociazione α , dato da:

$$\alpha = \frac{n \text{ dissociate}}{n \text{ iniziali}}$$

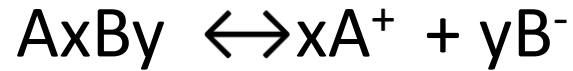
Per un elettrolita forte $\alpha = 1$

Per un elettrolita debole $0 < \alpha < 1$

Per un non elettrolita $\alpha = 0$

Grado di dissociazione e numero di moli delle specie presenti in soluzione

Dato un elettrolita A_xB_y avente un grado di dissociazione α , se si sciolgono n moli di elettrolita avremo:



Moli iniziali	n	-	-
Moli formate dopo dissociazione	-	$x \alpha n$	$y \alpha n$
Moli totali in soluzione	$n - \alpha n$	$x \alpha n$	$y \alpha n$

$$n_{\text{tot}} = n - \alpha n + x \alpha n + y \alpha n$$

Ponendo $x+y = v$ avremo:

$$n_{\text{tot}} = n - \alpha n + v \alpha n$$

$$n_{\text{tot}} = n(1 - \alpha + v \alpha)$$

$$n_{\text{tot}} = n [1 + \alpha (v - 1)]$$

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

Binomio o coefficiente di Van't Hoff

Grado di dissociazione e numero di moli delle specie presenti in soluzione

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

Tipo di soluto	α	i	Numero di moli specie in soluzione
Non elettrolita	0	1	$n_{\text{tot}} = n$
Elettrolita debole	$0 < \alpha < 1$	$i > 1$	$n_{\text{tot}} > n$
Elettrolita forte	$\alpha = 1$	$i > 1$	$n_{\text{tot}} > n$

Proprietà colligative

Una soluzione formata da un soluto poco volatile rispetto al solvente presenta :

- Un abbassamento della tensione di vapore rispetto al solvente puro
- Un aumento della T di ebollizione rispetto al solvente puro (innalzamento ebullioscopico)
- Una diminuzione della T di congelamento rispetto al solvente puro (abbassamento crioscopico)
- Una pressione osmotica

Faremo inizialmente riferimento a soluzioni con soluti non volatili e non elettroliti

ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE

Data una soluzione di A in B in cui la tensione di vapore del soluto A è trascurabile rispetto alla tensione di vapore del solvente B, per essa vale la legge di Raoult

$$P = \chi_A P_A^\circ + \chi_B P_B^\circ$$

Poiché $P_A^\circ \ll P_B^\circ$ si ha che :

$$\chi_A P_A^\circ \ll \chi_B P_B^\circ :$$

per cui

$$P = \chi_B P_B^\circ$$

$$\text{poichè } \chi_A + \chi_B = 1$$

$$\chi_B = 1 - \chi_A$$

$$P = (1 - \chi_A) P_B^\circ$$

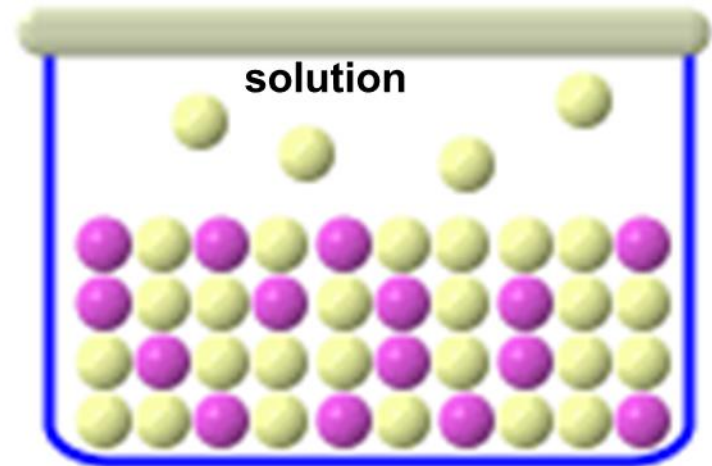
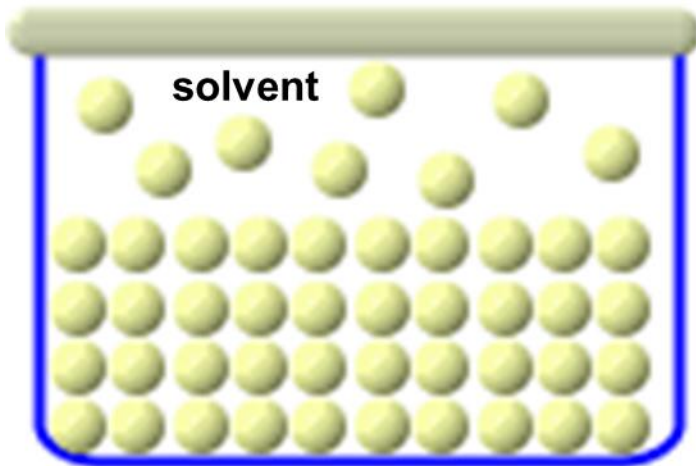
$$P = P_B^\circ - P_B^\circ \chi_A$$

Moltiplicando primo e secondo membro per -1

$$P_B^\circ - P = P_B^\circ \chi_A$$

$$\Delta P = P_B^\circ \chi_A$$

L'abbassamento della tensione di vapore della soluzione è direttamente proporzionale alla frazione molare del soluto



INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO e ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

L'aumento del punto di ebollizione osservato quando il soluto non volatile viene sciolto in un solvente è chiamato innalzamento ebullioscopico ed è direttamente proporzionale alla concentrazione molale del soluto

$$T_{\text{eb soluz.}} - T_{\text{eb solv.}} = \Delta T_{\text{ebull.}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

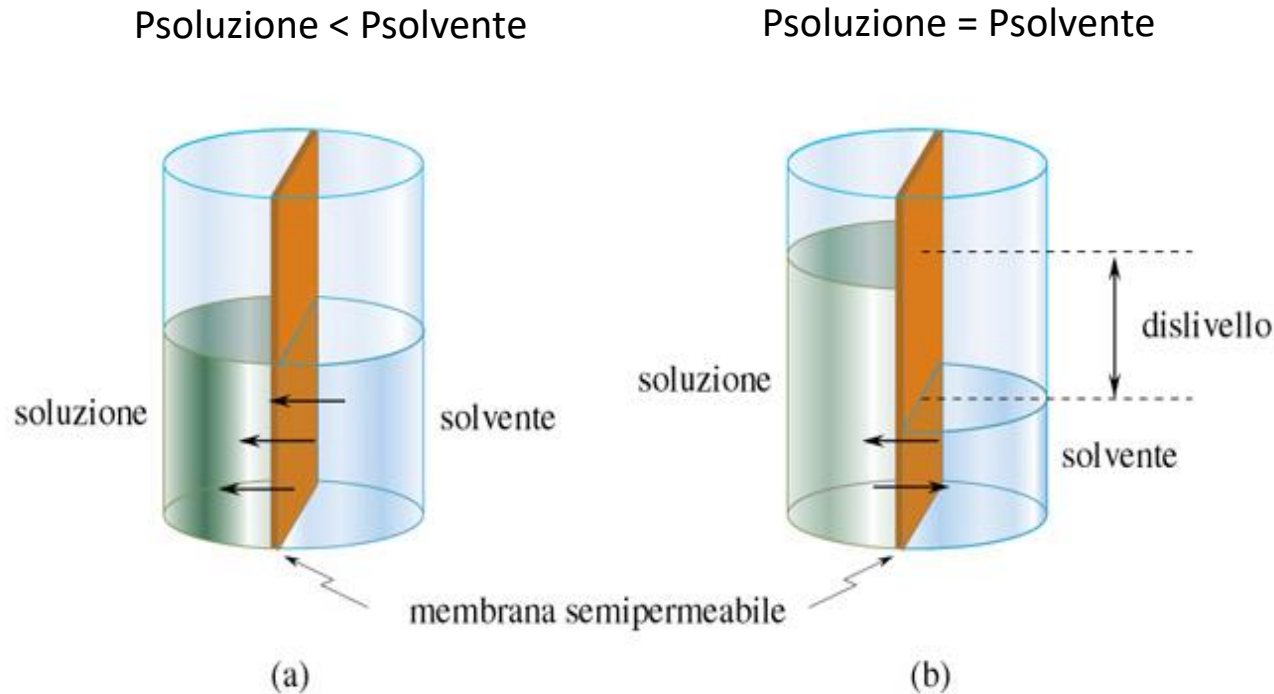
L'abbassamento della temperatura di congelamento della soluzione è detta abbassamento crioscopico è direttamente proporzionale alla molalità della soluzione.

$$T_{\text{cong solv.}} - T_{\text{cong soluzione}} = \Delta T_{\text{criosc.}} = K_{\text{criosc}} \cdot m$$

K_{eb} ($^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$) rappresenta la *costante ebullioscopica* e K_{criosc} ($^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$) rappresenta la *costante crioscopica*; entrambe sono caratteristiche per un dato solvente e non variano al variare del soluto

PRESSIONE OSMOTICA

Un certo numero di materiali naturali e sintetici mostrano una permeazione selettiva, il che significa che solo molecole o ioni di una certa dimensione, forma, polarità, carica e così via, sono in grado di passare attraverso (permeando) il materiale. Le membrane cellulari biologiche forniscono eleganti esempi di permeazione selettiva in natura, mentre i tubi di dialisi utilizzati per rimuovere i rifiuti metabolici dal sangue sono un esempio tecnologico più semplicistico. Indipendentemente da come possono essere fabbricati, questi materiali sono generalmente indicati come **membrane semipermeabili**.



PRESSIONE OSMOTICA

Si definisce **pressione osmotica** di una soluzione la pressione da applicare sulla superficie della stessa, quando questa è in contatto con il solvente puro attraverso una membrana semipermeabile, affinché non si abbia il passaggio delle molecole del solvente alla soluzione

$$\pi = MRT \text{ atm}$$

dove M è la Molarità della soluzione, R è la costante universale dei gas (0,0821 L atm/mole K) e T è la temperatura espressa in °K

Due soluzioni aventi la stessa pressione osmotica si dicono **isotoniche**

Due soluzioni con diversa pressione osmotica una è **ipertonica** (**pressione osmotica più alta**) e l'altra è **ipotonica** (**pressione osmotica inferiore**)

Idratazione o energia?

A seconda dell'obiettivo che abbiamo, esistono **3 tipologie di bevande**:

• **Bevande ipotoniche:** hanno **una pressione osmotica inferiore a quella del plasma.**

Generalmente sono costituite da elettroliti combinati con una percentuale minima di carboidrati. Il consumo di bevande ipotoniche, diluisce i soluti del sangue e tende a ridurre la sensazione di sete.

• **Bevande isotoniche:** hanno **una pressione osmotica uguale a quella del plasma.**

Generalmente sono costituite da elettroliti combinati ad un 6-8% di carboidrati, che garantisce la massima reidratazione ed al contempo fornisce energia ai muscoli.

• **Bevande ipertoniche:** hanno **una pressione osmotica superiore a quella del plasma.**

Si tratta di bevande caratterizzate da un alto contenuto di carboidrati, risultando quindi più concentrate rispetto al plasma e per questo motivo, se non sono opportunamente diluite, hanno un transito intestinale più lento richiamano liquidi nel lume intestinale, aggravando la disidratazione e diventando fonte di possibili disordini intestinali. Hanno un apporto energetico decisamente superiore alle due precedenti.



PRESSIONE OSMOTICA e SALUTE

Pressione Osmotica del plasma: 7,65 Atm alla temperatura di 37°C

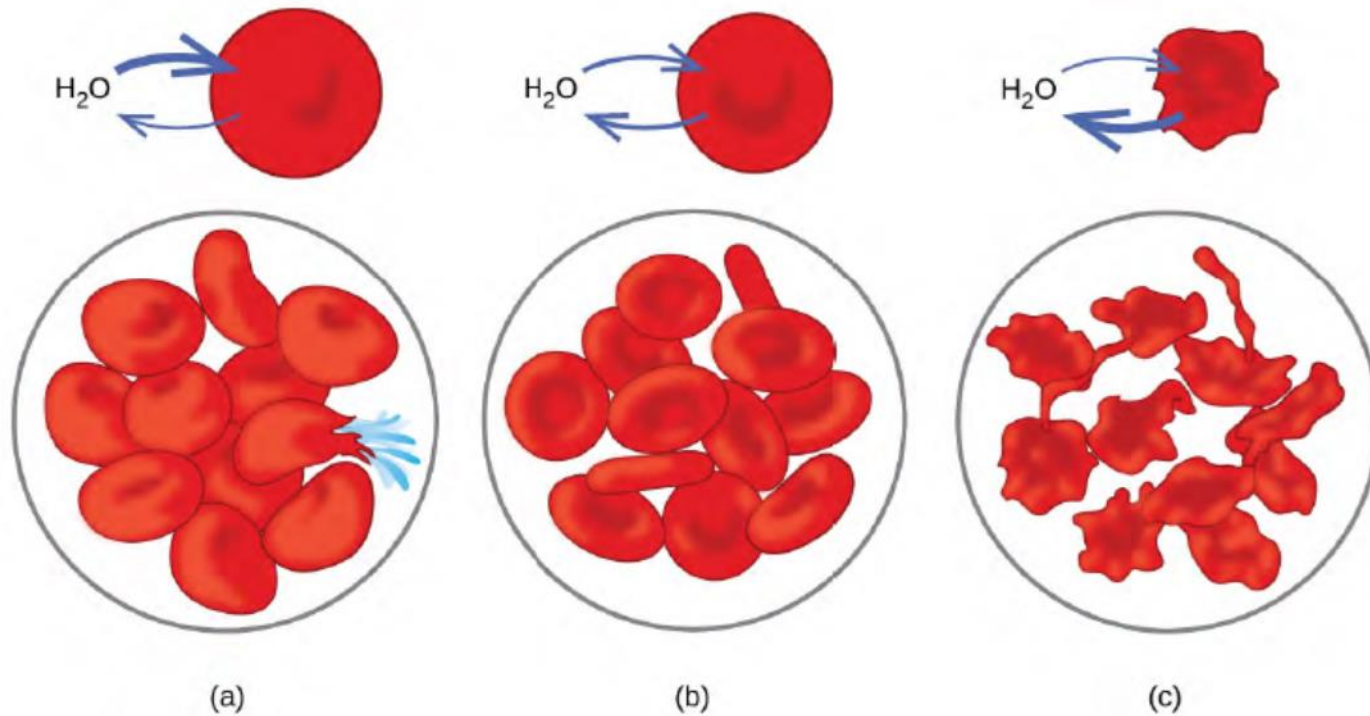


Figure 11.28 Red blood cell membranes are water permeable and will (a) swell and possibly rupture in a hypotonic solution; (b) maintain normal volume and shape in an isotonic solution; and (c) shrivel and possibly die in a hypertonic solution. (credit a/b/c: modifications of work by "LadyofHats"/Wikimedia commons)

Poiché le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle in soluzione vediamo come esse si calcolano in funzione della natura del soluto.

**PROPRIETA' COLLIGATIVE PER
NON ELETTROLITI**

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

$$\Delta T_{\text{criosc}} = K_{\text{criosc}} m$$

$$\Delta T_{\text{ebull}} = K_{\text{ebull}} m$$

$$\pi = M R T$$

**PROPRIETA' COLLIGATIVE PER
ELETTROLITI FORTI E DEBOLI**

$$\Delta P = P_{\text{solvente}}^{\circ} \chi_{\text{soluto}}^i$$

$$\Delta T_{\text{criosc}} = K_{\text{criosc}} m^i$$

$$\Delta T_{\text{ebull}} = K_{\text{ebull}} m^i$$

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

Esercitazione proprietà colligative

1 Calcolare il punto di congelamento e di ebollizione delle seguenti soluzioni in cui tutti i soluti sono elettroliti forti ($K_{eb_{acqua}} = 0,513 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$) ($K_{cr_{acqua}} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$):

a) 21,6 gr di NiSO_4 in 100 gr di H_2O

b) 100 gr di $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in 200 gr di H_2O

2 Calcolare di quanto verrà abbassato il punto di congelamento, se al radiatore di una automobile contenente 12 L di acqua vengono aggiunti 5 kg di glicole $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (non elettrolita)

L'antigelo!

Ma cos'è l'antigelo o meglio il **liquido antigelo** e a **cosa serve**? Si tratta di un particolare liquido refrigerante, a base di glicole etilenico che abbassa il punto di congelamento dell'acqua fino a circa $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ ma al contempo innalza anche il punto d'ebollizione a $110 \text{ } ^\circ\text{C}$ ed oltre! Il compito dell'antigelo è duplice: quando il motore è spento, deve proteggerlo dal freddo, quando è in moto deve gestire efficacemente le temperature d'esercizio, mantenendole costanti per evitare di bruciare le guarnizioni e di grippare o deformare gli organi meccanici.



Esercitazione proprietà colligative

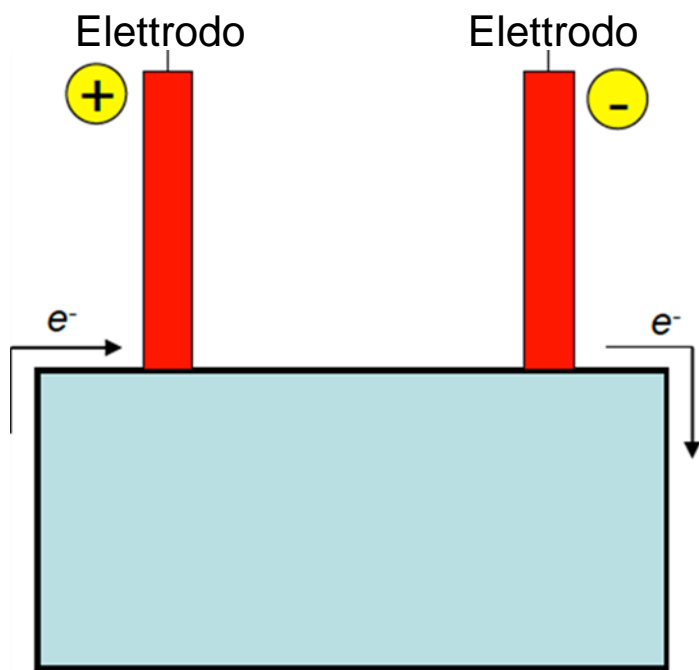
- 3 La pressione osmotica del sangue è di 7,65 atm a 37°C. Che quantità di glucosio ($C_6H_{12}O_6$, non elettrolita), per litro deve essere usata per un'iniezione endovenosa in modo da avere la stessa pressione osmotica del sangue?
- 4 Quale pressione osmotica esercita una soluzione 1,8M a 20°C di un soluto avente grado di dissociazione 0,3 il quale si dissocia in 3 ioni?
- 5 Calcolare a quale temperatura una soluzione al 12,5 % m/m di $BaCl_2$ ($d= 1,020$ g/mL) presenta la stessa pressione osmotica di una soluzione 2,5 M di acido acetico (CH_3COOH) con un grado di dissociazione pari a 0,23 alla T di 20°C .

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

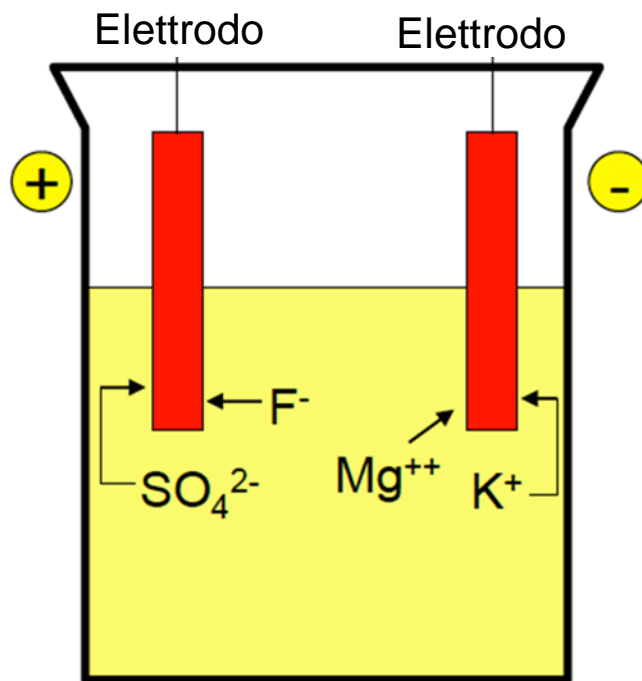
Una soluzione il cui soluto è un elettrolita – forte oppure debole- è in grado di condurre la corrente elettrica.

Rispetto ai classici conduttori metallici- detti conduttori di prima specie- dove la corrente è generata dal movimento degli elettroni del metallo, nelle soluzioni elettrolitiche la corrente elettrica è generata dal movimento degli ioni disciolti dotati di una o più cariche elettriche.

Le soluzioni elettrolitiche sono dette conduttori di seconda specie.



METALLO
Conduttore 1^a specie



SOLUZIONE ELETTROLITICA
Conduttore 2^a specie

Conducibilità o conduttanza elettrica di una soluzione elettrolitica

La conducibilità o conduttanza si esprime come l'inverso della resistenza del conduttore quando ad esso si applica una differenza di potenziale V e l'intensità di corrente è pari a I

Dalla 1° legge di Ohm

$$R = \frac{V}{I}$$

R resistenza misurata in ohm Ω
 V differenza di potenziale applicata in Volt
 I intensità di corrente in Ampere

$$\frac{1}{R} = K$$

K si definisce conduttanza e si misura in Ω^{-1} , detti anche Siemens (S)

Nel caso di un conduttore di lunghezza l e di sezione s per la II legge di Ohm si ha

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

ρ resistenza specifica e rappresenta la resistenza di un conduttore di lunghezza 1 cm e sezione 1 cm² (Ω)
 l lunghezza del conduttore (cm)
 s sezione del conduttore (cm²)

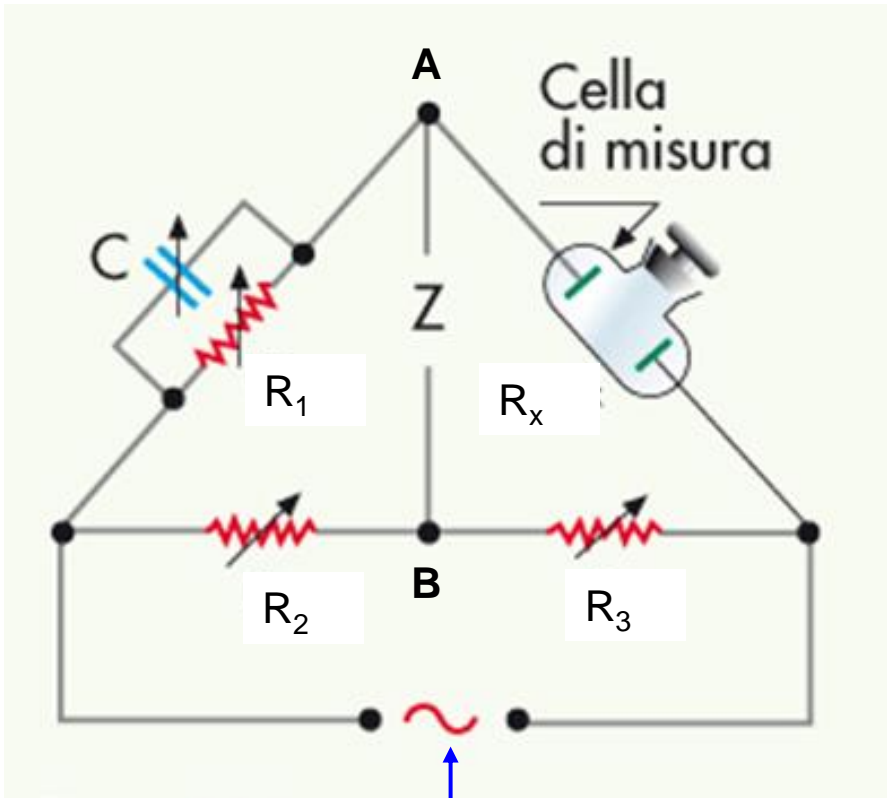
$$\frac{1}{R} = K = \frac{1}{\rho} \frac{s}{l}$$

$$K = \chi \frac{s}{l}$$

$$\chi = K \frac{l}{s}$$

χ si definisce conduttanza specifica e si misura in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (S cm⁻¹) e dipende dalle caratteristiche geometriche del conduttore

Misura della conduttanza di una soluzione elettrolitica



Il ponte è alimentato in corrente alternata (o impulsata) di alta frequenza (circa 2000 Hz), in modo da eliminare ogni inconveniente dovuto alla polarizzazione elettrolitica degli elettrodi.

Ponte di Kohlrausch

Lo schema del ponte di Kohlrausch è identico a quello del ponte di Wheatstone, ma qui una delle resistenze è sostituita da una cella elettrolitica in cui si inserisce la soluzione di cui si vuole misurare la resistenza.

R_1 , R_2 ed R_3 sono resistenze variabili il cui valore viene modulato affinché la differenza di potenziale fra A e B sia nulla (condizione di equilibrio).

In condizioni di equilibrio:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_3}$$

Calcolata R_x è possibile calcolare la conduttanza specifica χ note le caratteristiche della cella.

I fattori che agiscono sui meccanismi di conduzione, e quindi sul valore della conducibilità specifica, sono sostanzialmente quattro:

1. la concentrazione degli ioni in soluzione;
2. le cariche ioniche;
3. la velocità di migrazione degli ioni in soluzione;
4. la temperatura.

Concentrazione ionica della soluzione. Il trasporto di corrente in soluzione dipende anzitutto dal numero di ioni presenti e quindi dalla loro concentrazione.

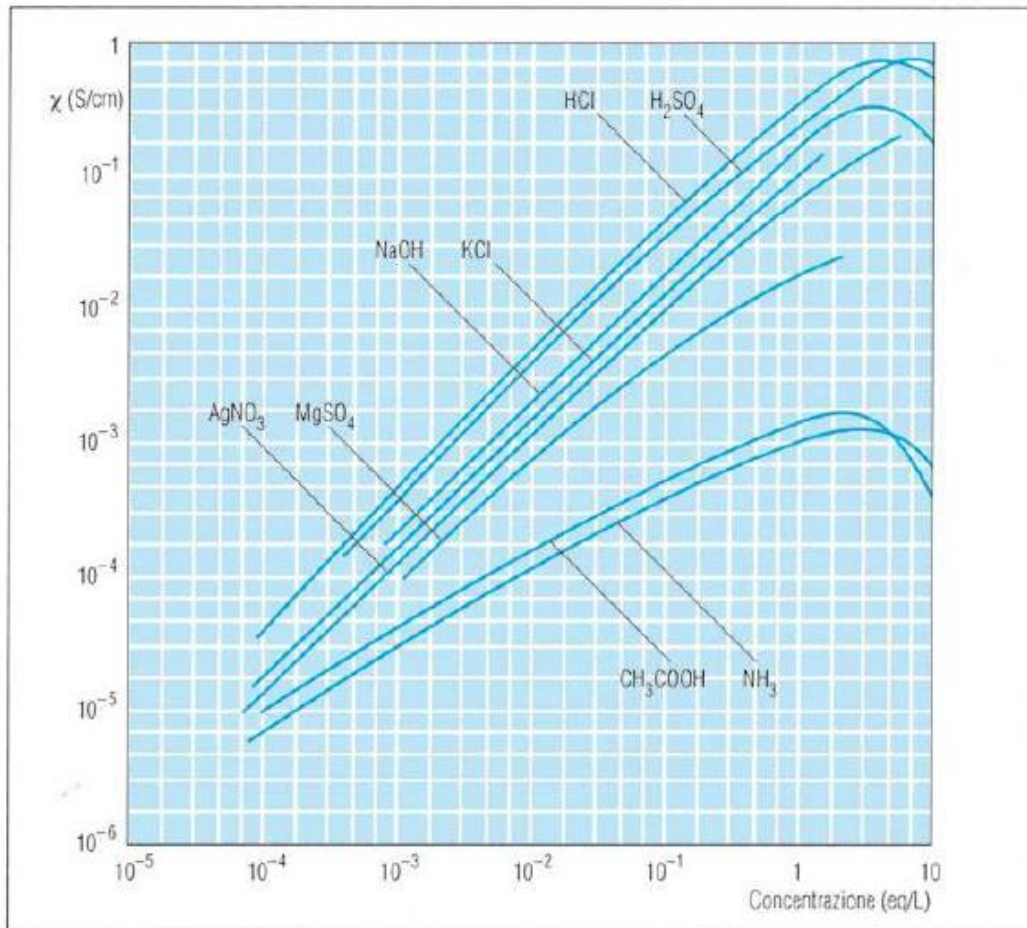
Per gli *elettroliti forti* (come NaOH o KCl) la conduttanza specifica aumenta linearmente con la concentrazione fintanto che la soluzione è abbastanza diluita. A concentrazioni elevate, invece, raggiunge un valore massimo

Quando la soluzione diventa molto concentrata, però, cresce l'«affollamento» degli ioni e le interazioni reciproche diventano più intense; di conseguenza diminuisce la velocità con cui gli ioni si spostano in soluzione e, a un certo punto, comincia a diminuire anche la conducibilità elettrica della soluzione.



Andamento qualitativo della conduttanza specifica (χ) in funzione della concentrazione, C , di una soluzione acquosa di NaCl.

Per gli *elettroliti deboli* (come CH_3COOH o NH_3), in soluzioni abbastanza diluite, l'andamento della conducibilità specifica in funzione della concentrazione è simile a quello degli elettroliti forti, ma la pendenza della retta è minore, perché l'effetto dovuto all'aumento di concentrazione viene attenuato dal minore grado di dissociazione dell'elettrolita.




Andamento della conducibilità specifica in funzione della concentrazione. (Nel grafico, gli assi sono entrambi logaritmici.)

Cariche ioniche. Uno ione bivalente trasporta, a parità di condizioni, una quantità di carica doppia rispetto a uno ione monovalente; perciò la conducibilità specifica aumenta.

Velocità di migrazione degli ioni. A parità di intensità del campo elettrico applicato, la velocità di ogni ione dipende dal rapporto carica/raggio e dalla sua massa, dalle forze di interazione con gli altri ioni e con il solvente e anche dalla viscosità del solvente.

Temperatura. Al variare della temperatura variano sia la concentrazione ionica (che dipende dagli equilibri di dissociazione, di complessazione e di solvatazione di ogni ione in soluzione) sia la velocità con cui si spostano i singoli ioni (che dipende dalla viscosità del solvente). Di conseguenza, la conducibilità specifica aumenta all'incirca dell'1-3% per ogni grado di temperatura.

Considerata la variazione della conduttanza specifica χ dalla concentrazione per eseguire confronti tra gli elettroliti diversi è utile definire la:

Conduttanza equivalente Λ_e  la conduttanza ottenuta quando tra gli elettrodi della cella, le cui lamine sono distanti 1 cm è contenuto il volume di soluzione in cui è disciolto un equivalente dell'elettrolita considerato. Tale volume è definito Volume equivalente V_e

$$\Lambda_e = \chi \cdot V_e = \chi \cdot \frac{1000}{N} \quad \text{S cm}^2$$

N è la normalità della soluzione

Concentrazione delle soluzioni acquose

1. Quanti grammi di soluto vi sono in:
 - a) 1 L di una soluzione 1,5 M di Acido Solforico H_2SO_4
 - b) 5 L di una soluzione 0,2 M di Perclorato di Sodio NaClO_4
 - c) 150 mL di una soluzione $3 \cdot 10^{-2}$ M di Bromuro di Argento AgBr
2. Calcolare la molarità, la molalità e la frazione molare delle seguenti soluzioni
 - a) 30 grammi di Acido Solfidrico H_2S in 405 mL di soluzione
 - b) 2 grammi di Cianuro di Potassio KCN in 252 mL di soluzione
 - c) 54 grammi di Anidride Perclorica Cl_2O_7 in 1,554 L di soluzione.
3. Quanti grammi di Idrossido di Bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sono presenti 1,55 litri di una soluzione $2 \cdot 10^{-1}$ M.
4. Quanti grammi di soluto sono presenti in 52,5 mL di una soluzione 0,75 M di Acido Nitrico HNO_3 .
5. Quanti grammi di soluto sono necessari per preparare 1 litro di soluzione 0,2 M di nitrato piomboso $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?
6. Quanti grammi di cloruro di calcio CaCl_2 devono essere aggiunti in 300 mL di acqua per ottenere una soluzione 2,46 m?
7. Qual'è la molarità di 1,5 L di soluzione contenente 100 g di NaCl ?
8. Calcolare la molalità di una soluzione contenente 0,65 moli di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) in 250 g di acqua.
9. Quanti mL di una soluzione $2 \cdot 10^{-2}$ M posso ottenere con 6,2 g di fosfato di calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$? E con 21,7 g dello stesso sale?
10. Quanti grammi di cloruro di bario BaCl_2 sono presenti in 3,4 L di soluzione $3 \cdot 10^{-1}$ M? E in una stessa quantità di soluzione $3 \cdot 10^{-1}$ m?
11. Quanti grammi di H_2O devono essere utilizzati per ottenere 50 g di una soluzione $5,77 \cdot 10^{-1}$ M di BaCl_2 .
12. Calcolare la massa di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ necessaria per ottenere 100 mL di una soluzione acquosa di concentrazione 40 g/L di Al^{3+} .
14. Qual'è la molarità di una soluzione che contiene 20 g di zucchero ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) sciolto in 125 g di H_2O ?
15. Qual'è la molarità di un distillato a 40° alcoolici (concentrazione dell'alcool etilico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 40% v/v) sapendo che la densità dell'alcool etilico è 0,8 g/mL.
16. Calcolare la molarità e la molalità di una soluzione di acido solforico di densità 1,2 g/mL di concentrazione 27% (m/m).
17. Di quanto deve essere diluita una soluzione di nitrato di argento AgNO_3 avente concentrazione 40 g/L per ottenere una concentrazione pari a 16 g/L?
18. Che volume di una soluzione di acido solforico concentrato avente densità 1,84 g/mL e contenente il 98% (m/m) di H_2SO_4 deve essere utilizzato e diluito per ottenere 100 mL di soluzione al 20% (m/m), con densità 1,14 g/mL?
19. Quanti mL di una soluzione di acido solforico al 98% (m/m), di densità 1,84 g/mL devono essere adoperati per preparare 1 litro di soluzione 1 N?
21. Quanti mL di una soluzione CaCl_2 con concentrazione 40 g/L sono necessari per reagire con 0,642 g di Na_2CO_3 . Calcolare inoltre la molarità della soluzione di NaCl ottenuta.
22. Quanti grammi di CaCl_2 devono essere aggiunti a 300 mL di acqua per formare una soluzione 2,46 molale?
24. Una soluzione di acido perclorico presenta una concentrazione del 35% (m/m) ed una densità di 1,25 g/mL. Calcolarne la molarità e la molalità.
25. Calcolare il volume di HCl concentrato al 38% (m/m) di densità 1,19 g/mL necessario a preparare 18 litri di soluzione $2 \cdot 10^{-2}$ N.
26. Determinare la massa di KMnO_4 necessaria a preparare 80 ml di una soluzione $1,25 \cdot 10^{-1}$ N con il permanganato che si riduce a ione Mn^{2+} .
27. Disponendo di due soluzioni di HCl a concentrazione 12 M e 3 M, calcolare in che proporzione devono essere miscelate per ottenere 1 L di soluzione di HCl 6 M.
28. Determinare il volume di una soluzione di acido nitrico diluito al 19% (m/m) con densità 1,11 g/mL che può essere preparato diluendo con acqua 50 mL di una soluzione dello stesso acido concentrata al 69,8% (m/m) avente densità 1,42 g/mL. Calcolare inoltre la molarità e la molalità della soluzione diluita e di quella concentrata.
30.
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
Calcolare quanti grammi di bicromato di potassio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reagiscono con 55 mL di una soluzione 2,25 N di ioduro di potassio KI e quanti grammi di iodio I_2 si formano.
33. Avendo a disposizione una soluzione A, 3 M in NaOH ed una soluzione B, 0,2 M in NaOH , calcolare i volumi delle due soluzioni da miscelare per ottenere una soluzione 0,5 M.

34. Calcolare quanti mL di H_2SO_4 3 N e quanti mL di H_2SO_4 0,5 N bisogna mescolare per ottenere un litro di soluzione 1 N.
35. A 50 mL di una soluzione 4 M di acido ortoborico H_3BO_3 vengono aggiunti 450 mL di una soluzione 2 N dello stesso acido. Calcolare la normalità della nuova soluzione.

RISPOSTE

1. a) 147 g di H_2SO_4
b) 122 g di NaClO_4
c) 0,85 g AgBr
2. a) $[\text{H}_2\text{S}]$ $M = 2,18$ $m = 2,36$ $\chi = 0,04$
b) $[\text{KCN}]$ $M = 0,1$ $m = 0,13$ $\chi = 0,003$
c) $[\text{Cl}_2\text{O}_7]$ $M = 0,19$ $m = 0,2$ $\chi = 0,0036$
3. 53,1 g di $\text{Ba}(\text{OH})_2$
4. 2,44 g di HNO_3
5. 66,24 g
6. 81,9 g
7. 1,14 M
8. 2,6 m
9. 1000 mL 3500 mL
10. 212,16 g 199,7 g
11. 7 g di BaCl_2 su 43 g di acqua
12. 49,37 g
14. 0,4 M
15. 6,96 M
16. 3,3 M 3,77 m
17. del 150% (1,5 L di acqua per ogni litro di soluzione iniziale)
18. 12,64 mL, corrispondenti a 23,265 g di soluzione al 98 %
19. 27,17 mL
21. 16,8 mL 0,7 M
22. 82 g
24. 4,35 M 5,36 m
25. 29 mL
26. 0,316 g
27. 2/3 di soluzione 3M + 1/3 di soluzione 12 M
28. 236 mL $M_{\text{dil}} = 3,35$ $M_{\text{conc}} = 15,7$ $m_{\text{dil}} = 3,72$ $m_{\text{conc}} = 36,7$
30. coefficienti stechiometrici (1,6,14 - 2,8,3,7) 6,06 g 15,7 g
33. $V_A = 0,107$ L $V_B = 0,893$ L
34. 800 mL 0,5 N + 200 mL 2 N
35. 3 N

Calcolo delle proprietà colligative

Per l'acqua $K_{\text{ebul}} = 0,513 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$
 $K_{\text{crios}} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$

1) Qual è il punto di ebollizione e il punto di congelamento di una soluzione di 115,0 g di saccarosio, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, in 350,0 g di acqua? (il saccarosio è un non elettrolita)

[Risposte: 100,492 °C, -1,79°C]

2) Qual è la pressione osmotica di una soluzione acquosa di 1,64 g di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (elettrolita forte) in acqua a 25 °C? Il volume della soluzione è di 275 mL.

[Risposta: 2,66 atm]

3) Qual è la pressione osmotica di una soluzione di insulina bovina-non elettrolita- (massa molare, 5700 g mol⁻¹) a 18 °C se 100,0 mL della soluzione contengono 0,103 g di insulina?

[Risposta: 0,04 atm]

4) Qual è la massa molare di una soluzione di 5,00 g di un composto non elettrolita in 25,00 g di tetracloruro di carbonio ($T_{\text{eb}} 76,8 \text{ } ^\circ\text{C}$; $K_{\text{ebul}} = 5,02 \text{ } ^\circ\text{C Kg/mole}$) che bolle a 81,5 °C a 1 atm?

[Risposta: 212,76 g/mol]

5) Un campione di un composto organico (non elettrolita) del peso di 1,35 g ha abbassato il punto di congelamento di 10,0 g di benzene di 3,66 °C. Calcola la massa molare del composto.

($K_{\text{crios}} = 5,14 \text{ } ^\circ\text{C Kg/mole}$)

[Risposta: 189,96 g/mol]

6) Una soluzione 1,0 m di HCl in benzene ha un punto di congelamento di 0,4 °C. L'HCl è un elettrolita nel benzene? Il benzene puro congela a 5,5 °C; $K_{\text{crios}} = 5,14 \text{ } ^\circ\text{C Kg/mole}$)

[Risposta: Sì, è un elettrolita debole]

7) Una soluzione contiene 5,00 g di urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, un composto non volatile e non elettrolita, sciolto in 0,100 kg di acqua. Se la pressione di vapore dell'acqua pura a 25 °C è 23,7 torr, qual è la pressione di vapore della soluzione?

[Risposta: 23,4 torr]

8) Un campione di 12,0 g di un non elettrolita viene sciolto in 80,0 g di acqua. La soluzione congela a -1,94 °C. Calcola la massa molare della sostanza.

[Risposta: 143,81 g/mol]

9) Disporre le seguenti soluzioni acquose in ordine in base ai loro punti di congelamento decrescenti:

0,1 m Na_3PO_4 , elettrolita forte

Risposta 0,01 m CO_2

0,1 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ non elettrolita

0,1 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

0,01 m CO_2 non elettrolita

0,15 m NaCl

0,15 m NaCl elettrolita forte

0,1 m Na_3PO_4 ,

0,2 m CaCl_2 elettrolita forte

0,2 m CaCl_2

10) Calcolare l'aumento del punto di ebollizione di 0,100 kg di acqua contenente 0,010 mol di NaCl, 0,020 mol di Na_2SO_4 e 0,030 mol di MgCl_2 , assumendo la completa dissociazione di questi elettroliti.

[Risposta: 0,87 °C]

11) Come si potrebbe preparare una soluzione acquosa di 3,08 m di glicerina, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$? Qual è il punto di congelamento di questa soluzione sapendo che la glicerina è un nonelettrolita?

[Risposta: sciogliendo 276,27 g di glicerina in 1 kg di acqua, -5,73 °C]

12) In un esperimento significativo eseguito molti anni fa, 5,6977 g di ioduro di cadmio CdI_2 in 44,69 g di acqua hanno aumentato il punto di ebollizione 0,181 °C. Che cosa suggerisce questo sulla natura di una soluzione di CdI_2 ? [Risposta: che CdI_2 è un elettrolita]