

Liquidi

**Liquidi puri
(proprietà)**

Viscosità

Energia superficiale

Pressione di vapore

Temperatura di fusione

Temperatura di ebollizione

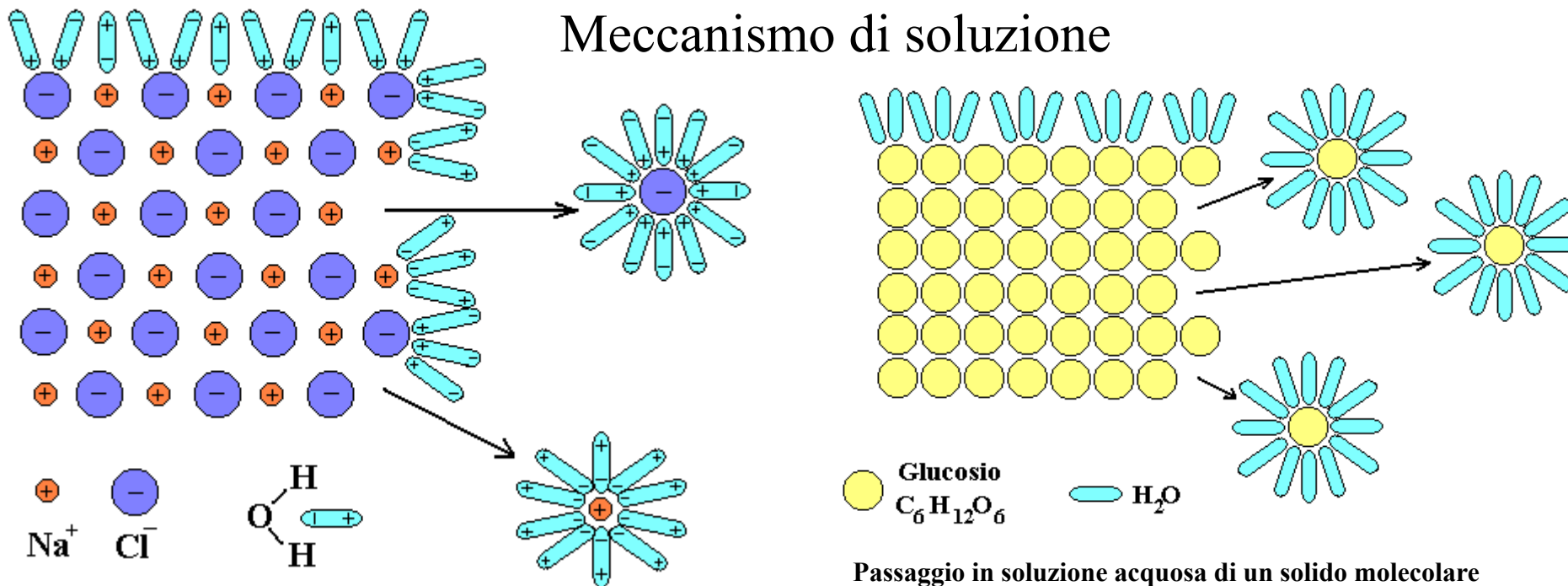
**soluzioni
(proprietà)**

Liquido + Liquido

Liquido + Gas

Liquido + Solido

Meccanismo di soluzione



Passaggio in soluzione acquosa di un solido ionico

Specie chimica	Grammi in 100g di acqua	Specie chimica	Grammi in 100g di acqua
AgI	$3.1 \cdot 10^{-7}$	CuSO ₄	20.5
BaSO ₄	$2.5 \cdot 10^{-4}$	KNO ₃	31.6
PbSO ₄	$4.0 \cdot 10^{-3}$	NaCl	36.0
I ₂	$2.0 \cdot 10^{-2}$	CuCl ₂	43.5
Ca(OH) ₂	$1.7 \cdot 10^{-1}$	ZnSO ₄	54.5
TiCl	0.35	CaBr ₂	143
Na ₂ Ba ₄ O ₇	2.8	KI	144
Na ₂ C ₂ O ₄	3.8	AgF	190
NaHCO ₃	9.6	NH ₄ NO ₃	191
K ₂ SO ₄	11.0	AgNO ₃	222

Soluzione

soluto

Si definisce soluto il componente che nel passaggio in soluzione perde il suo stato di aggregazione.

Un sale che si scioglie in acqua, o un gas che si scioglie in un liquido

Solvente

Il *Solvente* è il componente che mantiene lo stato di aggregazione.

Per una miscela di due liquidi si indica come *Solvente* il liquido presente in quantità molare maggiore

SOLUZIONE (S) = soluto (s) + Solvente (S)

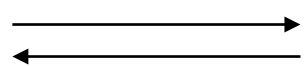
Concentrazioni delle soluzioni

Mescolamento di soluto + Solvente. Rapporto peso/peso

n° mol soluto <i>V Solvente</i>	n° mol soluto <i>n° mol Solvente</i>	n° mol soluto <i>g Solvente</i>	g soluto <i>g Solvente</i>
	Frazione molare (x)	Molalità (m)	Percento in peso (%)
	$x_s = \frac{n_s^o}{n_s^o + n_S^o}$	$m_s = \frac{n_s^o}{1 \text{ kg}(S)}$	$\%_s = \frac{g_s * 100}{g_s + g_S}$

Miscelamento di soluto + Solvente. Rapporto peso/volume

n° mol soluto V Soluzione	g soluto V Soluzione	n° eq. soluto V Soluzione
Molarità (M)		Normalità (N)
$M = \frac{n_s^\circ}{1 \text{ litro (S)}}$		$N = \frac{n^\circ eq.}{1 \text{ litro (S)}}$



Per passare dalle unità di misura peso/peso alle unità di misura peso/volume è necessario conoscere la **densità della soluzione**.

$$m = \frac{M}{d - \frac{M PF}{1000}}$$

Concentrazioni espresse in unità fisiche

% in peso

esprime la massa di soluto in grammi contenuta in 100 g di SOLUZIONE

$$g_{\text{soluto}} : g_{\text{SOLUZIONE}} = \% : 100$$

$$\%_s = \frac{g_{\text{soluto}}}{g_{\text{soluto}} + g_{\text{Solvente}}} \cdot 100$$

Esempio 1: Preparare una soluzione al 10% di Na_2SO_4
significa mescolare 10.0 g di Na_2SO_4 e 90.0 g di acqua

Esempio 2: Quanti grammi di soluzione al 15% in peso di CuSO_4 si debbono prelevare per avere 8.2 g di CuSO_4 ?

$$15.0 g_{\text{soluto}} : 100 g_{\text{SOLUZIONE}} = 8.2 : t$$

$$t = 54.66 \text{ g di soluzione}$$

Esempio 3: Preparare 50.0 g di una soluzione al 12% in peso di BaCl_2 partendo da un sale idrato di formula $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (questo vuol dire che nel sale è contenuta acqua con un rapporto costante di 2 mol di H_2O per ogni mole di BaCl_2) (MAR: Ba = 137.33 ; Cl = 35.45 ; H = 1.01 ; O = 16.00)

In 50.0 grammi di soluzione devono essere contenuti 6.00 grammi di BaCl_2 quindi:

$$\begin{array}{l} 208.23 : 244.23 = 6.0 : t \\ \text{BaCl}_2 \quad \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array} \quad t = 7.04 \text{ g}$$

Si devono mescolare 7.04 g di $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 42.96 g di acqua

% in Volume

Esprime il volume di soluto (ml) contenuto in 100 ml di SOLUZIONE

$$\%_{V/V} = \frac{V_{\text{soluto}}}{V_{\text{SOLUZIONE}}} \cdot 100$$

Questo modo di esprimere la concentrazione viene utilizzato quasi esclusivamente per le miscele gassose; si utilizza molto meno quando sia il soluto che il solvente sono entrambi liquidi.

Peso di soluto per Volume di SOLUZIONE

Esprime la massa di soluto (in grammi) in 100 ml di SOLUZIONE (o litro di SOLUZIONE)

$$\frac{\text{g}}{\text{ml}} = \frac{g_{\text{soluto}}}{V_{\text{SOLUZIONE}} (\text{ml})}$$

$$\frac{\text{g}}{\text{l}} = \frac{g_{\text{soluto}}}{V_{\text{SOLUZIONE}} (\text{l})}$$

Frazione molare x

Usando questa unità di misura si può calcolare sia la frazione molare del soluto che quella del solvente

$$\text{Frazione molare del soluto : } x_s = \frac{n_{\text{soluto}}^o}{n_{\text{soluto}}^o + n_{\text{Solvente}}^o}$$

$$\text{Frazione molare del Solvente: } x_S = \frac{n_{\text{Solvente}}^o}{n_{\text{soluto}}^o + n_{\text{Solvente}}^o}$$

$$\sum_i x_i = 1$$

Esempio 1: Una soluzione è stata preparata sciogliendo 684.0 g di saccarosio (MF = 342) in 900.0 g di acqua. Determinare le frazioni molari dei componenti della soluzione e il % in peso.

$$n_{\text{saccarosio}}^o = \frac{684.0}{342} = 2.00$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^o = \frac{900.0}{18} = 50.00$$

$$x_{\text{saccarosio}} = \frac{2.00}{52} = 0.038$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{50.00}{52} = 0.962$$

Per quanto riguarda la % in peso abbiamo: $\%_s = \frac{684.0}{(684.0 + 900.0)} \cdot 100$

La percentuale di saccarosio nella soluzione è del 43.18%

molalità

Esprime le moli di soluto contenute in 1 kg di *Solvente*

$$m_s = \frac{n_{\text{soluto}}^o}{1 \text{ kg}(S)}$$

Esempio 1: Calcolare la molalità della soluzione sopra citata cioè quella ottenuta sciogliendo 684.0 g di saccarosio (MF = 342) in 900.0 g di acqua.

$$2.00 \text{ mol}_s : 0.900 \text{ kg}_{\text{Solvente}} = m_s : 1 \text{ kg}$$

$$m_{\text{saccarosio}} = 2.2 \text{ molale}$$

Come abbiamo potuto osservare la conoscenza della massa di soluto e di solvente consente di calcolare molto semplicemente sia il % in peso che la frazione molare che la molalità.

Molarità

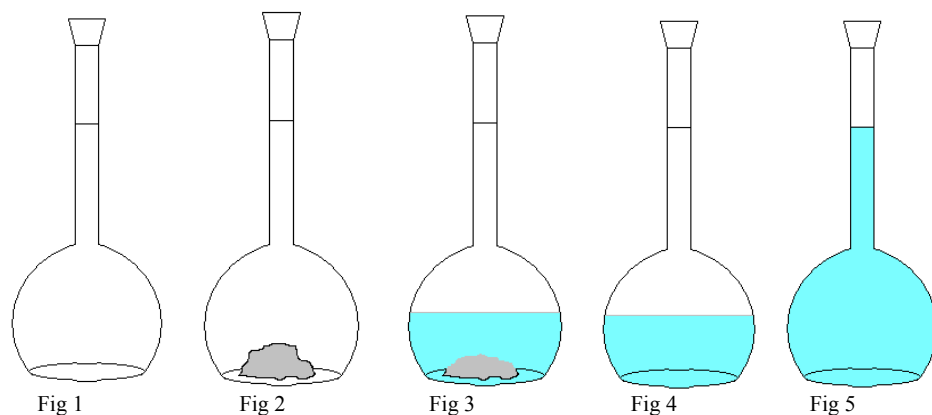
Esprime le moli di soluto contenute in 1 litro di SOLUZIONE

$$M_s = \frac{n_{\text{soluto}}^o}{1 \text{ lit. SOLUZIONE}}$$

Per capire in cosa consiste la Molarità proviamo a preparare una soluzione a titolo noto espresso in Molarità.

Esempio 1: Preparare una soluzione 1.50 M di AgNO_3 (MF = 169.87)

Dobbiamo prendere 1.50 mol di AgNO_3 essendo $n_{\text{mol}}^o = \frac{g}{MF}$ $1.50 \text{ mol} \equiv 254.805 \text{ g}$ di AgNO_3 .



In quanti ml di questa soluzione sono contenuti 30.0 g di AgNO_3 ?

$$\frac{30.0}{169.87} = 0.1766 \text{ mol} \quad \text{quindi} \quad 1.5 \text{ mol} : 1.0 \text{ lit} = 0.1766 : x \quad \rightarrow \quad x = 0.1177 \text{ lit}$$

$$\text{Oppure: } 254.805 \text{ g} : 1.0 \text{ lit} = 30.0 : x \quad \rightarrow \quad x = 0.1177 \text{ lit}$$

Esercizio 1

Testo:

Una soluzione al 10% di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (MF = 164.0) ha un peso specifico 1.1 g/ml. Calcolare la molalità e la Molarità.

Svolgimento:

Il peso specifico 1.1 g/ml significa che un litro di soluzione pesa 1100 g. quindi una soluzione al 10% significa che: $10_g [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] : 100 = x : 1100$ $x = 110_g [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$

Calcolo della molalità:

g di H_2O = $1100 - 110 = 990_g$

$$m = \frac{n^{\circ}_{\text{soluto}}}{1.0 \text{ kg}_{\text{Solvente}}} = \frac{110.0}{0.990_{\text{kg}}} = 0.677 \text{ molale}$$

Calcolo della Molarità:

I grammi di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in 1 litro di soluzione (1100 g di SOLUZIONE) sono 110_g quindi le mol sono: $110/164 = 0.671 \text{ mol}$ quindi la concentrazione della soluzione è 0.671 Molare

Esercizio 2

L'ammoniaca concentrata è una soluzione al 26 % di NH_3 la sua densità a 20 °C è di 0.904 g/ml, qual è la sua molarità?

(MF $\text{NH}_3 = 17.0$)

Che vuol dire soluzione al 26 % in peso? Significa che in 100 grammi di soluzione ci sono 26.0 g di NH_3 (26 g di $\text{NH}_3 + 74$ g di H_2O)

Conoscendo la densità della soluzione (0.904 g/ml sappiamo che 1 lit di soluzione pesa 904g) possiamo scrivere la seguente proporzione:

$$26 : 100 = x : 904 \quad \rightarrow x = 235 \text{ g}$$

x sono i grammi di NH_3 contenuti in 1.0 lit di soluzione e questi sono corrispondenti a $(235/17) = 13.82 \text{ mol}$.

*Quindi la nostra soluzione ha una concentrazione di **13.82 Molare***

Mescolamento Soluzione + Solvente

(si ottengono soluzioni più diluite) DILUIZIONE

$$M_i V_i = M_f V_f$$

Mescolamento di due soluzioni dello stesso soluto

Si ottengono soluzioni a concentrazione intermedia tra le due.

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = V_3 \\ M_1 V_1 + M_2 V_2 = M_3 V_3 \end{cases}$$

Esercizio 3

Preparare 120.0 ml di soluzione 0.37 M di AgNO_3 avendo a disposizione una soluzione 1.5 M di AgNO_3 ed acqua distillata.

Le moli che sono contenute in 120 ml di soluzione 0.37 M si ricavano facendo il prodotto della Concentrazione Molare per il volume espresso in litri, nel nostro caso abbiamo:

$$0.37 \cdot 0.120 = 4.44 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

4.44 · 10⁻² moli di AgNO_3 devono essere prelevate dalla soluzione 1.5 M quindi:

$$1.5_{\text{mol}} : 1_{\text{lit}} = 4.44 \cdot 10^{-2} : y \qquad y = 0.0296 \text{ lit}$$

$$29.6 \text{ ml di } \text{AgNO}_3(1.5\text{M}) + 90.4 \text{ ml di } \text{H}_2\text{O}$$

Ovvero si poteva calcolare più semplicemente:

$$1.5\text{M} \cdot V_x = 0.37\text{M} \cdot 0.120$$

$$V_x = 0.0296 \text{ lit}$$

Esercizio 4

Testo:

Avendo a disposizione due soluzioni, di cui una di AgNO_3 1.5 M e l'altra una soluzione dello stesso soluto ma con concentrazione 0.5 M. Calcolare i volumi delle due soluzioni da mescolare per preparare 200 ml di soluzione 1.3 M di AgNO_3 .

Svolgimento:

Ricordiamo che le moli di AgNO_3 contenute in 200 ml di soluzione 1.3M sono:

$$1.3 \text{ M} \cdot 0.200 \text{ lit} = 0.260 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 0.200 \\ 1.5 \cdot V_1 + 0.5 \cdot V_2 = 0.260 \end{cases} \quad \begin{cases} V_1 = 0.160 \\ V_2 = 0.040 \end{cases}$$

La Normalità

Gli equivalenti

$$n_{eq}^o = \frac{g}{P_{eq}}$$

P_{eq} = massa equivalente

H ₂ O	Analisi chimica
<p>2 * 1.008 g di H si combinano con 16.00 g di O</p> <p>1.008 g di H si combinano con 8.00 g di O</p>	<p>H 11.19 %</p> <p>O 88.81 %</p>
<p>CaO</p> <p>40.00 g di Ca si combinano con 16.00 g di O</p> <p>20.00 g di Ca si combinano con 8.00 g di O</p>	<p>Ca 71.35 %</p> <p>O 28.65 %</p>
<p>CaH₂</p> <p>Siccome 2.016g di H reagisce con 16.00 g di O ed anche 40.00 g di Ca reagiscono con 16.00g di O</p> <p>2 * 1.008 g di H si combinano con 40.00 g di Ca</p>	<p>Ca 95.30 %</p> <p>H 4.70 %</p>

HCl	Analisi chimica
1.008 g di H si combinano con 35.45 g di Cl	H 2.70 % Cl 97.30 %
Al_2O_3 2*27.00 g di Al si combinano con 3*16.00 g di O 54.00 g di Al si combinano con 48.00 g di O 9.00 g di Al si combinano con 8.00 g di O	Al 52.90 % O 47.10 %
Al_xCl_y 27.00 g di Al si combinano con 3 * 35.45 g di Cl	Al 22.40 % Cl 77.60 %



Per le reazioni di formazione dei composti, in cui si combinano due elementi ci si affida ad un numero relativo che è il valore assoluto del numero di ossidazione dell'elemento considerato nel composto covalente o della sua valenza se è un composto ionico.

$$P_{eq} = \frac{\overline{MAR}}{|valenza|} \quad \text{oppure} \quad P_{eq} = \frac{\overline{MAR}}{|n^\circ \text{ di ossidazione}|}$$

Siccome l'idrogeno nelle sue reazioni con altri elementi mette a comune comunque 1 elettrone (il n° di ossidazione dell'H è 1) i grammi corrispondenti al peso equivalente dell'idrogeno sono 1.008 g.

Qualche esempio

$$P_{eq} \text{ del Fe in FeO: } n^\circ \text{ di ossidazione del Fe } +2 \quad P_{eq} = \frac{55.85}{2} = 27.925\text{g}$$

$$P_{eq} \text{ del Fe in Fe}_2\text{O}_3: n^\circ \text{ di ossidazione del Fe } +3 \quad P_{eq} = \frac{55.85}{3} = 18.617\text{g}$$

$$P_{eq} \text{ del S in SO}_2 : n^\circ \text{ di ossidazione del S } +4 \quad P_{eq} = \frac{32.06}{4} = 8.015\text{g}$$

$$P_{eq} \text{ del S in SO}_3 : n^\circ \text{ di ossidazione del S } +6 \quad P_{eq} = \frac{32.06}{6} = 5.343\text{g}$$

In tutti i composti il P_{eq} dell'ossigeno è 8.00g

Per gli idrossidi: Ossido del metallo + H₂O → idrossido del metallo (ione idrossonio OH⁻)

LiOH il Li⁺ sostituisce un idrogeno $P_{eq}(\text{idrossido}) = PF/1$

Ca(OH)₂ il Ca²⁺ sostituisce due idrogeni $P_{eq}(\text{idrossido}) = PF/2$

Fe(OH)₃ il Fe³⁺ sostituisce tre idrogeni $P_{eq}(\text{idrossido}) = PF/3$

Per gli ossiacidi: Anidride + H₂O → ossiacido



$$P_{\text{eq}}(\text{ossiacido}) = \text{PF}/1$$



$$P_{\text{eq}}(\text{ossiacido}) = \text{PF}/2$$



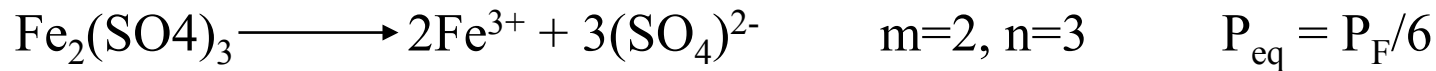
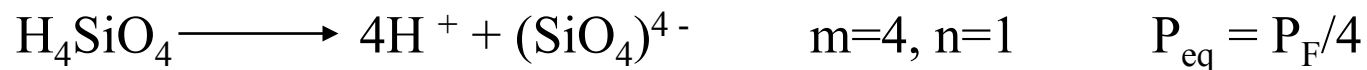
$$P_{\text{eq}}(\text{ossiacido}) = \text{PF}/3$$

Peso equivalente per un elettrolita

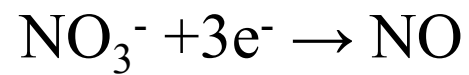
Indicando l'elettrolita nella generica forma:



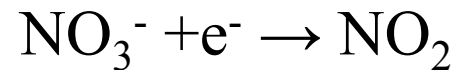
$$P_{eq} = \frac{P_F}{m \cdot n}$$



Nelle reazioni di ossido-riduzione il peso equivalente di un composto dipende dal numero di elettroni che vengono scambiati durante l'ossidazione.



$$P_{\text{eq}}(\text{NO}_3^-) = \text{MF}/3$$



$$P_{\text{eq}}(\text{NO}_3^-) = \text{MF}/1$$

$$N = \frac{n^{\circ}_{eq}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{\frac{g}{P_{eq}}}{1 \text{ litro soluz.}}$$

$$N = \frac{\frac{P_F}{Valenz}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{n^{\circ}_{mol} \cdot Valenz.}{1 \text{ litro soluz.}} = M \cdot Valenz.$$

Liquidi **completamente miscibili**

Due liquidi si dicono completamente miscibili quando è possibile fare soluzioni con qualsiasi concentrazione; cioè si possono ottenere soluzioni in cui la frazione molare di A è $0 \leq x_A \leq 1$ e la frazione molare di B è $1 \geq x_B \geq 0$ (dovendo essere $x_A + x_B = 1$).

Unica fase

Liquidi **parzialmente miscibili**

Sono parzialmente miscibili due liquidi A, B allorché A è limitatamente solubile in B e B limitatamente solubile in A. Si ottengono così due soluzioni stratificate per densità le quali sono una A satura di B e l'altra B satura di A. *Due fasi*

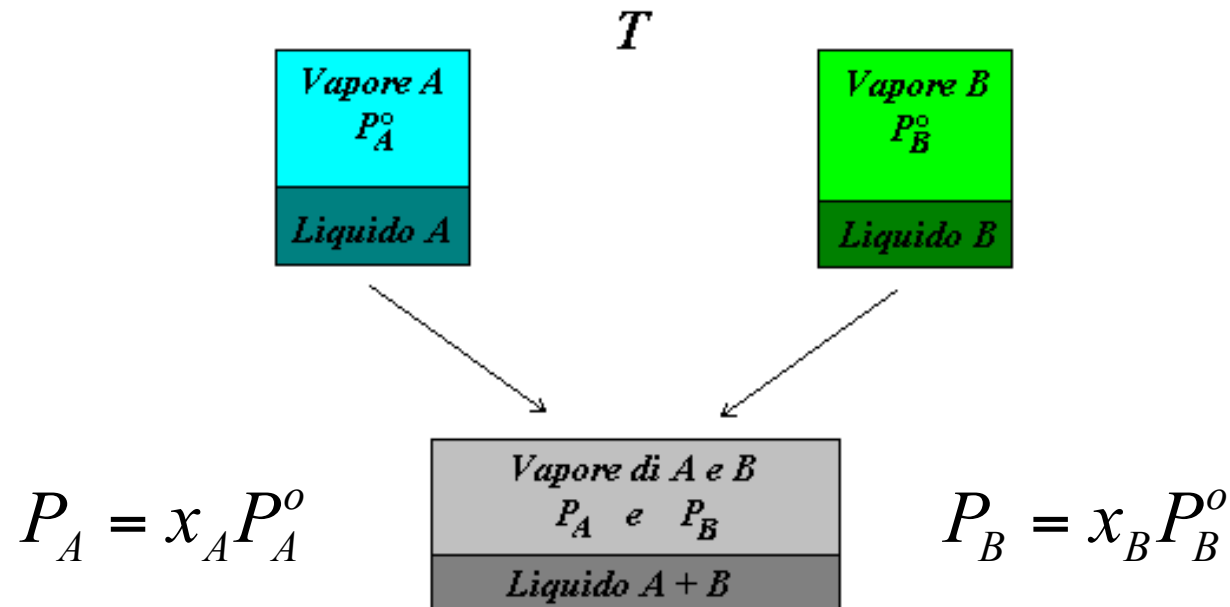
Liquidi **completamente immiscibili**

La totale immiscibilità è assai rara perché esiste sempre una pur piccolissima solubilità reciproca. Tuttavia per valori piccoli di solubilità ($\leq 10^{-3}F$) vengono considerati praticamente *immiscibili*.

Miscele di liquidi **completamente miscibili**

Legge di Raoult

Consideriamo il mescolamento di due liquidi (A, B) che ha un $\Delta H_{\text{mescol.}} = 0$



$$P_{\text{Totale}} = P_A + P_B = x_A P_A^o + x_B P_B^o$$

$$x'_A = \frac{P_A}{P}$$

<i>Vapore</i>		
x'_A	A B	x'_B
	P_A P_B	
<i>Liquido</i>		
x_A	A e B	x_B

$$x'_B = \frac{P_B}{P}$$

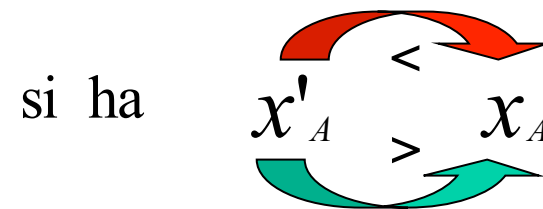
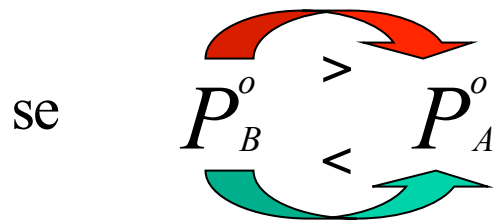
$$x'_A = \frac{P_A}{x_A P_A^o + x_B P_B^o}$$

Divido numeratore e denominatore per P_A^o

$$x'_A = \frac{x_A}{x_A + x_B \frac{P_B^o}{P_A^o}}$$

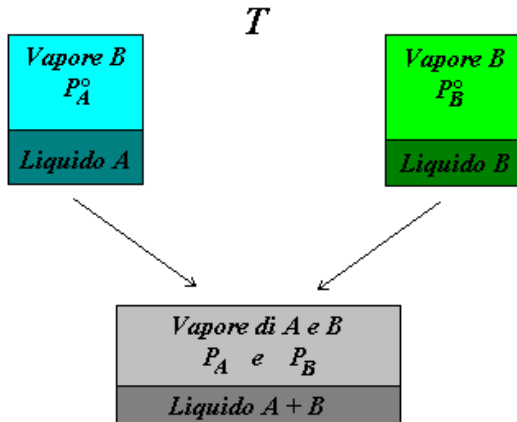
$$P_A = x_A P_A^o$$

Essendo $x_A + x_B = 1$



Variazione dell'energia libera nel fenomeno di soluzione

Per 1 mol di vapore che passa a $T = \text{cost}$ da una pressione P_1 a P_2



$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = VdP$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

Essendo $T = \text{cost}$

Considerando il comportamento ideale per il vapore

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP \quad \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Per due liquidi **A** e **B** che si mescolano

$$\Delta G_{\text{Vap. A}} = RT \ln \frac{P_A}{P_A^o}$$

$$\Delta G_{\text{Vap. B}} = RT \ln \frac{P_B}{P_B^o}$$

Se la soluzione dei due liquidi **A** e **B** è ideale

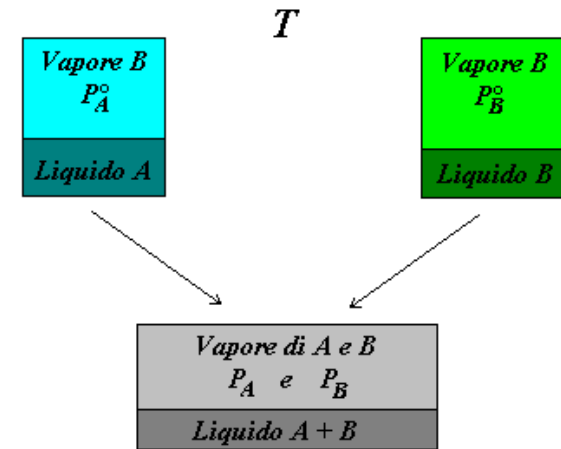
$$\Delta G_{\text{vap A}} = RT \ln x_A$$

$$\Delta G_{\text{vap B}} = RT \ln x_B$$

$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta G_{\text{liq}}$$

$$\Delta G_{\text{liq A}} = RT \ln x_A$$

$$\Delta G_{\text{liq B}} = RT \ln x_B$$



Il valore della variazione di Energia Libera (ΔG) relativa al mescolamento di n_A mol di A e n_B mol di B è dato da:

$$\Delta G_{\text{mes}} = n_A \Delta G_{\text{liq A}} + n_B \Delta G_{\text{liq B}}$$

$$\Delta G_{\text{mes}} = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

Essendo $x_A + x_B = 1$

$\ln x_A$ e $\ln x_B$ sono < 0

$$\Delta G_{\text{mes}} < 0$$

$$\Delta G_{\text{mes}} = \Delta H_{\text{mes}} - T\Delta S_{\text{mes}}$$

Essendo $\Delta H_{\text{mes}} = 0$

$$\Delta S_{\text{mes}} > 0$$

Calcolo del ΔS di mescolamento

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

Per soluzioni ideali

$$\Delta S_{mes} = -\frac{\Delta G_{mes}}{T} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

Per soluzioni reali

$$\Delta S_{mes} = \frac{\Delta H_{mes} - \Delta G_{mes}}{T}$$

ΔH_{mes} si determina sperimentalmente

$$\Delta G_{mes} = RT \left(n_A \ln \frac{P_A}{P_A^o} + n_B \ln \frac{P_B}{P_B^o} \right)$$

Valori molari di ΔH° , ΔS° , ΔG° relativi al passaggio in soluzione acquosa di alcuni Sali

(T = 25 °C; 1mol di sale in ~200 mol di acqua)

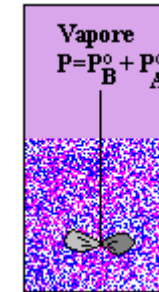
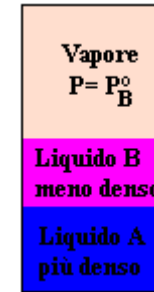
Specie chimica	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J • K ⁻¹ • mol ⁻¹)	ΔG° (kJ • mol ⁻¹)
AgNO ₃	22.47	79.50	- 1.23
KNO ₃	34.94	157.86	- 12.12
RbBr	21.88	96.73	- 6.96
KCl	17.24	75.02	- 5.16
SrCl ₂	-52.01	- 46.44	- 38.16
ZnBr ₂	-66.94	- 82.42	- 42.37

Liquidi **completamente immiscibili**

In questo caso *i due liquidi A e B formano due strati separati*, con il liquido a densità maggiore sul fondo del recipiente.

La totale immiscibilità è assai rara perché esiste sempre una sia pur piccola miscibilità reciproca.

La **pressione di vapore** (P) di una coppia di liquidi A, B immiscibili, ad una temperatura t, e mantenuti in viva agitazione, è data dalla somma delle pressioni di vapore di A e di B, alla temperatura t: $P = p_A^\circ + p_B^\circ$.



Se due liquidi non miscibili A e B vengono posti ambedue a contatto con una specie S, solubile in ciascuno di essi, il rapporto delle concentrazioni di S nei due liquidi ha un valore costante, che prende il nome di **coefficiente di ripartizione** della specie S fra A e B.

Dibattendo il volume V_A della soluzione A contenente Q grammi della specie S, con il volume V_B del liquido B, e indicando con x la quantità di S che passa da A in B è:

$$K_{Rip} = \frac{[S]_A}{[S]_B} = \frac{\frac{x}{V_B}}{\frac{Q-x}{V_A}}$$

Il principio di ripartizione trova estese applicazioni nei processi di estrazione.