

19. CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

D. La *concentrazione* di una miscela è il rapporto esistente tra le parti (in massa o in volume) di un *componente* e le parti (in massa o in volume) di *miscela*. Per le soluzioni, è il rapporto esistente tra le parti (in massa o in volume) di *soluto* e le parti (in massa o in volume) di *soluzione*, o di *solvente*.

Un flacone di alcole denaturato porta sull'etichetta: «Contiene il 90 % di etanolo». Ciò significa che: a) 100 *grammi* di prodotto contengono 90 *grammi* di etanolo? b) 100 *millilitri* di prodotto contengono 90 *grammi* di etanolo? c) 100 *millilitri* di prodotto contengono 90 *millilitri* di etanolo? d) 100 *grammi* di prodotto contengono 90 *millilitri* di etanolo?

R. ?

D. Condivido la sua perplessità. Il dato fornito dall'etichetta è incompleto. Tuttavia, per convenzione, la concentrazione delle soluzioni idroalcoliche si esprime in percento V/V, cioè volumi di etanolo presenti in 100 volumi di soluzione. Ma vediamo in dettaglio in quanti modi si può esprimere la concentrazione di una miscela.

19.1. Percento in massa (% m/m)

Viene detto *percento in massa* (% m/m) la concentrazione di una miscela espressa in parti in massa di un componente presente in 100 parti in massa di miscela; per una soluzione, sono le parti in massa di un soluto presenti in 100 parti in massa della soluzione. Si esprime di solito in grammi del componente contenuti in 100 g di soluzione.

Esempio. Sull'etichetta di un antiacido gastrico appare la scritta: «100 g di sospensione contengono 3,65 g di magnesio idrossido». La concentrazione è quindi del 3,65 % m/m di Mg(OH)₂. Inequivocabile.

L'acido cloridrico concentrato del commercio è una soluzione acquosa al 36 % m/m di HCl. Ciò significa che...

R. ...100 g di soluzione contengono 36 g di HCl, 100 kg di soluzione contengono 36 kg di HCl, ecc.

D. Una soluzione contiene il 30 % m/m di soluto. Ciò significa che:

- a) 100 g di soluzione contengono 30 g di soluto?
- b) 30 g di soluto sono stati mescolati con 100 g di solvente?
- c) 30 g di soluto sono stati mescolati con 70 g di solvente?

R. Le risposte esatte sono a) e c).

D. In 20 g di acqua si sciolgono 5,7 g di un sale. La concentrazione del sale, espressa in percento in massa, è: a) 22,2 % m/m. b) 28,5 % m/m.

R. La risposta esatta è a) perché

$$100 \text{ g soluzione} \frac{5,7 \text{ g soluto}}{(20 + 5,7 \text{ g}) \text{ soluzione}} = 22,22 \% \text{ m/m}$$

Tab. 19/1. Concentrazione delle soluzioni (definizioni).(*)

		<i>soluto</i>	<i>solvente</i>	<i>soluzione</i>
percento in massa	% m/m	g		100 g
percento di solvente	% s	g	100 g	
percento in volume m/V	% m/V	g		100 ml
percento in volume V/V	% V/V	ml		100 ml
grammi al litro	g/l	g		1000 ml
parti per milione	ppm	mg		1000 ml
parti per billion	ppb	µg		1000 ml
parti per trillion	ppt	ng		1000 ml
molarità tradizionale	mol/l	mol		1000 ml
molarità SI	mol/m ³	mol		1000 l
osmolarità	osm/l	osm		1000 ml
molalità	mol/kg solv.	mol	1 kg	
normalità	eq/l	eq		1000 ml
concentrazione catalitica	kat/l	kat		1000 ml
frazione molare	x	mol		moli totali
libbra al gallone	lb/gal	lb		1 gal
libbra al pollice cubo	lb/in ³	lb		1 in ³
libbra al piede cubo	lb/ft ³	lb		1 ft ³
oncia al gallone	oz/gal _{USA}	oz		1 gal _{USA}

(*) Soltanto le concentrazioni espresse in massa (% m/m, frazione molare, % s, molalità) non dipendono dalla temperatura.

D. Si esprimono in percento in massa l' *umidità* e il *residuo secco*. La prima è la percentuale in massa di acqua di imbibizione presente in una sostanza o in un materiale; il secondo è la percentuale in massa di sostanza solida che rimane dopo l'eliminazione dell'acqua di imbibizione.

In un recipiente avente la massa di 30,5 g si introduce un materiale umido: la massa sale a 40,6 g. Dopo allontanamento dell'acqua (nelle condizioni stabilite dal metodo di analisi, variabile da un materiale all'altro) la massa scende a 38,3 g. Calcoli l'umidità e il residuo secco.

$$\mathbf{R.} \quad 40,6 - 30,5 = 10,1 \text{ g (mat. umido)} \quad 38,3 - 30,5 = 7,8 \text{ g (mat. secco)}$$

$$100 \text{ g} \times 7,8 \text{ g} / 10,1 \text{ g} = 77,2 \% \text{ (residuo secco)} \quad 100 - 77,2 = 22,8 \% \text{ (umidità)}$$

19.2. Percento in volume m/V (% m/V)

Viene detto *percento in volume m/V (% m/V)* la concentrazione di una soluzione espressa in parti in massa di un soluto presente in 100 parti in volume di soluzione. Si esprime di solito in grammi di un soluto e contenuti in 100 ml di soluzione.

Esempi. a) Sull'etichetta di un collirio appare la scritta: «100 ml di soluzione contengono 0,08 g di nafazolina». La concentrazione è quindi del 0,08 % m/V di nafazolina.

b) Il referto di un'analisi del sangue riporta il seguente valore: «emoglobina, 14,8 grammi al decilitro». Il campione analizzato contiene il 14,8 % m/V di emoglobina essendo 1 dl = 100 ml.

Nelle analisi cliniche si usano anche sottomultipli del **grammo al decilitro**: *milligrammi al decilitro (mg/dl)*, *microgrammi al decilitro (μ g/dl)* e *nanogrammi al decilitro (ng/dl)*.

Ora risponda ai due QSM. 1) Per preparare 100 g di una soluzione acquosa al 20 % m/m di zucchero: a) Si mescolano 20 g di zucchero con 100 g di acqua. b) Si mescolano 20 g di zucchero con 80 g di acqua.

2) Per preparare 100 ml di soluzione acquosa al 20 % m/V di zucchero: a) Si mescolano 20 g di zucchero con 100 ml di acqua. b) Si mescolano 20 g di zucchero con 80 ml di acqua. c) Si sciolgono 20 g di zucchero in poca acqua e si diluisce la soluzione con acqua fino a raggiungere il volume di 100 ml, operando in un recipiente tarato.

R. Le risposte sono: 1) b). 2) c).

D. Per calcolare la concentrazione in % m/m conoscendo la concentrazione in % m/V, e viceversa, si deve conoscere la densità d della miscela. Dalla $d = m/V$ si deduce che la massa della miscela è $m = d \times V$ e quindi il volume della miscela è $V = m/d$.

Una soluzione al 32,5 % m/V di soluto ha densità $d = 1,3$; calcoli la percentuale in massa m/m.

$$\mathbf{R.} \quad 100 \text{ g soluzione} \frac{32,5 \text{ g soluto}}{(1,3 \times 100 \text{ ml}) \text{ g soluzione}} = \frac{32,5 \text{ g}}{1,3} = 25 \text{ \% m/m.}$$

D. Come vede, il % m/m si ottiene dividendo il % m/V per la densità della soluzione e quindi il % m/V si ottiene moltiplicando il % m/m per la densità della soluzione.

Calcoli il per cento in volume m/V di una soluzione acquosa al 60 % m/m di soluto, avente $d = 1,6$.

$$\mathbf{R.} \quad 60 \times 1,6 = 96 \text{ \% m/V.}$$

19.3. Grammi al litro, ppm e ppb

Sono rispettivamente i grammi, i milligrammi e i microgrammi di un soluto contenuti in 1 l (1000 ml) di soluzione.

15 g di un sale si introducono in un matraccio tarato da 250 ml, si sciolgono in poca acqua e si aggiunge ancora tanta acqua fino al segno di riferimento sul collo. Calcoli la concentrazione in % m/V, g/l, ppm e ppb.

R. $15 / 2,5 = 6 \text{ \% m/V}$ soluto. In 100 ml di soluzione sono contenuti 6 g di soluto, in 1000 ml di soluzione sono presenti $6 \times 10 = 60 \text{ g}$ di soluto. La soluzione contiene perciò 60 g/l, $60 \cdot 10^3 \text{ mg/l}$ (ppm) e $60 \cdot 10^6 \text{ }\mu\text{g/l}$ (ppb) di soluto.

D. 0,6 g di sodio cloruro si sciolgono in 5 l di acqua. Calcoli la concentrazione in g/l, ppm, ppb, % m/V e % m/m.

R. Considerata la forte diluizione, si può ritenere che 0,6 g siano presenti in 5 l di soluzione per cui la soluzione contiene $0,6/5 = 0,12$ g/l, ovvero $0,12 \cdot 10^3$ ppm ovvero $0,12 \cdot 10^6$ ppb di sodio cloruro. Il percento in volume è $0,12/10 = 0,012$ % m/V e coincide con il % m/m essendo praticamente $d = 1$.

D. Una soluzione di sodio idrossido contiene 372 g/l di NaOH e la sua densità è $d = 1,3$ g/ml. Calcoli il percento in massa.

$$\mathbf{R.} \quad \frac{372 \text{ g/l}}{10 \times 1,3} = 28,6 \text{ \% m/m}$$

19.4. Molarità (mol/l)

Una soluzione si definisce *molare* (M) quando in 1 l di essa è presente 1 mol di un soluto, o un suo multiplo o sottomultiplo (5 M; 2 M; 0,5 M; 0,1 M; ecc.).

Per le soluzioni diluite la molarità si esprime anche in *millimoli al litro* ($1 \text{ mmol/l} = 10^{-3} \text{ mol/l}$), *micromoli al litro* ($1 \text{ } \mu\text{mol/l} = 10^{-6} \text{ mol/l}$) e *nanomoli al litro* ($1 \text{ nmol/l} = 10^{-9} \text{ mol/l}$).

Esempio. 1 mol di acido solforico ha la massa di 98 g. Una soluzione 1 M (molare) di acido solforico contiene 1 mol/l e quindi 98 g/l di H_2SO_4 ; una soluzione 0,5 M (semimolare) contiene 1/2 mol/l e quindi 49 g/l di H_2SO_4 ; una soluzione 2 M (doppiomolare) contiene 2 mol/l e quindi 196 g/l di H_2SO_4 , ecc.

La massa di 1 mol di potassio permanganato è 158 g. Calcoli la concentrazione in g/l e in % m/V di una soluzione decimolare.

R. 15,8 g/l e 1,58 % m/V.

D. Calcoli la molarità di una soluzione contenente 4,6 ppm di ione nitrito; 1 mol di ione nitrito ha la massa di 46 g.

R. 10^{-4} mol/l.

D. Nell'analisi di un campione di emulsione la concentrazione del colesterolo è risultata 170 milligrammi al decilitro. Esprima la concentrazione in millimoli al litro. La massa di 1 mol di colesterolo è 387 g.

R. 4,4 mmol/l.

D. Trovi quali concentrazioni devono possedere una soluzione di HCl ed una di NaOH affinché un volume di acido richieda, per la neutralizzazione, un eguale volume di idrossido (Ricordi che $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$).

R. Il rapporto stechiometrico HCl : NaOH è 1:1 per cui la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità, cioè sono entrambe molari, entrambe decimolari, o entrambe doppiomolari, ecc.

D. Trovi quali concentrazioni devono possedere una soluzione acquosa di acido solforico ed una di sodio idrossido affinché un volume di acido richieda, per la neutralizzazione, un eguale volume di idrossido (Ricordi che $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

R. Il rapporto stechiometrico H_2SO_4 : NaOH è 2:1 per cui l'acido deve essere 1M se l'idrossido è 2M; l'acido deve essere 0,5 M se l'idrossido è 1 M, ecc.

19.5. Percento in volume V/V (% V/V)

Viene detto *percento in volume V/V* (% V/V) la concentrazione di una soluzione espressa in parti in volume di un soluto presente in 100 parti in volume di soluzione. Si esprime di solito in millilitri di un soluto contenuti in 100 ml di soluzione.

300 ml di etanolo si mescolano con 24 ml di acqua. Calcoli la concentrazione in % V/V di etanolo.

R. 100 ml soluz. $\frac{300 \text{ ml etanolo}}{(300 + 24) \text{ ml soluz.}} = 92,6 \text{ \% V/V.}$

D. Attenzione, però; non sempre, in chimica, $1 + 1 = 2$. Il calcolo è approssimativo perchè i volumi dei liquidi mescolati spesso non sono additivi: durante la miscelazione può verificarsi una contrazione di volume,

che dipende dalla natura dei liquidi e dalla temperatura. Per la coppia etanolo-acqua, a 20 °C, mescolando 48 volumi di acqua con 52 volumi di etanolo non si ottengono 100 volumi ma soltanto 96,3 volumi, con una contrazione di volume del 3,7 %.

Tutto questo ricorda Edsel Murphy il quale, oltre ad aver enunciato le celebri leggi, ha proposto l'introduzione di un nuovo simbolo matematico per significare «raramente eguale a»... (*La Chimica e l'Industria*, 8, 1972 e 2, 1980). Un divertente saggio di due scienziati dell'università di Berna (H. Held e P. Yodzis: *On the Einstein-Murphy interaction*), studio sul movimento di caduta di una fetta di pane imburrito, è pubblicato su *General relativity and gravitation*, 9, 1981. Se non le conoscesse, ecco alcune divertenti leggi attribuite ad Edsel Murphy, professore a Heidelberg.

«Se spiegate qualcosa tanto chiaramente che nessuno possa fraintendervi, qualcuno fraintenderà».

«Quando si raccoglie un numero sufficiente di dati, l'uso della statistica consente di dimostrare qualunque cosa».

«Se un esperimento vi è riuscito, non azzardatevi a ripeterlo».

«Abituatevi a scartare i dati che non confermano la teoria».

«Tutte le costanti sono variabili».

«Se un errore si insinua nei vostri calcoli, è sempre per apportare il maggior danno possibile».

«Ogni tubo tagliato su misura risulterà poi troppo corto».

«Dopo che un giunto con flange a 16 bulloni è stato sistemato, ci si accorgerà di aver dimenticato la guarnizione».

«L'affidabilità di un impianto è inversamente proporzionale al numero e all'importanza delle persone che se ne occupano».

«La quantità di intelligenza presente sulla Terra è costante; la popolazione è in continuo aumento».

«Due strumenti identici, che misurano lo stesso parametro, non vanno mai d'accordo».

«La tecnologia è nelle mani di due categorie di persone: coloro che capiscono quello di cui non si occupano e coloro che si occupano di ciò che non capiscono».

«E' una legge di natura che niente va mai perfettamente bene».

«Se qualche cosa può andar male, andrà male di sicuro».

Calcoli ora la concentrazione dell'etanolo, in % m/V e in % m/m, della soluzione idroalcolica dell'esempio precedente. La densità dell'etanolo è $d = 0,79$ g/ml; la densità della soluzione è $d = 0,82$ g/ml. Le ricordo che $m = d \times V$.

R. $300 \text{ ml} \times 0,79 = 237 \text{ g di etanolo}$
 $(300 + 24) \text{ ml} \times 0,82 = 266 \text{ g di soluzione}$

$$100 \text{ ml soluz.} \frac{237 \text{ g etanolo}}{(300 + 24) \text{ ml soluz.}} = 73,1 \text{ \% m/V etanolo}$$

$$100 \text{ g soluz.} \frac{237 \text{ g etanolo}}{266 \text{ g soluz.}} = 89,1 \text{ \% m/m etanolo}$$

Vi è differenza tra gradazione alcolica e grado alcolico?

D. La *gradazione alcolica complessiva* è il contenuto di alcole svolto o da svolgere, espresso in % V/V, che il mosto o il vino presentano prima di aver subito qualunque correzione o mescolanza.

Il *grado alcolico* del vino, della birra e di altre bevande alcoliche, è la percentuale V/V di etanolo, alla temperatura di 20 °C.

19.6. Percento di solvente (% s)

Viene detto *percento di solvente (% s)* la concentrazione di una soluzione espressa in parti in massa di un soluto mescolati con 100 parti in massa di *solvente*.

Una soluzione contiene il 22,2 % m/m di soluto. Calcoli la concentrazione in percento di solvente.

R. $100 \text{ g solvente} \frac{22,2 \text{ g soluto}}{(100 - 22,2) \text{ g solvente}} = 28,5 \text{ \% s}$

19.7. Molalità (mol/kg)

Una soluzione si definisce *molale (m)* quando 1 mol di un soluto è disciolto in 1 kg di *solvente*.

Esempio. La massa di 1 mol di sodio cloruro è 58,5 g. Una soluzione acquosa 0,1 m (decimolare) di sodio cloruro si ottiene mescolando 5,85 g di NaCl con 1000 g di acqua.

La molalità di una soluzione acquosa rappresenta quindi: a) Il numero di moli presenti in 1 dm³ di soluzione.) Il numero di moli presenti in 1 dm³ di acqua.

R. b).

D. Calcoli ora la molalità di una soluzione acquosa contenente 241 g/l di acido solforico avente $d = 1,15$ g/ml. 1 mol di acido solforico ha la massa di 98 g.

R. $241 \text{ g} / 98 = 2,46 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ $1 \text{ l} \times 1,15 = 1,15 \text{ kg soluzione}$

$$1 \text{ kg H}_2\text{O} \frac{2,46 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{(1,15 - 0,241) \text{ kg H}_2\text{O}} = 2,7 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4$$

D. Un esercizio riassuntivo: 33,1 g di acido solforico ($M = 98$) sono mescolati con 100 g di acqua ottenendo una soluzione avente $d = 1,18$. Calcoli le concentrazioni in *percento in massa*, *percento in volume m/V*, *grammi al litro*, la *molarità* e la *molalità*.

R. 24,9 % m/m 29,3 % m/V 293 g/l 3 M 3,4 mol/kg

Ho letto che il SI ammette soltanto due unità di misura della concentrazione, la molarità (che chiama *concentrazione molare volumica*) e la molalità (che chiama *concentrazione molare massica*). Perché abbiamo esaminato dettagliatamente anche le unità fuori SI?

D. L'uso della molarità e della molalità presuppone discrete conoscenze di chimica mentre le soluzioni vengono preparate e usate anche da moltissime persone digiune di chimica. Pure per un chimico, tuttavia, l'uso delle unità SI è possibile soltanto quando si conoscono le esatte composizioni chimiche dei componenti una soluzione: ignorando le formule non si possono calcolare le masse formali e quindi il numero di moli.

Tab. 19/2. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (1).

	% m/m	% m/V	g/l	ppm	mol/l
% m/m	1	d	10 d	10 ⁴ d	10 d / M
% m/V	1 / d	1	10	10 ⁴	10 / M
g/l	10 ⁻¹ / d	10 ⁻¹	1	10 ³	1 / M
ppm	10 ⁻⁴ / d	10 ⁻⁴	10 ⁻³	1	10 ⁻³ / M
mol/l	10 ⁻¹ M / d	10 ⁻¹ M	M	10 ³ M	1

% m/m, per cento in massa; **% m/V**, per cento in volume m/V; **g/l**, grammi al litro; **ppm**, parti per milione; **mol/l**, molarità tradizionale; **d**, massa volumica della soluzione in g/cm³; **M**, massa formale del soluto.

Tab. 19/3. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (2).

	mol/kg	% s
mol/kg	1	M / 10
% s	10 / M	1

mol/kg, molalità; **% s**, per cento di solvente; **M**, massa formale del soluto.

Tab.19/4. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (3).

	% m/V	% V/V
% m/V	1	1 / D
% V/V	D	1

% m/V, per cento in volume m/V; **% V/V**, per cento in volume V/V; **D**, massa volumica *del soluto* in g/cm³.

19.8. Frazione molare (x)

Per *frazione molare* si intende il rapporto tra le moli n di un componente e le moli totali Σn di una miscela di sostanze.

Esempio. In una miscela sostanze A, B, C, ... indicando con n_A, n_B, n_C, \dots il numero di moli dei componenti e con Σn le moli totali ($\Sigma n = n_A + n_B + n_C + \dots$), le frazioni molari sono

$$x_A = \frac{n_A}{\Sigma n} \quad x_B = \frac{n_B}{\Sigma n} \quad x_C = \frac{n_C}{\Sigma n} \quad \dots$$

Una miscela gassosa contiene 19,8 g di diossido di carbonio (M = 44), 40 g di ossigeno (M = 32) e 24 g di metano (M = 16). Calcoli la frazione molare del metano.

R. $19,8 / 44 = 0,45 \text{ mol CO}_2$ $40 / 32 = 1,25 \text{ mol O}_2$ $24 / 16 = 1,5 \text{ mol CH}_4$

$$x_{\text{metano}} = \frac{1,5}{0,45 + 1,25 + 1,5} = 0,47$$

19.9. Concentrazione enzimatica

D. Gli enzimi sono catalizzatori di numerose reazioni, come vedremo più avanti; le unità di misura della concentrazione di un enzima sono il *katal al litro* (kat/l) e l'*unità enzimatica al litro* (U_e/l).

Il *katal* è la quantità di enzima che catalizza la trasformazione di 1 μmol di substrato nel tempo di 1 s, in determinate condizioni. L'*unità enzimatica* è la quantità di enzima che catalizza la trasformazione di 1 μmol di substrato nel tempo di 1 min, in determinate condizioni.

Trovi lei il fattore di conversione tra unità enzimatica e katal.

R. $1 \text{ U}_e = 1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 0,01667 \text{ kat } (\mu\text{mol/s}) = 16,67 \text{ nkat } (\text{nmol/s})$

In una «cartella colori» della Bayer ho trovato tre campioni di cotone che risultavano tinti rispettivamente allo 0,5 %, all'1 % e al 2 %. Di che percentuale si tratta?

D. Del *per cento sulla merce*, cioè parti in massa di un colorante, o altro prodotto chimico, riferiti a 100 parti in massa del materiale da tingere, candeggiare, ecc.

19.10. Diluizione

D. E' l'aggiunta di solvente, ad una soluzione, per abbassare la concentrazione.

Esempi. a) Nell'industria delle vernici si usano i *diluenti*, liquidi non aventi vere e proprie proprietà solventi ma che, per motivi economici, possono essere aggiunti alla soluzione senza che si separi il soluto.

b) Alcuni prodotti chimici di largo consumo si trovano in commercio in soluzione acquosa concentrata. I più importanti sono: *Acido cloridrico conc.*, $d = 1,175-1,190$; 35-38 % m/m. *Acido nitrico conc.*, $d = 1,384-1,416$; 63-70 % m/m. *Acido solforico conc.*, $d = 1,834-1,837$; 95-97 % m/m. *Ammoniaca conc.*, $d = 0,883-0,899$, ≈ 32 % m/m.

* *Calcolo del volume di soluzione concentrata necessario per ottenere un determinato volume di soluzione diluita.* Quando un volume V_1 di una soluzione concentrata a concentrazione c_1 viene diluito ad un volume V_2 , la concentrazione diminuisce proporzionalmente a c_2 ; i volumi sono inversamente proporzionali alle concentrazioni

$$V_1 : V_2 = c_2 : c_1$$

Nei calcoli, le concentrazioni devono essere espresse «in volume» (% m/V, % V/V, g/l, mol/l, eq/l).

Calcoli quanti millilitri di una soluzione acquosa al 30 % m/V di una sostanza si devono diluire con il solvente per preparare 250 ml di soluzione al 15 % m/V.

R. Beh, poichè la concentrazione deve essere ridotta alla metà, si mescolano 125 ml di soluzione concentrata con 125 ml di acqua.

D. Ovvio. Calcoli ora quanti millilitri di una soluzione acquosa contenente 397 g/l occorre diluire con acqua per preparare 500 ml di soluzione contenente 103 g/l.

R. Ora devo applicare la proporzione. Poniamo
 $V_1 = x$ ml $V_2 = 500$ ml $c_1 = 397$ g/l $c_2 = 103$ g/l

$$x : 500 = 103 : 397 \quad x = 130 \text{ ml di soluzione conc.}$$

Si diluiscono con acqua 130 ml di soluzione concentrata fino a raggiungere il volume di 500 ml.

* *Calcolo del volume di acqua da aggiungersi ad un certo volume di soluzione acquosa concentrata per abbassare la concentrazione da c_1 a c_2 .*

Indicando con x il volume di acqua richiesto, la proporzione precedente, poichè $V_2 = (V_1 + x)$ diventa

$$V_1 : (V_1 + x) = c_1 : c_2$$

Calcoli quanti litri di acqua si devono aggiungere a 50 l di una soluzione al 30 % m/V per abbassare la concentrazione a 20 g/l.

$$\mathbf{R.} \quad V_1 = 50 \quad c_1 = 30 \% \text{ m/V} \quad c_2 = 20 \% \text{ m/V}$$

$$50 : (50 + x) = 30 : 20 \quad x = 700 \text{ l di acqua}$$

19.11. Miscela di due soluzioni

D. Quando si mescola un volume V_1 di soluzione avente concentrazione c_1 con un volume V_2 di una seconda soluzione avente concentrazione c_2 , si ottiene un volume $V_3 = (V_1 + V_2)$ avente concentrazione c_3 intermedia tra c_1 e c_2 . Esprimendo le concentrazioni in grammi, o in moli, presenti in un volume unitario, si ha:

$$V_1 c_1 + V_2 c_2 = (V_1 + V_2) c_3$$

Calcoli quanti millilitri di soluzione al 40 % m/V e quanti millilitri di soluzione al 2 % m/V occorre mescolare per ottenere 800 ml al 15 % m/V.

$$\mathbf{R.} \quad V_1 = x \quad V_2 = (800 - x) \quad V_3 = 800 \text{ ml} \quad c_1 = 0,4 \text{ g/ml} \quad c_2 = 0,02 \text{ g/ml} \quad c_3 = 0,15 \text{ g/ml}$$

$$(x \times 0,4) + (800 - x) 0,02 = 800 \times 0,15 \quad x \approx 275 \text{ ml al } 40 \%$$

$$800 - 275 \approx 525 \text{ ml al } 2 \%$$

19.12. Rapporto volumetrico

D. Quando una soluzione si prepara per diluizione di una soluzione concentrata con il solvente, la sua concentrazione si esprime anche come rapporto *volume soluzione concentrata : volume solvente*.

Esempio. L'acido cloridrico diluito 1:5 della FU si ottiene mescolando 1 vol.di acido cloridrico conc. (438 g/l) con 5 vol. di acqua..

R. Che cosa significa FU?

D. Farmacopea Ufficiale della Repubblica Italiana, una raccolta, periodicamente aggiornata, di farmaci e prodotti chimici interessanti l'industria farmaceutica, con la descrizione delle proprietà, dei requisiti di purezza e dei metodi di controllo.

Tab. 19/5. Alcune Farmacopee.

BP	British pharmacopoeia
BPC	British pharmaceutical codex
DAB	Deutsches Arzneibuch
DAC	Deutscher Arzneimittel codex
FU	Farmacopea ufficiale della Repubblica Italiana
JP	The pharmacopoeia of Japan
OAB	Osterreichisches Arzneibuch
Ph. Bel	Pharmacopée Belge
Ph. Dan.	Pharmacopoea Danica
Ph. Eur.	Farmacopea Europea
Ph. Franç.	Pharmacopée Française
Ph. Helv.	Pharmacopoea Helvetica
Ph. Ned.	Pharmacopoea Nederlandica
USP	United States Pharmacopoeia

Calcoli la concentrazione in grammi al litro dell'acido cloridrico 1:5 FU.

$$\mathbf{R.} \quad 1 \text{ l} \frac{438 \text{ g/l}}{(1 + 5) \text{ l}} = 73 \text{ g/l}$$

D. Purtroppo, alcuni intendono il rapporto volumetrico *volume soluzione concentrata : volume soluzione diluita*. All' argomento, soltanto in apparenza di scarso rilievo, è stato dedicato un articolo (10/1981) sul *Journal of Chemical Education*, la più importante rivista del mondo che si occupa dell'insegnamento della materia di cui stiamo indegnamente parlando.

Provi a calcolare la concentrazione dell'acido cloridrico 1:5 FU se fosse preparato mescolando 1 volume di soluzione concentrata con 4 volumi di acqua.

$$\mathbf{R.} \quad 1 \text{ l} \frac{438 \text{ g/l}}{(1 + 4) \text{ l}} = 87,6 \text{ g/l}$$

D. Come vede, la differenza è notevole.

19.13. Calcoli stechiometrici

D. Quando in una reazione chimica uno o più reattivi sono in soluzione, può essere richiesta, o data, la massa o il volume della soluzione.

Calcoli quanti millilitri di acido solforico ($H_2SO_4 = 98$) al 15 % m/V occorrono per attaccare 50 g di zinco ($M = 65$). Le ricordo la reazione: $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$.

$$\mathbf{R.} \quad 50 \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ mol Zn}} = 50 \text{ g} \frac{98 \text{ g}}{65 \text{ g}} = 75 \text{ g } H_2SO_4$$

$$75 \text{ g} \frac{100 \text{ ml}}{15 \text{ g}} = 500 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ al } 15 \% \text{ m/V}$$

D. Calcoli ora quanti grammi di ossido di calcio si possono dissolvere in 400 ml di acido cloridrico al 42,4 % m/V. Le ricordo la reazione: $CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$.

$$\mathbf{R.} \quad 400 \text{ ml} \frac{42,4 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = 169,8 \text{ g HCl}$$

$$169,8 \text{ g HCl} \frac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ mol HCl}} = 169,8 \frac{56 \text{ g}}{(2 \times 36,5) \text{ g}} = 130 \text{ g CaO}$$

D. 200 ml di acido solforico al 20 % m/m ($d = 1,14$; $M = 98$) si trattano con alluminio. Calcoli il volume di idrogeno in c.n. sviluppato. La ricordo la reazione: $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$.

R. In 100 ml di acido solforico dil. vi sono $(20 \times 1,14) = 22,8$ g di acido quindi in 200 ml ve ne sono $22,8 \times 2 = 45,6$ g, per cui

$$45,6 \text{ g } H_2SO_4 \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 45,6 \text{ g} \frac{22,4 \text{ l}_n}{98 \text{ g}} = 10,4 \text{ l}_n H_2$$

D. La concentrazione dell'acqua ossigenata (soluzione acquosa di perossido di idrogeno H_2O_2 ; $M = 34$) si esprime anche in «volumi di ossigeno», l_n di ossigeno sviluppati da 1 l di soluzione. Calcoli la concentrazione in grammi al litro di H_2O_2 di un'acqua ossigenata a 10,6 volumi di ossigeno ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$).

$$\mathbf{R.} \quad 10,6 \text{ l} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{0,5 \text{ mol O}_2} = 10,6 \text{ l} \frac{34 \text{ g}}{11,2 \text{ l}_n} = 32,2 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ in 1 l di soluzione}$$

D. Calcoli i millilitri di soluzione M di argento nitrato che reagiscono con 25 ml di soluzione M di potassio fosfato. La reazione è $\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{KNO}_3$.

R. Poichè il rapporto $\text{K}_3\text{PO}_4 : \text{AgNO}_3$ è 1:3 e ciascuna delle due soluzioni contiene 1 mol/l di reagenti, 25 ml di potassio fosfato M richiedono $25 \times 3 = 75$ ml di argento nitrato M.

D. Come vede, esprimere la concentrazione di una soluzione con la molarità semplifica i calcoli.

Calcoli ora i millilitri di soluzione di acido cloridrico 2M necessari per neutralizzare 50 ml di bario idrossido: a) 2 M; b) M; c) 0,5 M. La reazione è: $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

R. Il rapporto stechiometrico $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{HCl}$ è 1:2 per cui occorrono rispettivamente 100 ml, 50 ml e 25 ml di HCl 2M.

19.14. Solubilità (S)

D. La *solubilità* è la massima quantità possibile di una sostanza che può rimanere disciolta in un solvente, ad una determinata temperatura. In altre parole, la *solubilità* di una sostanza è la *concentrazione della sua soluzione satura* in un determinato solvente ad una determinata temperatura. Particolarmente interessante è lo studio della solubilità delle sostanze in acqua.

Esempio. La solubilità in acqua del magnesio solfato, a 20°C , è $S = 26,2\%$ s. Ciò significa che, a questa temperatura, in 100 g di acqua si possono disciogliere *al massimo*

26,2 g di magnesio solfato. In altre parole, la concentrazione della soluzione acquosa satura a 20 °C di magnesio solfato è del 26,2 % s.

Tab.19/6. Solubilità di tre sali in acqua (% m/m).

°C	0	30	60	90
potassio nitrato	11,6	31,5	52,5	67,1
calcio ossalato	5	2	1	
sodio cloruro	26,3	26,5	27,1	27,8

Al limite, tutte le sostanze sono solubili in acqua. Per convenzione, si considera *solubile* una sostanza che, alla temperatura ambiente, ha una solubilità superiore a 0,1 mol/l, *poco solubile* se è inferiore a 0,1 mol/l, *insolubile* se la quantità disciolta è molto più piccola.

Esempio. Sono solubili in acqua, alla temperatura ambiente: a) I *sali dei metalli alcalini e di ammonio* (ad eccezione di alcuni sali complessi poco comuni).

b) I *nitriti*, i *nitrati*, gli *acetati*, i *clorati*, i *cloruri* (ad eccezione di AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, SbOCl), i *bromuri* (ad eccezione di AgBr e Hg₂Br₂), gli *ioduri* (ad eccezione di AgI, HgI₂, Hg₂I₂) i *solforati* (ad eccezione di SrSO₄, BaSO₄ e PbSO₄).

19.15. Entalpia molare di dissoluzione

D. E' la variazione di entalpia che si manifesta durante la dissoluzione di 1 mol di sostanza in un determinato numero di moli di solvente, ad una certa temperatura. L'entalpia di dissoluzione è la somma algebrica di due effetti contrapposti: la rottura dei legami tra le particelle del soluto (*endotermica*, ΔH positiva) e la formazione di nuovi legami tra solvente e soluto (*esotermica*, ΔH negativa, detta *entalpia di solvatazione*).

Esempi. a) Quando si discioglie 1 mol di ammonio cloruro in 55 mol (1 l) di acqua, $\Delta H = + 3,7$ kcal, quindi la dissoluzione è *endotermica*.

b) Quando si discioglie in acqua 1 mol di acido solforico in 55 mol di acqua, $\Delta H = - 17,5$ kcal. La dissoluzione è fortemente *esotermica*, per formazione di idrati H₂SO₄·nH₂O. Per diluire l'acido solforico conc. con acqua si deve sempre versare lentamente e agitando, proteggendosi il viso, l'acido nell'acqua e *mai l'acqua nell'acido*. Nel secondo caso, lo sviluppo di calore sarebbe localizzato nel punto in cui l'acqua entra nell'acido, con possibilità di pericolosi spruzzi.

Nella dissoluzione di un *solido molecolare*, poichè l'entalpia di solvatazione è in genere *inferiore*, in valore assoluto, all'entalpia di legame, piuttosto bassa, prevale l'effetto della seconda e la dissoluzione è *endotermica*.

Nella dissoluzione di un *solido ionico* si possono verificare tre casi.

*L'entalpia di solvatazione è inferiore in valore assoluto all'entalpia di legame: la dissoluzione è *endotermica* (+ ΔH).

Esempio. Le *miscele frigorifere* sono sistemi, risultanti dalla dissoluzione fortemente endotermica di alcune sostanze, con i quali è possibile raggiungere (e mantenere per breve tempo) temperature molto basse. Con miscele di ghiaccio e calcio cloruro esaidrato si possono raggiungere temperature intorno a - 40 °C; con miscele di ghiaccio secco ed etanolo, si può arrivare fino a - 70 °C; con miscele di ghiaccio secco ed etere etilico, fino a - 100 °C.

10 g di ammonio cloruro (M = 53,5) si sciolgono in 233 g di acqua, operando in un dewar; non potendo assorbire calore dall'intorno il sistema si raffredda e la temperatura si abbassa di 2,8 °C. Calcoli l'entalpia molare di dissoluzione, positiva, in kJ/mol. Consideri il calore specifico della soluzione uguale a quello dell'acqua (4,18 J/g·K).

R. $\Delta H = c m \Delta T = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K} \times 243 \text{ g} \times 2,8 \text{ K} = 2844 \text{ J} = 2,8 \text{ kJ}$ per 10 g di sale = 0,28 kJ per 1 g di sale = $0,28 \times 53,5 = 15 \text{ kJ}$ per 1 mol di sale.

D. 20 g di ammonio nitrato (M = 80) si sciolgono adiabaticamente in 180 g di acqua; il calore specifico della soluzione è 3,76 J/g·K e l'entalpia di dissoluzione, positiva, è 26,7 kJ/mol. Calcoli l'abbassamento della temperatura.

R. $26\,700 \text{ J/mol} / 80 = 333,7 \text{ J/g} \times 20 \text{ g} = 6\,675 \text{ J}$ assorbiti da 20 g del sale

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{c m} = \frac{6\,675 \text{ J}}{3,76 \text{ J/g}\cdot\text{K} \times 200 \text{ g}} = 8,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

* L'entalpia di solvatazione è superiore in valore assoluto all'entalpia di legame: la dissoluzione è *esotermica* (- ΔH). Quando il solvente è l'acqua ciò si verifica per varie cause: dissociazione elettrolitica

di un sale, ionizzazione di un acido e di una base, formazione di idrati, come vedremo più avanti.

10 g di sodio idrossido ($M = 40$) si sciolgono in 250 g di acqua operando in un dewar. Non potendo cedere calore all'intorno il sistema si riscalda e la temperatura si innalza di $9,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calcoli l'entalpia molare di dissoluzione, negativa, in kJ/mol. Consideri il calore specifico della soluzione uguale a quello dell'acqua ($4,18\text{ kJ/g}\cdot\text{K}$).

R. $\Delta H = c m \Delta T = 4,18\text{ J/g}\cdot\text{K} \times 260\text{ g} \times 9,7\text{ K} = 10\,542\text{ J} = 10,5\text{ kJ}$ per 10 g = $1,05\text{ kJ}$ per 1 g = $1,05 \times 40 = -42\text{ kJ/mol}$.

* *L'entalpia di solvatazione è dello stesso ordine di grandezza, in valore assoluto, dell'entalpia di legame. In questi casi (per es. nella dissoluzione in acqua di NaCl) l'effetto termico è trascurabile.*

19.16. Entalpia di dissoluzione e solubilità

Per il principio di Le Chatelier (lo incontreremo più avanti):

* Per le sostanze la cui dissoluzione è *endotermica*, la solubilità *aumenta* con l'aumentare della temperatura.

* Per le sostanze la cui dissoluzione è *esotermica*, la solubilità *diminuisce* con l'aumentare della temperatura.

* Per le sostanze che, come NaCl, sciogliendosi assorbono o cedono quantità di calore trascurabili, la solubilità varia pochissimo con il variare della temperatura.

R. Ma l'esperienza quotidiana sembra dimostrare che il sale da cucina è più solubile in acqua calda che in acqua fredda. C'è perfino chi usa salare l'acqua per la cottura della pasta quando è bollente e non prima!

D. La solubilità del sodio cloruro è praticamente indipendente dalla temperatura; a caldo, però, la dissoluzione è *più veloce*.

19.17. Cristallizzazione

D. Quando si raffredda, da una temperatura t_1 ad una temperatura t_2 più bassa una soluzione *satura* di un composto la cui solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura, parte del soluto si separa sotto forma di cristalli. Quando il raffreddamento è brusco tendono a separarsi piccoli cristalli; quando la soluzione si lascia raffreddare lentamente, senza scosse, si possono ottenere cristalli di grandi dimensioni. In questo secondo caso può accadere che la soluzione diventi *sovrasatura*: è però sufficiente agitare la soluzione o ancor meglio introdurre in essa un piccolo cristallo preformato (*germe*) perchè inizi la cristallizzazione.

La cristallizzazione di quelle poche sostanze la cui solubilità diminuisce con l'aumento di temperatura (come ad esempio il calcio cromato), si realizza riscaldando una soluzione satura fredda.

Il *rendimento*, o *resa*, di una cristallizzazione, dipende dallo scarto tra le solubilità alle due temperature t_1 e t_2 ed è il rapporto, espresso in percentuale, tra la massa dei cristalli ottenuti e la massa di cristalli disciolti (solubilità alla temperatura t_1).

La solubilità in acqua del piombo nitrato, a 100 °C, è $S = 56,0$ % s mentre a 20 °C è $S = 34,3$ % s. Calcoli la resa teorica della cristallizzazione di una soluzione di piombo nitrato satura a 100 °C quando viene raffreddata a 20 °C.

$$\text{R. } 100 \frac{56,0 - 34,3}{56,0} = 38,7 \%$$

La cristallizzazione è un metodo usato per la purificazione di una sostanza solida. La soluzione, alla temperatura t_1 , è satura per la sostanza *ma non per le impurezze* per cui, alla temperatura t_2 , si separano cristalli di sostanza più pura. Si ottengono cristalli di purezza sempre maggiore ripetendo più volte l'operazione.

19.18. Solubilità dei gas nei liquidi

D. La solubilità di un gas in un liquido si può esprimere in vari modi, come ad esempio in moli, o in grammi, o in litri di gas in c.n. ,

disciolti in 1 l di solvente, alla pressione *totale* di 1 atm (comprendente la tensione del vapore del solvente), o alla pressione *parziale* del gas di 1 atm.

La solubilità dell'ossigeno in acqua, a 20 °C ed alla pressione *parziale* di 760 torr, è 0,031 litri c.n. al litro di acqua. Calcoli la solubilità alla pressione *totale* di 1 atm; la tensione del vapore d'acqua, a 20 °C, è 17,5 torr.

R. La pressione parziale dell'ossigeno è $760 - 17,5 = 742,5$ torr per cui il valore sarà inferiore: $742,5 \text{ torr} \times 0,031 \text{ l}_n / 760 \text{ torr} = 0,0303 \text{ l}_n$.

Tab. 19/7. Solubilità di alcuni gas in acqua (20°C, 1 atm tot.).

	N ₂	H ₂	CO	O ₂	CO ₂	Cl ₂	H ₂ S
mmol/l	0,69	0,82	1,04	1,38	38,8	103	115

D. La dissoluzione di un gas in un liquido è *sempre esotermica*: le molecole del gas non richiedono energia per la loro separazione per cui prevale l'entalpia di solvatazione.

Esempio. A 25°C, quando 1 mol di HCl si discioglie in 55 mol di acqua (1 l), $\Delta H = -17,56$ kcal.

Per il principio di Le Chatelier, la solubilità di un gas in un liquido *diminuisce* con l'*aumentare* della temperatura.

Tab. 19/8. Solubilità dell'acido solfidrico in acqua a varie temperature (pressione totale 1 atm).

°C	0	20	25	40	60	80
g/l	7,07	3,85	3,38	2,36	1,48	0,77

Per un gas ideale, e per i gas reali poco solubili, in accordo con la legge di Le Chatelier, «la concentrazione del gas disciolto in un liquido, ad una determinata temperatura, è direttamente proporzionale alla pressione del gas in equilibrio con la soluzione stessa». E' questa una legge dovuta al chimico inglese William Henry (1775-1836). La pressione del gas, ad una determinata temperatura, si ricava per differenza tra la pressione totale e la tensione di vapore del liquido a quella temperatura. Di conseguenza, il raffreddamento e la pressione favoriscono la dissoluzione di un gas in un

liquido; viceversa, per allontanare un gas disciolto in un liquido basta riscaldare la soluzione e/o diminuire la pressione esistente su di essa.

19.19. Ripartizione

D. Quando si dibatte una soluzione di una sostanza in un determinato solvente con un secondo solvente immiscibile con il primo, la sostanza si riparte tra i due solventi. «Il rapporto tra le concentrazioni della sostanza nei due solventi si chiama *coefficiente di ripartizione* ed è una costante che dipende soltanto dalla temperatura». E' questo il *principio di ripartizione* dovuto al chimico tedesco Hermann Walther Nernst, 1864-1941).

Esempio. Lo iodio (molecola I₂ apolare) è molto più solubile nei solventi apolari che in acqua. A 20 °C , il coefficiente di ripartizione dello iodio tra tetraclorometano e acqua è 85. Ciò significa che, a questa temperatura, ...

R. ... lo iodio è ottantacinque volte più solubile in tetraclorometano che in acqua.

D. Da una soluzione di una sostanza in un solvente in cui è poco solubile si può trasferire la sostanza in un secondo solvente, non miscibile con il primo, in cui è più solubile. Questo procedimento prende il nome di *estrazione con solvente*.

Si ottengono migliori risultati eseguendo più estrazioni con piccole quantità di solvente anzichè una sola estrazione con una forte quantità.

Esempi. a) Il coefficiente di ripartizione dello iodio tra cloroformio e acqua, a 20 °C, è

$$\frac{C_{\text{clor}}}{C_{\text{aq}}} = 130 \quad (\text{lo iodio è 130 volte più solubile in cloroformio che in acqua})$$

Da una soluzione acquosa di iodio si può quindi estrarre lo iodio dibattendo la soluzione con cloroformio.

b) 500 ml di soluzione acquosa allo 0,2 % m/V di iodio si sottopongono all'estrazione con cloroformio operando una sola estrazione con 100 ml di cloroformio. Ammettendo che i volumi delle soluzioni non cambino, calcoliamo la quantità residua di iodio nella soluzione acquosa dopo l'estrazione.

In 500 ml di soluzione vi è $0,2 \times 5 = 1$ g di iodio. Indicando con x la quantità di iodio che rimane in soluzione acquosa dopo l'estrazione con cloroformio, esprimendo le concentrazioni in grammi al millilitro si ha

$$c_{aq} = x / 500 \text{ g/ml} \quad c_{clor} = 1 - x / 100 \text{ g/ml}$$

$$1 - x / 100 : x / 500 = 130 \quad \text{ovvero} \quad 1 - x / 100 \times 500 / x = 130 \quad \text{da cui} \quad x = 0,037 \text{ g}$$

500 ml di soluzione acquosa allo 0,2 % m/V di iodio si sottopongono tre estrazioni successive usando il ciascuna 20 ml di cloroformio. Calcoli le quantità di iodio x_1 , x_2 e x_3 residue nella soluzione acquosa dopo la prima, la seconda, e la terza estrazione.

$$\mathbf{R.} \quad x_1 = 0,16 \text{ g} \quad x_2 = 0,026 \text{ g} \quad x_3 = 0,04 \text{ g.}$$

19.20. Miscela gassose

D. La concentrazione di un gas in una miscela di gas si esprime in percento V/V, volumi del gas presenti in 100 volumi di miscela.

«In una miscela di gas ideali la pressione totale p della miscela è la somma delle pressioni parziali p_A , p_B , p_C , ... dei gas componenti A, B, C, ...» (*Legge di Dalton*). La *pressione parziale* di un componente è la pressione che il gas eserciterebbe, ad una determinata temperatura, se occupasse da solo tutto il volume della miscela.

«In una miscela di gas ideali, il volume totale V della miscela è la somma dei volumi parziali V_A , V_B , V_C , ... dei componenti» (*Legge di Amagat*). Il *volume parziale* di un componente è il volume che il gas occuperebbe, ad una determinata temperatura, se da solo fosse sottoposto alla pressione della miscela.

Esempio. Tra i componenti una miscela gassosa consideri un gas A, avente volume parziale V_A alla pressione totale p della miscela; se la temperatura non varia, per la legge di Boyle, $V_A \times p = \text{cost}$. Se p_A è la pressione parziale del gas che si trova in un volume V di miscela, sempre per la legge di Boyle, se la temperatura non varia, si ha $V \times p_A = \text{cost}$. Di conseguenza

$$V_A \times p = V \times p_A \quad \text{da cui} \quad p_A = p \times V_A / V \quad V_A = V \times p_A / p$$

Per la legge di Avogadro, al rapporto V_A/V si può sostituire il rapporto n_A/n , dove n_A è il numero di moli del componente A e Σn il numero di moli totali

$$p_A = p \times n_A / \Sigma n \quad \text{ovvero} \quad p_A = x_A p$$

dove x_A , rapporto tra il numero di moli di A e il numero di moli totali Σn , è la *frazione molare* del componente A.

Calcoli le pressioni parziali dell'ossigeno e dell'azoto nell'aria alla pressione di 2 atm considerando l'aria, per semplificare, una miscela al 21 % V/V di ossigeno e al 79 % V/V di azoto.

$$\mathbf{R.} \quad p_{\text{ossig.}} = 2 \text{ atm} \frac{21 \text{ vol}}{100 \text{ vol}} = 0,42 \text{ atm} \quad p_{\text{az.}} = 2 - 0,42 = 1,58 \text{ atm}$$

D. La pressione parziale dell'ossigeno nell'aria in c.n. è 22 kPa. Calcoli la percentuale di ossigeno.

$$\mathbf{R.} \quad V_{\text{ossig.}} = 100 \text{ vol} \frac{22 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} = 21,7 \% \text{ V/V}$$

D. L'equazione di stato dei gas $p V = n R T$ applicata ad una miscela di gas A, B, C, ... diventa

$$p V = (n_A + n_B + n_C + \dots) R T \quad \text{ovvero} \quad p V = \Sigma n R T$$

Considerando l'aria, per semplificare, una miscela contenente il 21 % V/V di ossigeno ($O_2 = 32$) e il 79 % V/V di azoto ($N_2 = 28$), calcoli la massa in grammi di 1 l di aria in c.n. e la «massa molare» dell'aria.

$$\mathbf{R.} \quad n_{\text{tot}} = \frac{p V}{R T} = \frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ l}}{0,082 \times 273 \text{ K}} = 0,0447 \text{ mol}$$

$$21 \% \text{ di } 0,0447 = 0,0094 \text{ mol } O_2 \quad 79 \% \text{ di } 0,0447 = 0,0353 \text{ mol } N_2$$

$$0,0094 \times 32 = 0,301 \text{ g } O_2 \quad 0,0353 \times 28 = 0,988 \text{ g } N_2 \quad 0,301 + 0,988 = 1,29 \text{ g}$$

La massa di 1 l di aria in c.n. è quindi 1,29 g. Considerando l'aria come fosse un solo gas

$$2,41 \times 1,29 \text{ g} / 11 = 28,9 \text{ g} \text{ («massa molare» dell'aria)}$$

19.21. Misura di un gas raccolto su un liquido

D. Un metodo di laboratorio per misurare l volume di piccole quantità di gas consiste nell' inviare il gas in un tubo graduato chiuso ad una estremità, riempito con un liquido in cui il gas sia insolubile (*liquido di chiusura*) e capovolto in una bacinella contenente lo stesso liquido.

Esempio. Per idrogeno, ossigeno, azoto, si usa acqua. Per il diossido di carbonio, discretamente solubile in acqua, si usa una soluzione acquosa di sodio cloruro acidificata con acido solforico. Il volume del gas si legge sul tubo graduato. La temperatura si misura con un termometro. La pressione è quella atmosferica, che grava sul liquido di chiusura, misurabile con un barometro; il valore indicato dal barometro deve essere corretto secondo la temperatura:

Per temperature da	5-12	13-20	21-28	29-45	°C
Si devono sottrarre	1	2	3	4	torr

Insieme al gas, nel tubo graduato si trovano anche vapori del liquido di chiusura i quali esercitano una pressione, o tensione di vapore, che dipende dalla temperatura. La pressione letta sul barometro è quindi la somma delle pressioni parziali del gas e dei vapori del liquido di chiusura e di ciò si deve tenere conto.

Calcoli il volume in c.n. e la massa di 25 ml di azoto, raccolti su acqua alla temperatura di 26 °C ed alla pressione (letta di un barometro alla stessa temperatura) di 752 torr. La pressione del vapore d'acqua a 26 °C è 25,2 torr (= 3,36 kPa).

$$\mathbf{R.} \quad p_{\text{corretta}} = 752 - 3 = 749 \text{ torr} \quad p_{\text{azoto}} = 749 - 25,2 = 723,8$$

$$V_0 = p V T_0 / p_0 T = 723,8 \text{ torr} \times 25 \text{ ml} \times 273 \text{ K} / 760 \text{ torr} (273+26) \text{ K} = 21,7 \text{ ml c.n.}$$

$$21,7 \text{ ml} \times 28 \text{ g} / 22400 \text{ ml} = 0,027 \text{ g}$$

D. La massa molare di un liquido facilmente vaporizzabile si può determinare nell'apparecchio di Meyer, in cui il liquido vaporizza e il

vapore prodotto sposta un uguale volume di aria; di questa, raccolta su acqua, si misura il volume.

0,15 g di un liquido si vaporizzano nell'apparecchio di Meyer e spostano 25 ml di aria, raccolta su acqua alla pressione (già corretta secondo la temperatura) di 100,3 kPa ed alla temperatura di 24 °C. La pressione del vapore d'acqua a 24 °C è 2,98 kPa. Calcoli la massa molare del liquido.

$$\mathbf{R.} \quad M = m R T / p V$$

$$M = 0,15 \text{ g} \times 8,31 (273 + 24) \text{ K} / (100,3 - 2,98) \text{ kPa} \times 0,025 \text{ l} = 152.$$