

SCIENZA  FIRENZE

Tredicesima Edizione

*Le trasformazioni nei fenomeni naturali
La dimensione sperimentale nello studio delle scienze
Firenze, 14-15 aprile 2016*

SEZIONE TESINA TRIENNIO

Menzione d'Onore

*Alessandro Fiora, Martina Viggiano,
Federica Zonca*

Classe III F

*Liceo Classico "Giovanni Berchet"
Milano*

Docente Coordinatore Prof.ssa Barbara Chierichetti

Titolo

Trova la soluzione

Motivazione

La variazione dell'entalpia nella solubilizzazione di alcuni sali è l'argomento trattato nell'ambito del tema proposto. Gli aspetti teorici sono stati affrontati con rigore e hanno riguardato anche argomenti di termodinamica non presenti nel programma di studio.

L'attività sperimentale è stata condotta in modo critico e ha richiesto anche cambi di strategia nella realizzazione delle misure per poter arrivare a risultati significativi. L'interpretazione dei risultati, seppure qualitativa, ha saputo sfruttare la disponibilità di dati presenti in letteratura.

Relazione dell'insegnante allegata alla tesina dal titolo: **TROVA LA SOLUZIONE**

Il lavoro che ho preparato per questa edizione di ScienzaFirenze dal titolo: *Le trasformazioni nei fenomeni naturali, la dimensione sperimentale nello studio delle scienze* si è concentrato sullo studio delle soluzioni, con particolare attenzione alle soluzioni acquose di sali.

L'idea è nata da una conversazione che ho avuto con un professore di biochimica dell'Università degli Studi di Milano-Bicocca, il quale, oltre a suggerire il tipo di esperimento si è reso anche disponibile a seguire lo sviluppo del lavoro e a sostenerlo da un punto di vista teorico, preparando anche degli appunti e una presentazione ad ok per il nostro caso.

Visti i prerequisiti di termodinamica richiesti per la riflessione sulle misure, ho ritenuto opportuno proporre questa indagine a tre studenti del quinto anno.

La fase sperimentale è stata preceduta da una lezione in cui ho richiamato agli studenti il significato di soluzione, di soluzione satura, e accennato ai vari momenti in cui si può concettualmente suddividere il processo di solubilizzazione di un sale, specificandone l'andamento della variazione di entalpia e di entropia corrispondenti.

Al termine dell'attività sperimentale, dopo aver completato le misure, è stata proposta un'altra lezione, tenuta dal professore che ci ha seguito, che aveva come scopo quello di fornire gli strumenti concettuali che permettessero una interpretazione dei dati raccolti.

Le lezioni teoriche, come del resto tutta l'attività sperimentale, si sono svolte nel Laboratorio di Fisica della scuola durante incontri pomeridiani di due ore con cadenza settimanale.

Le misure che presentiamo sono state ottenute dopo numerosi tentativi e accorgimenti conquistati dopo cammino piuttosto lungo anche a causa della mia inesperienza sul campo.

Per ben tre settimane abbiamo cercato di costruire senza successo la curva di solubilità del cloruro di sodio (NaCl) utilizzando come metodo quello di portare, servendoci di un termostato, ad una data temperatura una certa quantità d'acqua e di versarvi del sale finché questo non si depositasse sul fondo.

Ma l'evaporazione dell'acqua, piuttosto sensibile quando si passa a temperature superiori ai 50°C, portava ad un aumento della concentrazione del sale e alla formazione di un precipitato a dispetto delle nostre aspettative.

Siamo quindi passati ad un altro sale, la cui concentrazione di soluzione varia molto più sensibilmente in funzione della temperatura rispetto al cloruro di sodio, cioè il nitrato di potassio (KNO_3), e ad un altro metodo di misurazione: abbiamo preparato delle soluzioni in acqua a diverse concentrazioni e, dopo aver ottenuto la completa solubilizzazione del sale portandole ad una temperatura superiore ai 90°C, le abbiamo lasciate raffreddare finché non è avvenuta la formazione dei suoi cristalli.

Usando questo metodo, si deve prestare attenzione a due aspetti che potrebbero pregiudicare la bontà delle misure. Il primo è quello della sovrasaturazione, mentre il secondo è dato dalla non omogeneità della distribuzione della temperatura nella soluzione in fase di raffreddamento, a causa dei moti convettivi.

Nonostante questi inconvenienti le misure che abbiamo ottenuto per questo sale e per il cloruro di potassio (KCl), hanno una loro coerenza interna e rispettano i valori che si trovano tabulati in letteratura.

A partire dalle misure, utilizzando l'equazione di vant'Hoff, abbiamo quindi ricavato la variazione di entalpia per le due soluzioni e abbiamo iniziato a riflettere sul valore di questo valore numerico.

A questo proposito evidentemente a causa della complessità del fenomeno e della semplicità degli strumenti concettuali in mano agli studenti, non è stato possibile elaborare profonde analisi quantitative tuttavia è stato possibile trarre qualche considerazione qualitativa fondata sul confronto dei nostri risultati con altri risultati ottenuti in letteratura.

Ritengo infatti che il valore di questa ricerca consista proprio nell'aver utilizzato dati e misure provenienti da diversi contesti come indizi per giungere ad una interpretazione dei dati sperimentali ottenuti.

Purtroppo i ritardi legati ai primi insuccessi nella fase sperimentale hanno ridotto il tempo a disposizione per la stesura tesina che, sebbene corretta, non risulta particolarmente curata, soprattutto nella parte finale.

“TROVA LA SOLUZIONE”



INDICE

1	PREMESSA	Pg. 3
2	INTRODUZIONE TEORICA	Pg. 3
3	ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO	Pg. 6
4	DISCUSSIONE DEI DATI	Pg.13
5	BIBLOGRAFIA E SITOGRAFIA	Pg.17

1. PREMESSA

L'esperimento che abbiamo eseguito è nato da un suggerimento datoci da un professore del Dipartimento di Biotecnologie e Bioscienze dell'Università degli Studi di Milano-Bicocca.

L'obiettivo che ci siamo prefissati è quello di approfondire la nostra conoscenza riguardo a ciò che accade microscopicamente durante il processo di solubilizzazione. Per riuscire a conseguire questo obiettivo, abbiamo eseguito delle misure per ottenere la variazione dell'entalpia nella solubilizzazione di alcuni sali e, riflettendo sui valori ottenuti –dopo averli confrontati con i dati reperibili in letteratura-, ci siamo soffermati sulla rilevanza del fenomeno di idratazione. Per ricavare, quindi, il valore dell'entalpia ci siamo basati sull'equazione van't Hoff, che la mette in relazione con la costante di equilibrio di reazione. Nel nostro caso, poiché non si tratta di una reazione chimica, bensì di una reazione fisica, come costante di reazione abbiamo preso in considerazione la concentrazione di saturazione delle nostre soluzioni al variare della temperatura. Il nostro esperimento consiste, quindi, nella misurazione delle concentrazioni di saturazione di alcuni sali al variare della temperatura.

Per la scelta dei sali abbiamo innanzitutto preso in considerazione la facilità con cui era possibile reperirli – ci siamo quindi soffermati su quelli che avevamo già a disposizione nel Laboratorio di Chimica del nostro Liceo – e, inoltre, abbiamo cercato due sali che avessero in comune uno ione, in modo da poter confrontare il loro diverso comportamento studiando il secondo.

L'introduzione teorica che proponiamo qui di seguito è servita nel corso dei nostri esperimenti per comprendere meglio i risultati che abbiamo ottenuto.

2. INTRODUZIONE TEORICA

Innanzitutto, una soluzione è definita come una miscela omogenea di due sostanze, denominate solvente e soluto; mentre il solvente è sempre un liquido, il soluto può essere liquido, solido o gassoso. Nel nostro caso studieremo delle soluzioni ottenute sciogliendo dei sali in acqua: all'interno di queste soluzioni, il sale rappresenterà il soluto e l'acqua il solvente.

Il processo che porta allo scioglimento di un sale in acqua si può suddividere sostanzialmente in due fasi: la prima consiste nella rottura dei legami ionici, di natura elettrostatica, dei sali, mentre la seconda, che rappresenta il processo di dispersione del soluto nel solvente, si chiama in generale di solvatazione e nel nostro caso, in cui il solvente è l'acqua, idratazione.

Da un punto di vista termodinamico, le grandezze fisiche che permettono di descrivere il fenomeno della dissoluzione di un sale sono l'entalpia (H) e l'entropia (S).

Non è nostro scopo in questa sede fare una dissertazione su queste due funzioni di stato, ma semplicemente ci limiteremo a descrivere queste due grandezze con lo scopo di rendere comprensibile il loro significato nel contesto studiato.

L'entalpia è una funzione di stato termodinamica, la cui variazione è definita come il calore trasmesso al sistema a pressione costante, ovvero:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Nel nostro caso, in cui la variazione di volume risulta essere trascurabile e quindi $p\Delta V = 0$, la variazione di entalpia si può associare alla variazione dell'energia interna del sistema durante la trasformazione e, quindi, potremo scrivere $\Delta H = \Delta U$.

Nella prima fase, per realizzare la rottura dei legami ionici, è richiesta energia e perciò avremo $\Delta H_{\text{ret}} > 0$, mentre nella seconda fase, in cui le molecole d'acqua circondano gli ioni grazie alla reciproca attrazione coulombiana (idratazione), si ha la liberazione di energia e quindi $\Delta H_{\text{idr}} < 0$.

Complessivamente l'entalpia di solubilizzazione è data dalla somma di questi due valori in formula:

$$\text{Entalpia di solubilizzazione } \Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{idr}}$$

In genere, il contributo entalpico alla solubilizzazione dei composti ionici risulta contrario al processo di dissoluzione, perché il contributo di entalpia di idratazione non è abbastanza negativo da compensare il contributo positivo dell'entalpia reticolare.

In generale per quanto riguarda il segno di ΔH vale che:

- ❖ Se prevale in valore assoluto il primo termine della somma (ΔH_{ret}), la variazione di entalpia è positiva, il sistema assorbe calore dell'ambiente e la trasformazione è detta endotermica.
- ❖ Se prevale in valore assoluto il secondo termine della somma (ΔH_{idr}), la variazione di entalpia è negativa, il sistema rilascia calore e la trasformazione è detta esotermica.

Per quanto riguarda l'entropia, ci limitiamo a fornire una definizione intuitiva: essa è una grandezza che fornisce una misura del "disordine" del sistema. Inoltre, grazie al secondo principio della Termodinamica, il quale afferma che quando un sistema isolato evolve spontaneamente da uno stato A ad uno stato B, allora $S_A < S_B$ ovvero $\Delta S > 0$, possiamo affermare che la conoscenza del segno della variazione fornisce informazioni sulla direzione in cui si svolgerà spontaneamente una trasformazione nel sistema isolato.

Anche per l'analisi della variazione dell'entropia di una soluzione si può osservare che il suo segno nelle due fasi è opposto; infatti nella prima fase, ovvero quella in cui si ha la rottura dei legami del cristallo, si ha un aumento del suo valore e quindi $\Delta S > 0$, mentre nella fase di idratazione, poiché le molecole d'acqua si legano agli ioni e quindi si muovono meno liberamente, si ha una diminuzione di questa grandezza e, quindi, $\Delta S < 0$. Per questa ragione, man mano che il processo di solubilizzazione procede e la concentrazione della soluzione aumenta, ΔS può diminuire e diventare negativo.

L'entropia e l'entalpia sono legate tra loro mediante la funzione Gibbs

$$G = H - TS$$

che rappresenta l'energia libera di un sistema, ovvero l'energia disponibile in un sistema per compiere un lavoro.

Si può dimostrare che, a pressione e temperatura costanti, la diminuzione di energia libera di Gibbs dà criterio di spontaneità. In altre parole, ogni trasformazione che in queste condizioni è spontanea deve comportare una diminuzione dell'energia libera di Gibbs.

Criterio di spontaneità: $\Delta G < 0$ e quindi $\Delta H - T\Delta S < 0$.

Questo significa che, applicando questo risultato alle soluzioni, man mano che si versa un sale nell'acqua, questo continuerà a sciogliersi finché le variazioni di entalpia e di entropia saranno tali da rendere $\Delta G < 0$; tuttavia, ad un certo punto, continuando l'operazione, si osserva la formazione di un precipitato sul fondo del recipiente.

Quando si verifica questa condizione, si dice che la soluzione è satura, cioè ha raggiunto una condizione di equilibrio, per cui la quantità di sale che si scioglie passando dallo stato di solido a quello di ione idratato è uguale a quella che segue la trasformazione inversa e corrispondentemente a questa condizione di equilibrio si ha $\Delta G = 0$ e quindi $\Delta H - T\Delta S = 0$.

Ad una data temperatura, la concentrazione per cui una soluzione diventa satura, prende il nome di solubilità.

Esistono in letteratura diagrammi e tabelle che indicano come varia la solubilità di un dato soluto in acqua in funzione della temperatura - spesso le concentrazioni sono espresse come massa in grammi di soluto sciolta in 100g di solvente. Dall'osservazione di questi diagrammi si può notare un'ampia varietà di comportamenti.

Per cominciare a comprendere e cercare di giustificare alcuni risultati, abbiamo trattato il caso di due sali: il cloruro di potassio (KCl) e il nitrato di potassio (KNO₃).

Abbiamo, quindi, ricavato la variazione dell'entalpia e dell'entropia delle loro soluzioni sature.

Per l'entalpia ΔH° siamo partiti dall'equazione di vant'Hoff, mostrata qui di seguito:

$$-R \left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial 1/T} \right)_p = \Delta H ,$$

Dove:

- ❖ R rappresenta la costante universale dei gas perfetti.
- ❖ T la temperatura assoluta
- ❖ K_{eq} è la costante di equilibrio della reazione.

L'equazione esprime la variazione infinitesima del logaritmo naturale della costante di equilibrio di una reazione ($\partial \ln K_{eq}$) rispetto alla variazione infinitesima del reciproco della temperatura assoluta ($\partial 1/T$).

Nel caso di cui ci stiamo occupando, l'equazione di vant'Hoff va modificata, tenendo conto che non ci occupiamo di una reazione chimica (che consiste nella trasformazione di un composto in un altro, con rottura e riformazione di legami chimici), bensì ci occupiamo di un fenomeno fisico, vale a dire del passaggio in soluzione acquosa di una sostanza solida. Tuttavia, le leggi della termodinamica chimica si possono senz'altro applicare anche a questo caso, nel quale l'equilibrio considerato è relativo al processo fisico. In questo caso, l'equilibrio fisico si verifica in condizioni di saturazione: in queste condizioni, il numero di ioni del sale che vanno in soluzione per unità di tempo è esattamente uguale al numero di ioni che si depositano come corpo di fondo e quindi la concentrazione ionica nella soluzione resta indefinitamente costante. Questo fenomeno è analogo a un equilibrio chimico, in cui il numero di molecole di reagente che si convertono in prodotto per unità di tempo è uguale al numero di molecole di prodotto che si convertono in reagente. Se applichiamo l'equazione di vant't Hoff al caso della solubilizzazione di un sale, essa andrà modificata nel modo seguente:

$$-R \left(\frac{\partial \ln S_{(M)}}{\partial 1/T} \right)_p = \Delta H$$

Dove:

- ❖ $S_{(M)}$ indica la solubilità del sale a saturazione, espressa in concentrazione molare (indicata con M).
 $M = n^\circ \text{ moli di soluto/volume di soluzione; } [M] = \text{mol/l}$

L'equazione di vant' Hoff si può riscrivere nel seguente modo:

$$\left(\frac{\partial (-R \ln S_{(M)})}{\partial 1/T} \right)_p = \Delta H$$

Il rapporto tra la variazione infinitesima di due grandezze corrisponde al concetto di derivata e tiene conto del fatto che la variazione può essere diversa a diversi valori della variabile indipendente, che in questo caso è $1/T$. In altre parole, $-R \ln S_{(M)}$ potrebbe avere diversi tassi di variazione in diversi intervalli di temperatura, tuttavia nel nostro caso questo tasso di variazione e quindi l'entalpia (ΔH) si mantiene costante. Da ciò possiamo dedurre che tra le grandezze coinvolte vale la relazione lineare ovvero:

$$\Delta[-R \ln S_{(M)}] = \Delta H \cdot \Delta\left[\left(\frac{1}{T}\right)\right].$$

Perciò, se in un piano cartesiano poniamo $1/T$ sull'asse delle ascisse e $-R \ln S_{(M)}$ sull'asse delle ordinate, otterremo il grafico di una retta il cui coefficiente angolare corrisponde al valore di ΔH .

La determinazione della variazione di entalpia, ΔH , a saturazione consente anche di ricavare la variazione di entropia. Come già ricordato, quando si verificano le condizioni per cui un sistema si trova all'equilibrio, $\Delta G = 0$ e da ciò risulta che $\Delta H - T\Delta S = 0$. Partendo da questa relazione possiamo ricavare che:

$$\Delta S = \Delta H/T$$

Servendoci di questa equazione possiamo quindi ricavare la variazione di entropia all'interno di un sistema al variare della temperatura.

Passiamo ora alla descrizione dell'esecuzione del nostro esperimento.

3. Esecuzione dell'esperimento

L'esperimento che presentiamo è il risultato di modifiche, selezioni e accorgimenti che abbiamo preso per ottenere dati inerenti con il nostro obiettivo di studio: analizzare e confrontare con i dati in letteratura le caratteristiche ed i comportamenti dei sali disciolti in acqua, per trovare la concentrazione di saturazione della soluzione in funzione della temperatura.

La prima modalità che abbiamo sperimentato consisteva nel portare ad una data temperatura costante l'acqua e aggiungere sale fino al raggiungimento della concentrazione di saturazione; una volta raggiunto tale stato registrati il valore della temperatura e della corrispondente concentrazione di saturazione, aumentavamo la temperatura della soluzione, nella quale, quindi, il sale si scioglieva, e di conseguenza aggiungevamo nuovamente soluto, in modo da ottenere lo stato di saturazione nella soluzione.

Per questo metodo abbiamo utilizzato NaCl e acqua demineralizzata e, per quanto concerne la quantità di soluto e soluzione, abbiamo preso come esempio alcuni esperimenti effettuati e documentati. Pur riproducendolo, non abbiamo ottenuto i risultati sperati: ci siamo accorti che, con la bassa variazione di concentrazione di saturazione del sale NaCl al variare della temperatura, si evidenziavano difficoltà significative.

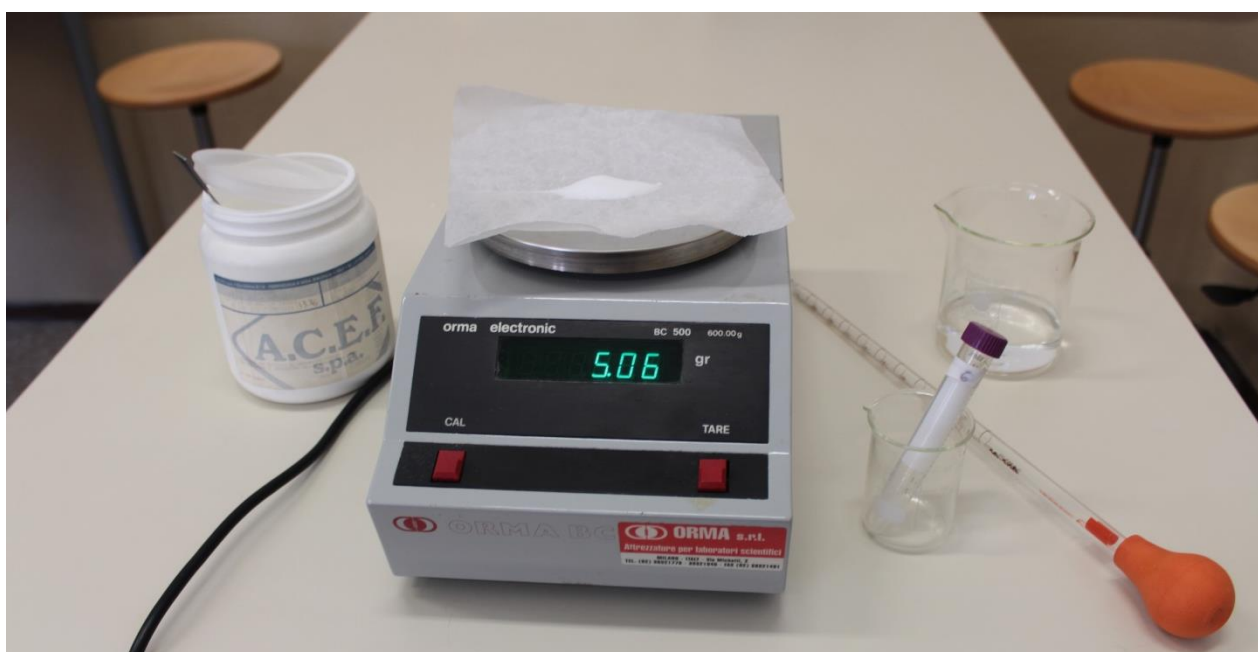
Infatti l'evaporazione dell'acqua dovuta all'incremento della temperatura, produceva un aumento della concentrazione della soluzione; perciò nel passaggio in cui ci aspettavamo che il sale si disciogliesse in acqua, questo non accadeva; al contrario, al raggiungimento di 100°C nella soluzione costantemente mescolata da agitatori magnetici si formava una sottile patina cristallina sulla superficie.

Visto le difficoltà che questo metodo presentava, abbiamo introdotto una nuova metodologia che consiste nel preparare soluzioni a diverse concentrazioni portate ad una data temperatura in cui il sale si scioglie in acqua, attendere la formazione di precipitato e quindi registrare i dati ottenuti.

Per l'esecuzione di questo esperimento abbiamo dovuto, quindi, preparare delle provette, riscaldare le soluzioni contenute in esse, misurare la temperatura delle varie soluzioni e infine studiare i risultati.

Nella preparazione delle soluzioni a diverse concentrazioni, ci siamo serviti di:

- Una bilancia, di sensibilità di un centigrammo, che abbiamo usato per porzionare il sale e l'acqua;
- Acqua demineralizzata, che abbiamo usato come solvente;
- Due tipi di sale (KCl e KNO_3) porzionati e pesati, che abbiamo usato come soluto;
- Carta forno, con la quale siamo riusciti a pesare e trasferire il sale porzionato, evitando che andasse perso tra i vari passaggi;
- 6 provette in plastica graduate di 15 ml con graduazione di 0,5 ml, che abbiamo usato per contenere le soluzioni di diversa concentrazione;
- Una pipetta in vetro, con la quale possiamo trasferire l'acqua distillata all'interno delle provette.



Per la pesata del sale, abbiamo appoggiato sul piatto della bilancia un foglio di carta forno, in modo da raccogliere e trasportare il sale nelle provette, evitando che andasse perso nei vari passaggi. Poiché la nostra bilancia non è provvista di tara, segniamo il peso raggiunto in ogni fase, in modo da poter eseguire la differenza alla fine della pesata e ricavare il valore netto del soluto e del solvente.

I criteri utilizzati per la scelta delle quantità di soluto e, di conseguenza, delle concentrazioni, sono basati su dati tabulati trovati in letteratura, dove a data concentrazione di soluzione, corrisponde una specifica temperatura nel momento in cui avviene il fenomeno della saturazione.

Per quanto riguarda l'esperimento sul sale KCl, la massa del sale va da un minimo di 3,72 g a un massimo di 5,39 g; mentre per il sale KNO_3 abbiamo considerato una massa da 2 g a 7 g. Dopo aver trasferito il sale, versiamo l'acqua demineralizzata nella provetta, che, sorretta da un becher, abbiamo posto sulla bilancia: la massa di acqua è pari a 10 g nelle provette contenenti KCl, mentre, aggiungiamo 5 g in quelle contenenti KNO_3 .

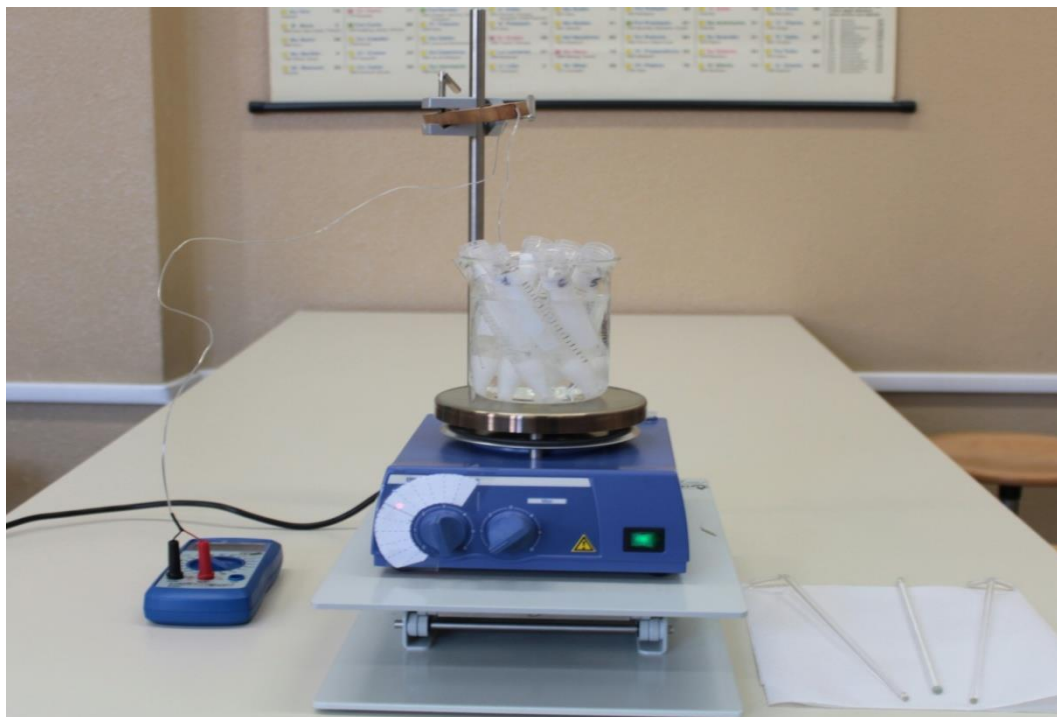
Ripetiamo quest'operazione per ognuna delle sei provette, le quali conterranno soluzioni di concentrazione differente; man mano che saranno pronte, aggiungiamo un'etichetta con un numero, in modo da poterle distinguere.

A titolo d'esempio, riportiamo le misure delle pesate delle soluzioni (massa di soluto e massa di solvente) per entrambi i sali.

Tabella KCl		
	MASSA SOLUTO	MASSA SOLVENTE
1	3,72 g	10 g
2	4,01 g	10 g
3	4,26 g	10 g
4	4,58 g	10 g
5	5,13 g	10 g
6	5,39 g	10 g

Tabella KNO ₃		
	MASSA SOLUTO	MASSA SOLVENTE
1	2 g	5 g
2	3 g	5 g
3	4 g	5 g
4	5 g	5 g
5	6 g	5 g
6	7 g	5 g

Passiamo ora alla seconda fase, ossia il riscaldamento delle soluzioni.



Dopo aver preparato le provette, le poniamo in un becher capiente riempito d'acqua posto sul termostato acceso, dove le soluzioni contenute nelle provette si scaldano a bagnomaria, fino al raggiungimento dei 100°C. Poiché il termostato è munito di agitatore, immergiamo due ancorette magnetiche nelle soluzioni contenenti maggiore quantità di soluto, le quali, appunto, necessitano di più

tempo per solubilizzarsi. In questa fase, inoltre, velocizziamo il processo di sciogliendo del sale in acqua, aiutandoci con delle bacchette di vetro, con le quali mescoliamo le soluzioni.

Quando il sale si sarà sciolto in tutte le soluzioni, spegniamo il termostato e spostiamo le provette su un portaprovette, dove le lasceremo raffreddare.



Mentre aspettiamo che si formi il precipitato, agitiamo le provette per evitare che si presenti il fenomeno della sovrassaturazione.

Siamo giunti, quindi, all'ultima fase del nostro esperimento; poiché dobbiamo misurare la temperatura delle soluzioni nel momento in cui si presenta il fenomeno della saturazione, ci serviamo di una termocoppia, con sensibilità di 1°C , usata per controllare la temperatura raggiunta dalle soluzioni, in cui si forma il precipitato nelle varie provette.

Infatti, una alla volta, le soluzioni arriveranno al livello di saturazione e il sale precipiterà; quindi inseriamo la termocoppia nella provetta in questione e misuriamo la temperatura.

In questo passaggio dobbiamo prestare attenzione ad una possibile fonte di errore, che potrebbe compromettere il risultato finale del nostro studio: è necessario posizionare la termocoppia allo stesso livello della soluzione in tutte le provette, poiché, come abbiamo constatato nei nostri incontri, tra il fondo della provetta e la zona vicina alla superficie c'è una variazione di temperatura che raggiunge fino a 10°C . Per questo motivo, infatti, inizialmente il sale si forma sul fondo delle provette (dove la temperatura raggiunge livelli più bassi prima) e, solo dopo un po' di tempo, vediamo il sale precipitare dall'alto delle provette.



Dopo aver determinato la temperatura, verifichiamo il volume occupato dalla soluzione grazie alle tacche delle provette graduate, prendendo come valore quello corrispondente alla base del menisco, formato dal liquido nella provetta. Il volume delle soluzioni non è stato analizzato durante la preparazione delle provette, perché parte dell'acqua potrebbe evaporare nel corso della seconda fase dell'esperimento.

Quando il sale presente in tutte sei le provette sarà precipitato, inseriamo i dati ottenuti in una tabella e quindi in un grafico; in quest'ultimo analizziamo, inoltre, la variazione della molarità al variare del volume della soluzione. Infine calcoliamo l'entalpia della soluzione salina, ottenuta dalla variazione della concentrazione di essa; in seguito, da questo risultato deduciamo l'entropia.

Seguono le tabelle in cui sono riportate le misure e i valori dedotti per costruire il grafico a partire dal quale abbiamo ricavato il valore dell'entalpia, per le soluzioni saline di KCl e KNO_3 : mostriamo per ogni provetta studiata, la massa del sale presente, il volume occupato dalla soluzione, la temperatura in cui essa raggiunge la concentrazione di saturazione, la concentrazione per unità di volume e la molarità da essa ricavata. Inoltre, nelle ultime due colonne sono inseriti i valori del reciproco della temperatura assoluta ($1/T$) e il prodotto tra il logaritmo naturale della molarità e l'opposto della costante dei gas perfetti ($-R \ln K$); questi dati ci serviranno per costruire la retta, il cui coefficiente angolare corrisponde al valore dell'entalpia, come spiegato nell'introduzione teorica. I grafici in questione sono presentati in seguito alle tabelle.

Tabella e grafico per valori di KCl

Provetta	Massa	Volume	T	Concentrazione	Molarità	1/T	-R ln K
n°	g	ml	°C	g / ml	mol / l	1/K	J/(mol K)
1	3,72	11	31	0,338182	4,536309	0,003289	-12,5717
2	4,01	11,5	40	0,348696	4,677339	0,003195	-12,8263
3	4,26	11,5	52	0,370435	4,968944	0,003077	-13,3291
4	4,58	12	61	0,381667	5,119607	0,002994	-13,5774
5	5,13	13	75	0,394615	5,293298	0,002874	-13,8548
6	5,39	13,5	79	0,399259	5,35559	0,002841	-13,9521

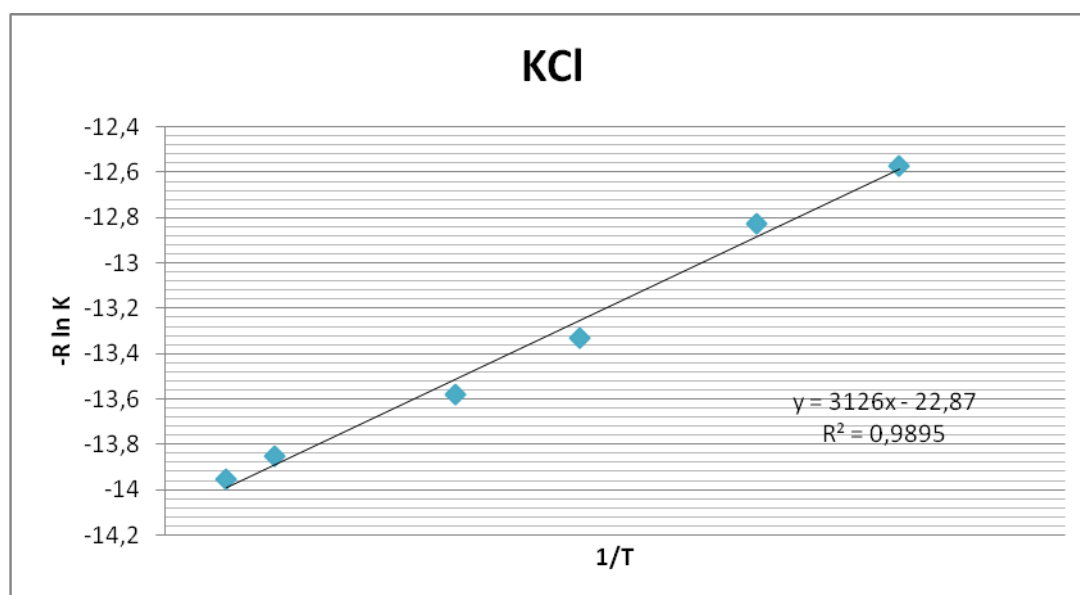
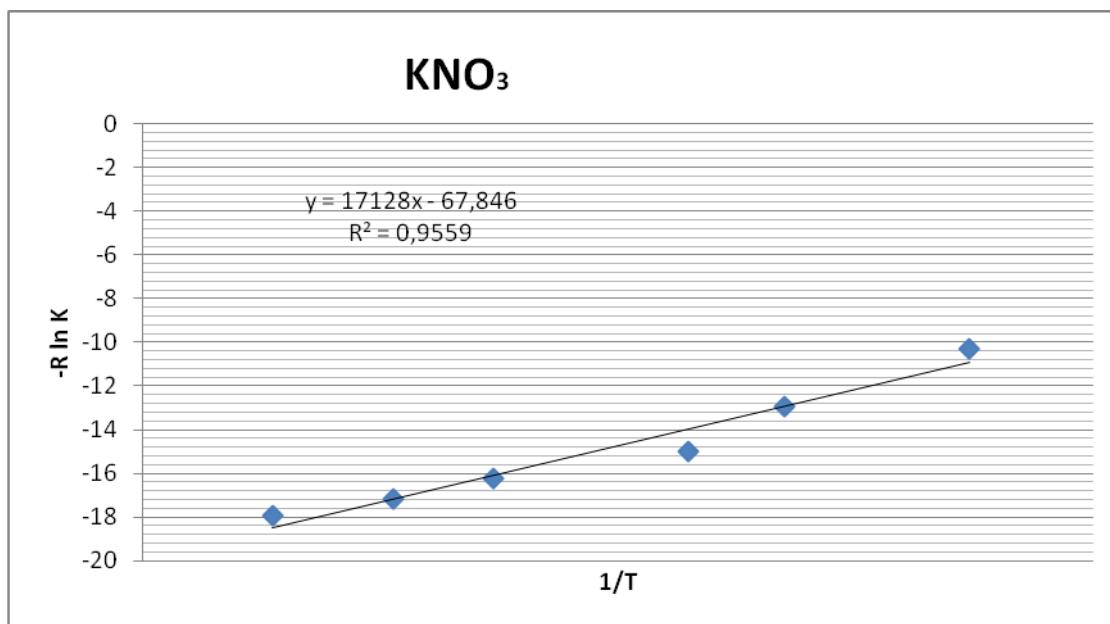


Tabella e grafico per valori di KNO₃

Provetta	Massa	Volume	T	Concentrazione	Molarità	Ascissa	Ordinata
n°	g	ml	°C	g / ml	mol / l	1/K	J/(mol K)
1	4	11,5	28	0,347826	3,440416	0,003322	-10,2727
2	6	12,5	39	0,48	4,747774	0,003205	-12,9505
3	8	13	45	0,615385	6,08689	0,003145	-15,0162
4	5	7	58	0,714286	7,065141	0,003021	-16,2553
5	6	7,5	65	0,8	7,912957	0,002959	-17,1975
6	7	8	74	0,875	8,654797	0,002882	-17,9426



Dopo aver studiato singolarmente i comportamenti ed i valori di entalpia di KCl e KNO₃, andiamo a confrontarli con i dati trovati in letteratura. Seguono le tabelle per entrambi i sali.

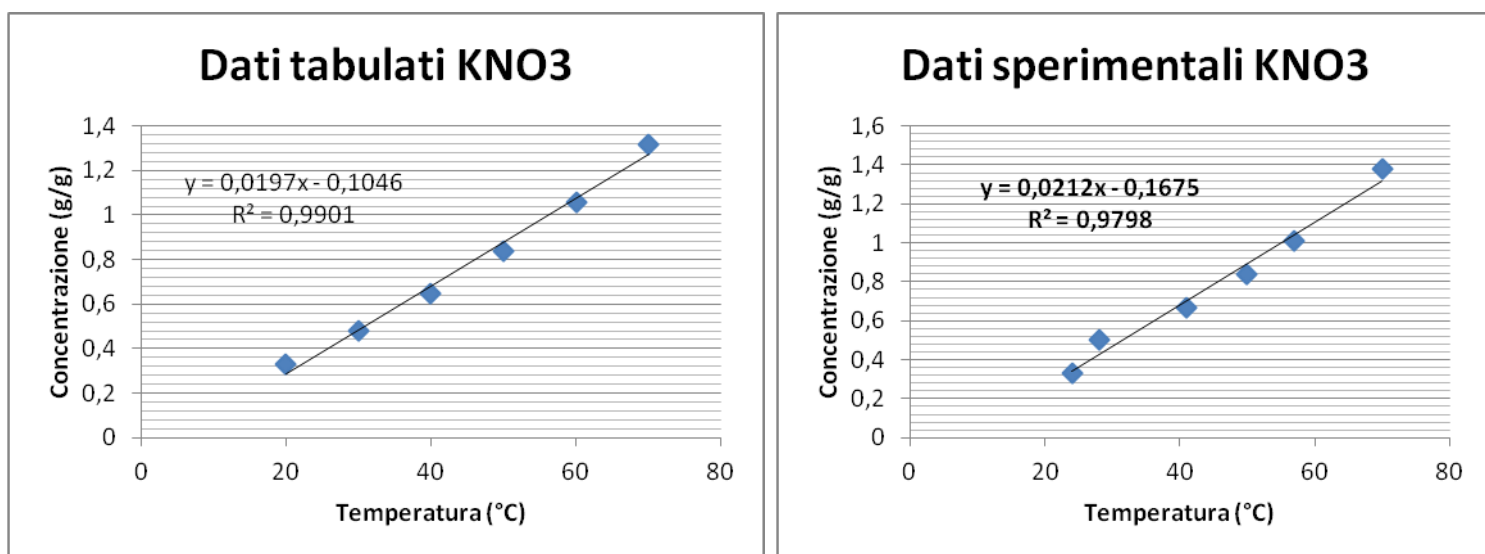
Confronto entalpia KCl		
$\Delta\Delta H(\text{Sperimentale})$	3,13	kJ/mol
$\Delta\Delta H(\text{Tabulato})$	17,22	kJ / mol

Confronto entalpia KNO₃		
$\Delta\Delta H (\text{Sperimentale})$	17,128	kJ/mol
$\Delta\Delta H(\text{Tabutato})$	34	kJ/mol

Possiamo notare la differenza tra i valori sperimentali e quelli tabulati: questo è, però, giustificabile dal fatto che essi vengono ricavati da esperimenti e situazioni differenti in cui si trovano le soluzioni. Infatti, per quanti riguarda i dati tabulati, essi sono ottenuti misure dirette di calorimetria (quantità di calore scambiato) in condizioni di largo eccesso di solvente; mentre nel nostro esperimento abbiamo considerato un soluto (sale) al livello di saturazione in una determinata massa di solvente (acqua).

In seguito a quest'analisi, abbiamo confrontato i valori di concentrazione g soluto/100g ottenuta dai nostri esperimenti e quella che abbiamo trovato in letteratura, in modo tale da verificare l'attendibilità delle nostre misure.

Seguono i grafici che abbiamo ottenuto da tale confronto.



Osservando questi grafici, notiamo che il coefficiente angolare della retta ottenuta è simile; di conseguenza possiamo dire che i risultati ottenuti sono compatibili.

4. Discussione dei dati

Cerchiamo ora di addentrarci nei risultati ottenuti per capire meglio a cosa siano dovute queste variazioni.

Ricordiamo intanto che la solubilizzazione di un sale in acqua è un processo diviso in due momenti:

1. La rottura dei legami tra gli ioni. Questo processo richiede energia
2. L'idratazione degli ioni che attraggono a sé molecole d'acqua. Questo processo libera energia.

Per quanto riguarda la prima fase possiamo riferirci alla Tabella 1 che riporta la temperatura di fusione e l'entalpia di solubilizzazione di ognuno dei sali da noi utilizzati.

Sale	Entalpia di solubilizzazione (ΔH ; KJ/mol)	Temperatura di fusione ($^{\circ}\text{C}$)
KCl	+17.2	770
KNO ₃	+34.9	334

Tabella 1

E' interessante paragonare tra loro questi valori in quanto si può notare che il valore dell'entalpia di solubilizzazione non dipende solo dall'energia utilizzata nella rottura dei legami tra gli ioni, altrimenti il valore sarebbe molto più alto. Invece a controbilanciare questo valore entra in gioco il contributo energetico del processo di idratazione.

Dall'osservazione delle temperature di fusione possiamo notare che l'energia richiesta per la fusione di KCl è decisamente superiore di quella necessaria per fondere il KNO_3 , ciò significa che la separazione dei legami tra gli ioni richiederà più energia per KCl rispetto a KNO_3 , perché essendo il NO_3 molto più grande di Cl il legame con il Potassio sarà più debole e conseguentemente più facile da spezzare. Perciò inizialmente avremo una richiesta di energia dal sistema molto più alta per KCl.

Guardando però i dati tabulati che riguardano la variazione di entalpia conseguente allo scioglimento di questi due Sali in acqua notiamo che nel caso di KCl questa variazione è di 17,22 KJ/mol mentre per KNO_3 è di 34 KJ/mol; perché questi risultati?

I risultati della variazione di entalpia derivano dal fatto che come è stato detto la solubilizzazione di un sale è data da due processi distinti: la rottura dei legami tra gli ioni e l'idratazione degli ioni stessi.

In particolare il primo processo richiede energia dal sistema per poter separare i legami, mentre nel processo di idratazione, durante il quale molecole di acqua si legano agli ioni per formare gli ioni idratati viene liberata molta energia che va a bilanciare quella presa in prestito dai sali per la rottura dei legami.

In conclusione nella solubilizzazione di KCl il sistema ha bisogno di più energia per rompere i legami rispetto a KNO_3 ma il valore di entalpia di solubilizzazione, che è al netto di tutto il processo di solubilizzazione, è minore per KCl. Questo significa che nel conteggio dell'entalpia l'energia fornita dall'idratazione conta molto di più per KCl che per KNO_3 .

La Tabella 2 ci mostra, per ognuno degli ioni che prendiamo in considerazione, il raggio dello ione stesso, il raggio dello ione una volta idratato e l'energia liberata mediante l'idratazione.

Ione	Raggio ionico (nm)	Raggio ionico idratato (nm)	Energia di idratazione (kJ/mol)
K^+	0.149	0.331	322
Cl^-	0.181	0.347	376
NO_3^-	0.206	0.340	270

Tabella 2

Possiamo notare dalla tabella che anche se i raggi ionici sono molto diversi tra loro, una volta idratati tutti gli ioni idratati hanno raggi simili e ci siamo chiesti perché questo avvenga.

Possiamo vedere rappresentati in Figura 1 due ioni idratati: il cloro (Cl^-) e il nitrato di potassio (NO_3^-). Il cerchio concentrico interno è lo ione stesso, mentre quello esterno rappresenta lo ione idratato.

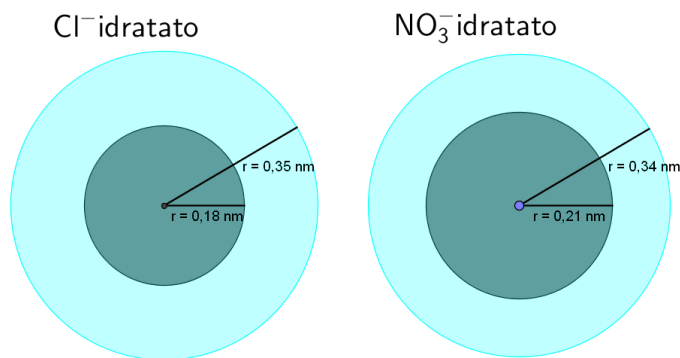


Figura 1

Come si può notare, se i raggi degli ioni idratati sono simili, ma i raggi degli ioni stessi sono diversi tra loro vuol dire che la differenza tra i due è il volume delle molecole di acqua che si lega agli ioni.

Tutti gli ioni che stiamo considerando hanno valenza uno e formano un campo elettrico di uguale intensità con centro localizzato nel centro dello ione stesso, quindi per tutto lo spazio del campo elettrico che non è occupato dallo ione si legheranno a strati più molecole d'acqua possibili, quindi se lo ione ha un raggio minore, come nel caso di Cl, ci sarà più spazio all'interno del suo campo elettrico per l'acqua rispetto a NO_3^- che producendo un uguale campo elettrico occupa più spazio all'interno del campo e lascia meno spazio all'acqua.

Quindi poiché più legami si formano tra lo ione e l'acqua maggiore sarà l'energia liberata nel processo, l'idratazione di Cl produce un'energia maggiore di quella di NO_3^- e conseguentemente andrà a bilanciare la variazione di entalpia nel processo di rottura dei legami e darà i risultati che abbiamo trovato tabulati.

Per curiosità noi siamo andati un po' più a fondo della questione:

Abbiamo calcolato il volume degli ioni Cl e NO_3^- e quello della sfera dello ione idratato. Sottraendo dalla sfere idratate i valori dei volumi dei singoli ioni abbiamo ottenuto il volume dell'acqua legata agli ioni in ciascuna delle due sfere e li abbiamo confrontati nella Tabella 3:

Ione	Raggio ionico (nm)	Raggio ionico idratato (nm)	Volume ione (nm^3)	Volume ione idratato (nm^3)	Volume H_2O nella sfera idratata (cm^3)
Cl^-	0.181	0.347	0,013965	0,098396	$8,44 \cdot 10^{-14}$
NO_3^-	0.206	0.340	0,020587	0,092561	$7,20 \cdot 10^{-14}$

Tabella 3

Possiamo notare che la differenza del volume di acqua legato agli ioni è considerevole e che da questo dipende il diverso valore di energia di idratazione constatato nelle tabelle.

Per andare ancora più a fondo abbiamo calcolato quante moli di acqua si trovano in ognuna delle sfere idratate e quanta sia l'energia di idratazione complessiva per ognuno degli ioni

Ione	Moli H₂O nella sfera di idratazione	Energia di Idratazione complessiva (kJ/mol)
Cl⁻	4,69*10 ⁻¹⁵	1,76*10 ⁻¹²
NO₃⁻	3,99*10 ⁻¹⁵	1,08*10 ⁻¹²

Tabella 4

Da questa tabella possiamo notare la differenza tra le quantità di energia prodotte dall'idratazione dei due ioni: infatti nel caso di NO₃ l'energia liberata è poco meno di 2/3 di quella liberata dall'idratazione di Cl e da questo deriva che la variazione di entalpia di solubilizzazione alla fine risulterà diversa.

Questo documenta quello che avevamo previsto: avendo a disposizione questi dati possiamo concludere che nel caso di KCl c'è bisogno di più energia per rompere i legami, ma viene rilasciata più energia successivamente all'idratazione, mentre per KNO₃ c'è bisogno di meno energia per rompere i legami, e viene rilasciata meno energia dall'idratazione. Alla fine abbiamo un bilancio energetico minore per KCl che per KNO₃.

Durante i nostri esperimenti abbiamo tentato attraverso dei calcoli di stimare la variazione di entalpia di solubilizzazione per confrontarla successivamente con i dati tabulati.

I risultati ottenuti sono una variazione di:

- 3,13 KJ/mol per quanto riguarda KCl rispetto a 17,22 KJ/mol tabulati
- 17,22 KJ/mol per quanto riguarda KNO₃ rispetto a 34 KJ/mol tabulati

In generale considerati gli strumenti a nostra disposizione e le modalità diverse con cui saranno stati ottenuti i dati tabulati riteniamo i nostri dati accettabili e indicativi in quanto la tendenza e l'ordine di grandezza siano gli stessi di quelli tabulati.

Per quanto riguarda l'ENTROPIA questo studio ci ha aiutato a comprendere che se il valore dell'entropia finale della soluzione dipendesse solo dalla rottura dei legami, i due valori finali delle soluzioni di KCl e KNO₃ si somiglierebbero.

Invece come notiamo da Tabella 5 e Tabella 6, che rappresentano i valori di entropia rispettivamente di KCl e KNO₃, paragonando i dati ottenuti con i nostri valori con quelli ottenuti con i valori tabulati, i valori risultano tra loro diversi perché il processo di idratazione gioca anche qui un ruolo chiave nel risultato finali.

ENTROPIA KCl

Entalpia	Entropia	Entalpia	Entropia
kJ/mol	kJ/K mol	kJ/mol	kJ/K mol
3,13	0,01030	17,22	0,05664
3,13	0,01000	17,22	0,05502
3,13	0,00963	17,22	0,05298
3,13	0,00937	17,22	0,05156
3,13	0,00899	17,22	0,04948
3,13	0,00889	17,22	0,04892

Tabella 5

ENTROPIA KNO₃

Entalpia kJ/mol	Entropia kJ/K mol	Entalpia kJ/mol	Entropia kJ/K mol
17,128	0,0569	34	0,1130
17,128	0,0549	34	0,1090
17,128	0,0539	34	0,1069
17,128	0,0517	34	0,1027
17,128	0,0507	34	0,1006
17,128	0,0494	34	0,0980

Tabella 6

Infatti l'entropia aumenta nel processo di rottura dei legami, mentre diminuisce a seguito dell'idratazione, perché le molecole di acqua, essendo attratte dagli ioni, non sono più libere di muoversi in soluzione.

Quindi in conclusione più sono gli ioni idratati e minore sarà il valore finale dell'entropia.

“La soluzione di un problema cambia la natura del problema”.

Arthur Bloch

5. Bibliografia e Sitografia

Solubilità dei sali:

Solubility table - Wikipedia, the free encyclopedia.html

Entalpie di solubilizzazione dei sali utilizzati:

http://sites.chem.colostate.edu/diverdi/all_courses/CRC%20reference%20data/enthalpies%20of%20solution%20of%20electrolytes.pdf

Temperature di fusione:

Potassio nitrato:

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/potassium_nitrate#section=Boiling-Point

Potassio cloruro:

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/potassium_chloride#section=Taste

Raggi ionici:

W.R.Fawcett (2005) Condensed Matter Physics, 8, 413–424

Raggi ionici idratati e non idratati di nitrato e cloruro

Banasiak, L., Schäfer, A.I. (2009) Journal of Membrane Science, 334, 101-109

Raggi ionici idratati e non idratati di potassio

Sparks, D.L. (1987): Potassium dynamics in soils. Adv. Soil Sci. 6, 1-64.

Entalpie di idratazione dei singoli ioni:

<http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/enthalpies-hydration>