

Soluzioni

Sono **miscele omogenee** costituite da due o più sostanze pure, una delle quali in genere presente in maggiore quantità.

Si possono avere soluzioni di:

- Gas in Gas
- Gas in Liquidi
- Liquidi in Liquidi
- Solidi in Liquidi
- Solidi in Solidi

Si definisce **solvente** il componente presente in **maggiore quantità**.

Il **soluto** è il componente presente in **quantità minore**.

In genere in una soluzione vi è un solo solvente, ma vi si possono trovare più di un soluto.

Le proprietà delle soluzioni sono in genere diverse dalle proprietà del solvente e del soluto analizzate separatamente.

Le soluzioni si formano in seguito alle interazioni che avvengono tra le molecole di soluto e di solvente.

- ✓ **Legami ad idrogeno**
- ✓ **Interazioni ioni-dipolo**
- ✓ **Interazioni tra gruppi carichi**
- ✓ **Forze di van der Waals**
- ✓ **Interazioni idrofobiche**

Nelle soluzioni acquose in cui il solvente è l'acqua, le interazioni più frequenti sono le interazioni ioni-dipolo ed i legami ad idrogeno.

L'acqua è il solvente universale dei sistemi biologici.

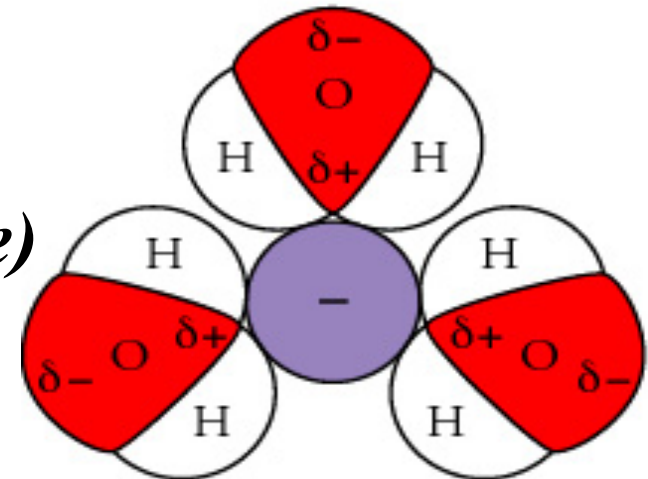
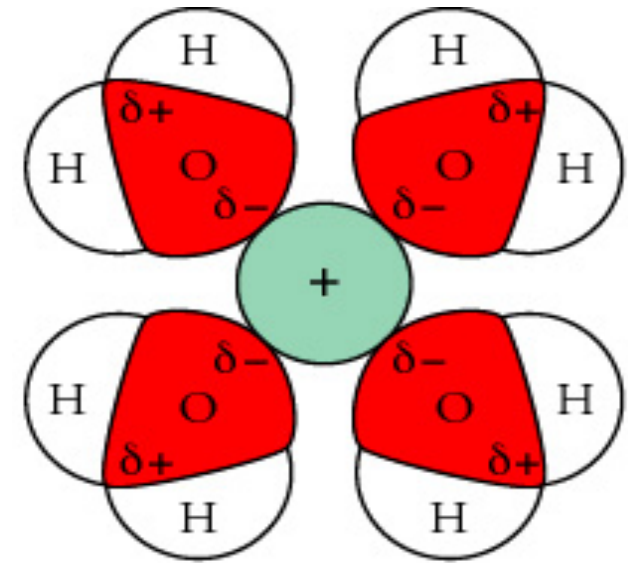
Solubilizzazione di composti molecolari in acqua

L'acqua è un composto covalente con elevata costante dielettrica.

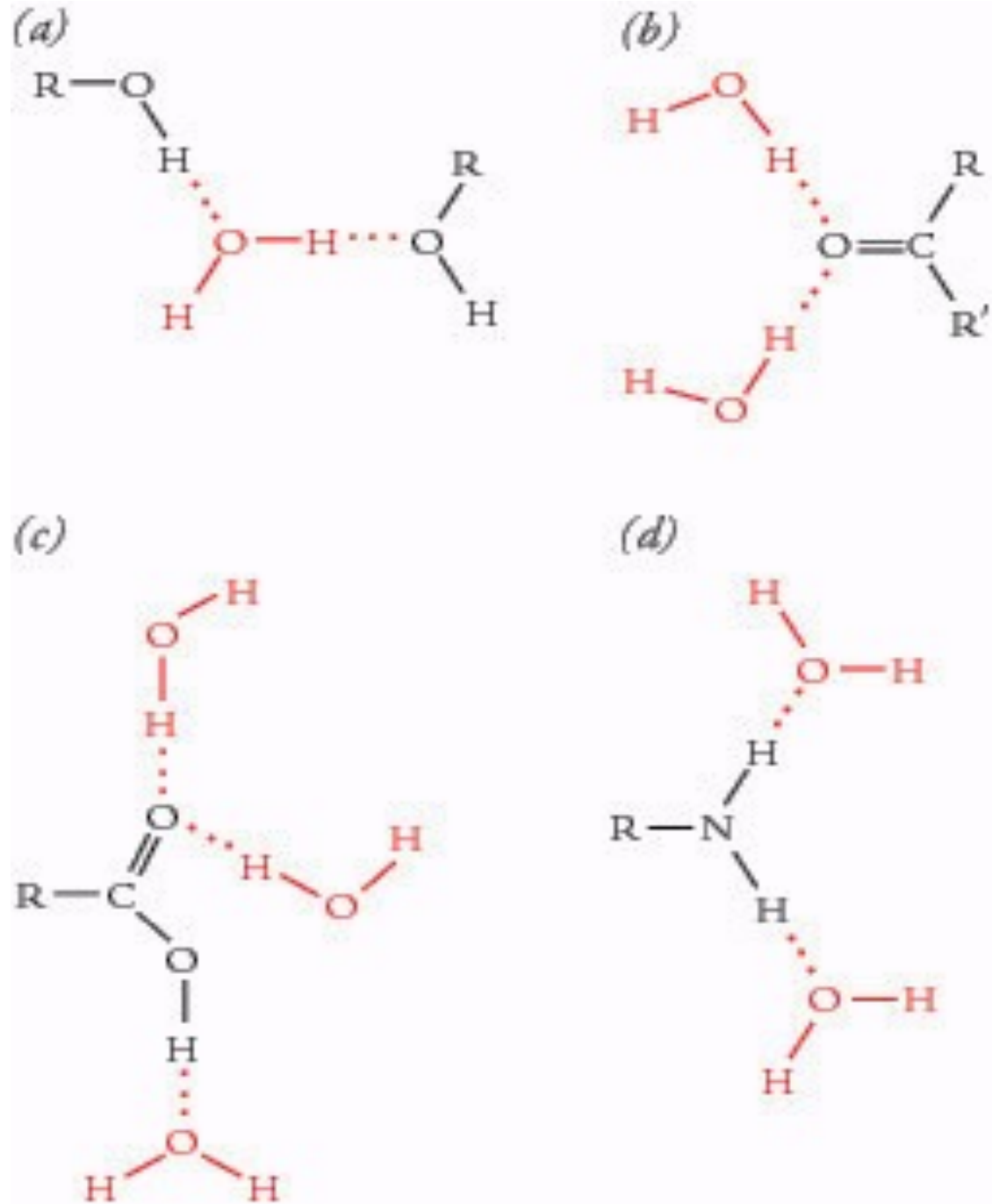
Solubilizzazione delle sostanze ioniche (ad es. NaCl) in ambiente acquoso mediante solvatazione degli ioni, una classica interazione ione-dipolo

Dissociazione elettrolitica.

Fenomeno dell'idratazione (solvatazione) degli ioni con molecole d'acqua.



**Solubilizzazione di
sostanze covalenti
mediante formazione
di legami idrogeno tra
il solvente (acqua) ed il
soluto.**



Concentrazione delle soluzioni

La concentrazione di una soluzione è il rapporto tra la quantità di soluto e la quantità di solvente in cui esso è disciolto.

La **concentrazione** di una soluzione si può esprimere come:

Per cento

$$\% = m/V \text{ oppure } V/V$$

Molarità

$$M = n_{\text{soluto}} \text{ (mol)}/V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}$$

Molalità

$$m = n_{\text{soluto}} \text{ (mol)}/m_{\text{solvente}} \text{ (kg)}$$

Frazione molare

$$X = n_{\text{soluto}} \text{ (mol)}/n_{\text{tot tutti i soluti}} \text{ (} n_A + n_B + n_x \text{)}$$

Normalità

$$N = g_{\text{soluto}}/V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}$$

Il percento (%) indica quante parti di soluto sono contenute in 100 parti di soluzione.

Occorre quindi specificare se ci si riferisce al peso o al volume. Esempi:

30% (p/v) 30 gr. soluto in 100 ml soluzione

15% (v/v) 15 ml soluto in 100 ml soluzione

25% (p/p) 25 gr. soluto in 100 gr. soluzione

Le parti di soluto sono riferite alle parti di soluzione, cioè al soluto più il solvente.

La molarità di una soluzione (M) indica quante moli di soluto sono contenute in un litro di soluzione. 7

Si calcola dividendo il numero di moli per il volume espresso in litri della soluzione.

$$M = \frac{\text{n. moli soluto}}{\text{litri soluzione}} = \text{moli/litro}$$

Es. una soluzione 0,5 M di acido solforico (H₂SO₄) (p.m.r. 98) conterrà:

0,5 moli di H₂SO₄ in un litro di soluzione

0,5 • 98 = 49 gr di H₂SO₄ in un litro di soluzione

0,5 • 6,023 • 10²³ = 3,011 • 10²³ molecole di H₂SO₄ in un litro di soluzione

La molalità di una soluzione (m) indica quante moli di soluto sono contenute in 1000 gr di solvente

Si calcola dividendo il numero di moli per la massa espressa in kg del solvente.

$$m = \frac{\text{moli soluto}}{\text{kg solvente}} = \text{moli/kg}$$

Per esempio una soluzione 0,5 m di H₂SO₄ (p.m.r. 98) conterrà:

0,5 moli di H₂SO₄ in 1000 gr di solvente

0,5 • 98 = 49 gr di H₂SO₄ in 1000 gr di solvente

0,5 • 6,023 • 10²³ = 3,011 • 10²³ molecole di H₂SO₄ in 1000 gr di solvente

La frazione molare del soluto (X_{soluto}) indica quante moli di soluto sono contenute rispetto al nr. di moli totali di soluto(i) e solvente

$$X_{\text{soluto}} = \frac{\text{moli soluto}}{\text{moli totali}}$$

$$X_{\text{solvente}} = \frac{\text{moli solvente}}{\text{moli totali}}$$

La frazione molare è un numero adimensionale ed è compreso tra 0 e 1. La somma delle frazioni molari di tutti i componenti di una soluzione è pari a 1.

La normalità di una soluzione (N) indica i grammo-equivalenti di soluto per litro di soluzione

$$N = \frac{\text{geq. soluto}}{\text{litri soluzione}} = \text{geq./litro}$$

Un grammo-equivalente di acido corrisponde alla quantità in grammi di acido che dissocia una mole di ioni H^+ .

Un grammo-equivalente di base corrisponde alla quantità in grammi di base che dissocia una mole di ioni OH^- .

Un grammo-equivalente di agente riducente corrisponde alla quantità in grammi di sostanza che cede una mole di elettroni in una reazione di ossido-riduzione.

Un grammo-equivalente di agente ossidante corrisponde alla quantità in grammi di sostanza che acquista una mole di elettroni in una reazione di ossido-riduzione.

Proprietà delle soluzioni acquose

- **Proprietà acido-base**
- **Proprietà indipendenti dalla natura del(i) soluto(i)**

Queste proprietà dipendono esclusivamente dalla concentrazione del/i soluto/i presenti in soluzione e sono dette **proprietà colligative**:

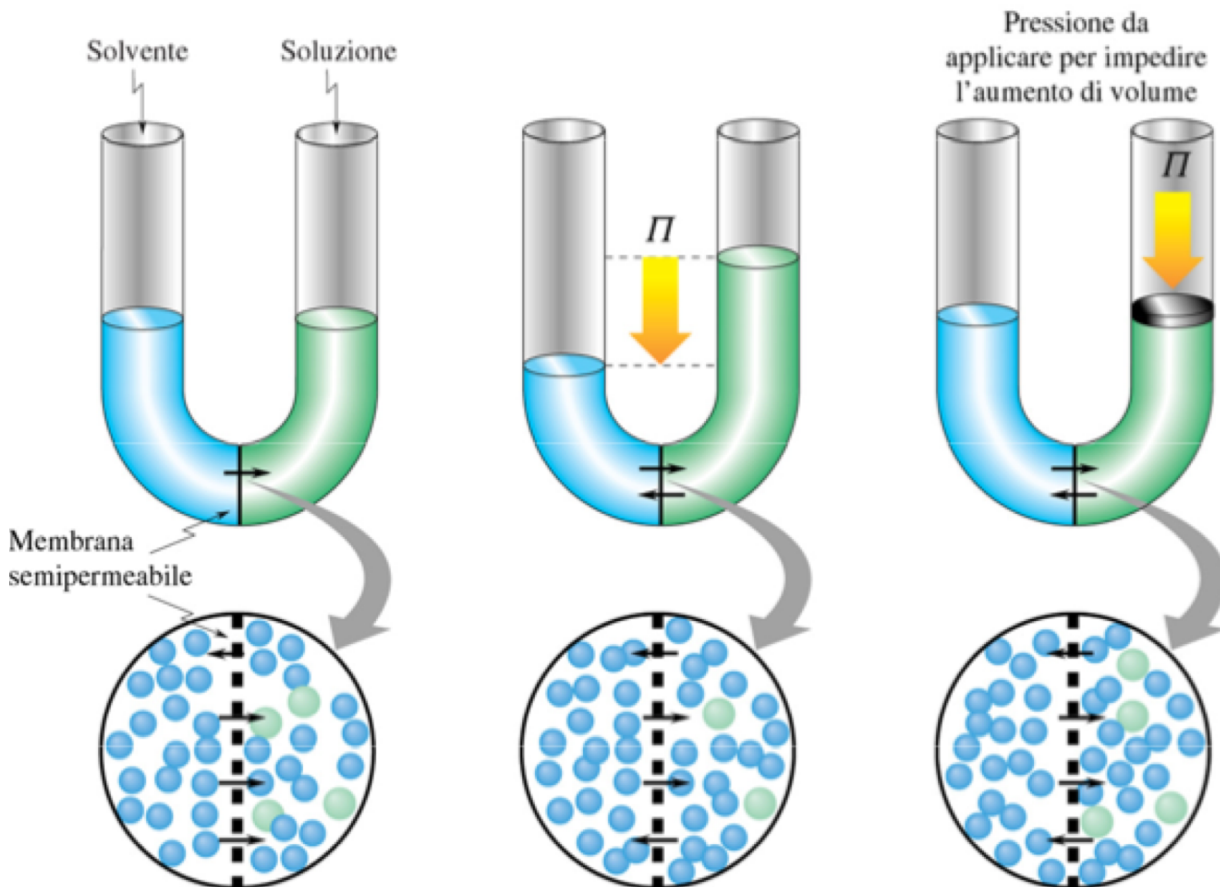
1. **abbassamento della tensione di vapore;**
2. **abbassamento crioscopico;**
3. **innalzamento ebulloscopico;**
4. **pressione osmotica.**

- **Pressione osmotica: la proprietà colligativa più importante per l'aspetto bio-medico**

Pressione osmotica

Osmosi: si osserva quando una **membrana semipermeabile** (selettivamente permeabile) mette in contatto due **soluzioni** che hanno una **differente concentrazione effettiva di particelle**.

Questa **membrana** si lascia attraversare dal **solvente** ma **non** dal **soluto**, la cui **diffusione** risulta quindi **impedita**.



Esempio (solvente puro e soluzione):

All'**equilibrio** tra i due rami si crea un **dislivello** di pressione idrostatica, che è la **pressione osmotica** della soluzione.

L'**osmosi** si verifica anche con **soluzioni** a **diversa** concentrazione.

In seguito all'**osmosi** si ha **trasferimento netto di solvente** (ed altre particelle diffusibili) **verso la soluzione più concentrata** del componente che non può diffondere

Il **dislivello di pressione idrostatica** che si osserva **all'equilibrio** tra i due rami del recipiente è la **pressione osmotica** (π) della soluzione

Pressione osmotica: pressione che bisogna esercitare sulla soluzione più concentrata per evitare il trasferimento netto di solvente (diluizione) dalla soluzione più diluita a quella più concentrata

Con l'osmosi si osserva **sempre la diluizione della soluzione più concentrata**)

Il tipo di **membrana** utilizzata diventa **fondamentale** nel fenomeno dell'**osmosi**

Fattori che regolano la pressione osmotica

La pressione osmotica dipende (proporzionalità diretta) da:

- concentrazione molare della soluzione
- temperatura assoluta

La pressione osmotica (π) di una soluzione di un soluto non elettrolitico si calcola secondo l'equazione di *van't Hoff*:

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

in cui:

C = concentrazione (M)

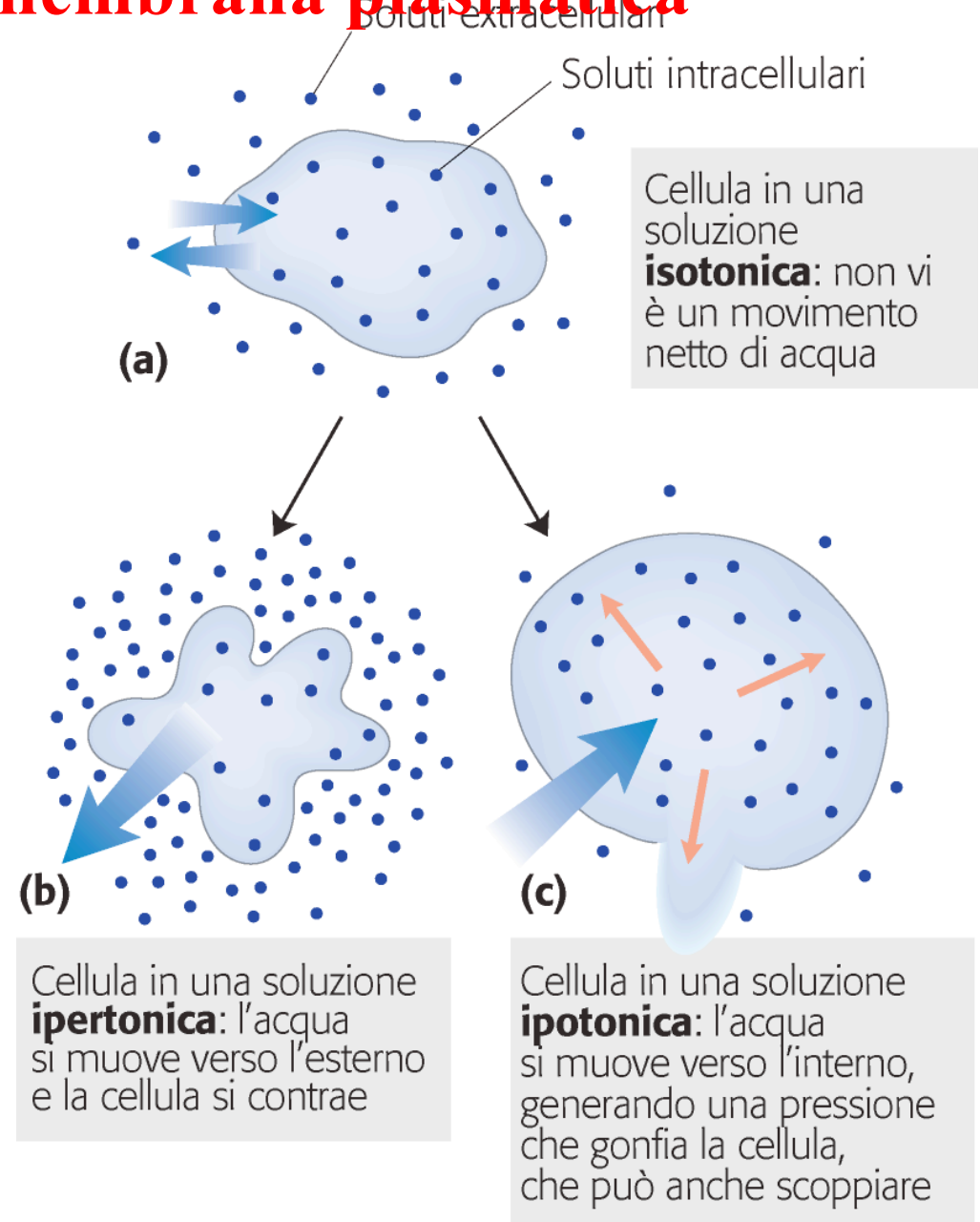
R = costante universale dei gas (0,0821 L•atm•mol⁻¹•K⁻¹)

T = temperatura assoluta (K)

Effetto dell'osmolarità extracellulare sul flusso dell'acqua attraverso la membrana plasmatica

Una soluzione si definisce (rispetto ad un'altra):

- **isotonica** se ha la stessa pressione osmotica;
- **ipotonica** se ha una pressione osmotica più bassa;
- **ipertonica** se ha una pressione osmotica più elevata



- **REAZIONI ED EQUILIBRIO
CHIMICO**

REAZIONE:

Trasformazione della materia in cui si ha la rottura di legami chimici nelle molecole di partenza (reagenti) con formazione di nuovi legami nelle molecole che si formano (prodotti).

TIPI DI REAZIONI

Le reazioni sono di due tipi: - ossido-riduzione

- altre (non di ossido-riduzione)

Neutralizzazione: reazione in cui reagiscono un acido con una base (detta anche di salificazione).

Sintesi: una reazione in cui si forma un composto partendo da elementi o composti più semplici; l'inverso è la decomposizione.

Sostituzione: reazione in cui due composti reagiscono scambiandosi gli parte della loro struttura.

Ossido-riduzione: reazioni in cui tra i reagenti c'è chi acquista elettroni (agente ossidante e che si riduce) ed un altro che perde elettroni (agente riducente e che si ossida).

Reazioni dal punto di vista energetico (1)

Reazione **esotermica**: la formazione dei prodotti è accompagnata da **sviluppo di calore**.



Il contenuto energetico (entalpia, H) dei prodotti è inferiore a quello dei reagenti.

Il calore in gioco in una reazione chimica viene definito **tonalità termica (ΔH)**.

Come per tutte le grandezze termodinamiche si ottiene sottraendo l'entalpia dei reagenti da quella dei prodotti.

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} \quad \textit{Reazioni esotermiche } \Delta H < 0$$

Reazioni dal punto di vista energetico (2)

Reazione **endotermica**: la formazione dei prodotti è accompagnata da **assorbimento di calore**.



Il contenuto energetico (entalpia, H) dei prodotti è superiore a quello dei reagenti.

La tonalità termica (ΔH) è positiva.

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Reazioni endotermiche $\Delta H > 0$

Reazioni dal punto di vista energetico (3)

20

Reazione **spontanea**: la formazione dei prodotti è prevedibile una diminuzione dell'energia libera ($\Delta G < 0$).

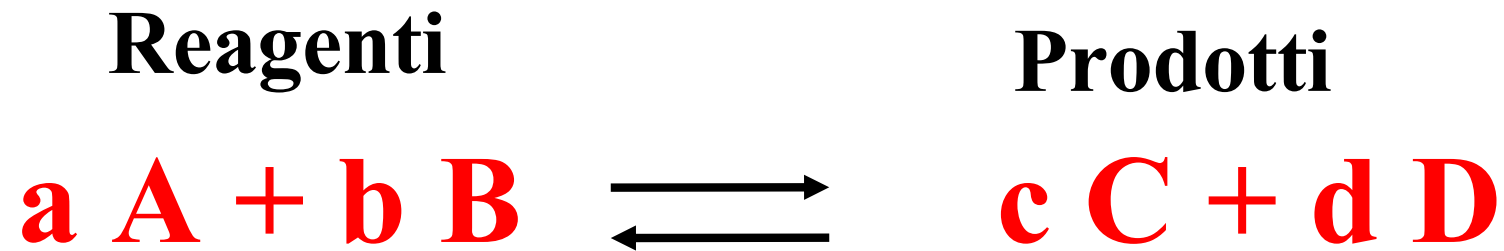
Reazione **non spontanea**: la formazione dei prodotti prevede un aumento dell'energia libera ($\Delta G > 0$).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta S = \text{variazione di entropia}$$

L'entropia è un indice del disordine del sistema

I sistemi spontaneamente evolvono verso un maggiore disordine ($\Delta S > 0$).

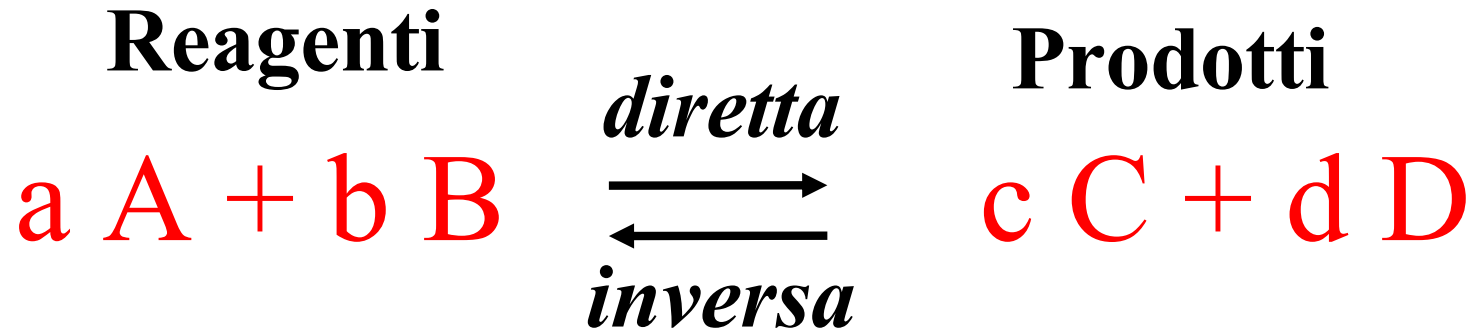
Equilibrio chimico



Legge della conservazione della massa o legge di Lavoisier:

In ogni reazione chimica, la massa totale della materia non può cambiare durante la reazione bensì si trasforma

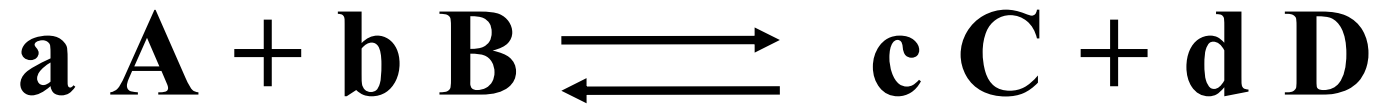
Velocità di una reazione



$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

All'equilibrio:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_e \quad \textit{Costante di equilibrio}$$



Principio di *Le Chatelier* (equilibrio mobile): dato un sistema in equilibrio, se si cambia un qualunque fattore che interviene nell'equilibrio, l'equilibrio stesso si sposta in modo da neutralizzare l'effetto del cambiamento.

In pratica, le concentrazioni all'equilibrio si modificano affinché il valore di K_{eq} resti costante.

Quindi, se aumentiamo la concentrazione dei reagenti, aumenterà quella dei prodotti e viceversa. Se invece sottraiamo prodotti, il sistema si ri-equilibrerà trasformando più reagenti per ripristinare la concentrazione di prodotti.

Acidi e basi (1)

Definizione di Arrhenius (1800)

Un acido è una sostanza che in acqua cede ioni H^+



Ci sono acidi monoprotici, diprotici o poliprotici

Una base è una sostanza capace di cedere ioni OH^-



Questa definizione non spiega però il comportamento acido o basico di alcune sostanze come l'ammoniaca (NH_3) che non ha gruppi OH^- ma forma soluzioni basiche.

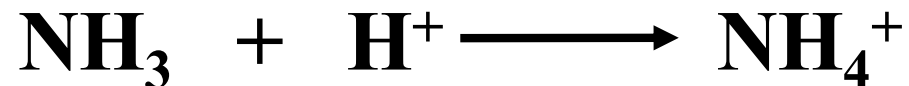
Acidi e basi (2)

Definizione di **Brönsted-Lowry** (1900)

Un acido è una specie capace di cedere ioni H^+ ad un'altra sostanza.



Una base è una sostanza capace di acquistare ioni H^+ da un acido.



Questa definizione è più generica e prevede che il comportamento acido di una sostanza può verificarsi solo in presenza di un'altra sostanza con comportamento opposto (base).

Acidi e basi: Teoria di *Lewis* (3)

Alcune reazioni hanno proprietà acido-base pur non avendo idrogeni.

Nella **teoria di Lewis** le reazioni acido-base hanno come protagonista la messa in condivisione di una coppia di elettroni solitari.

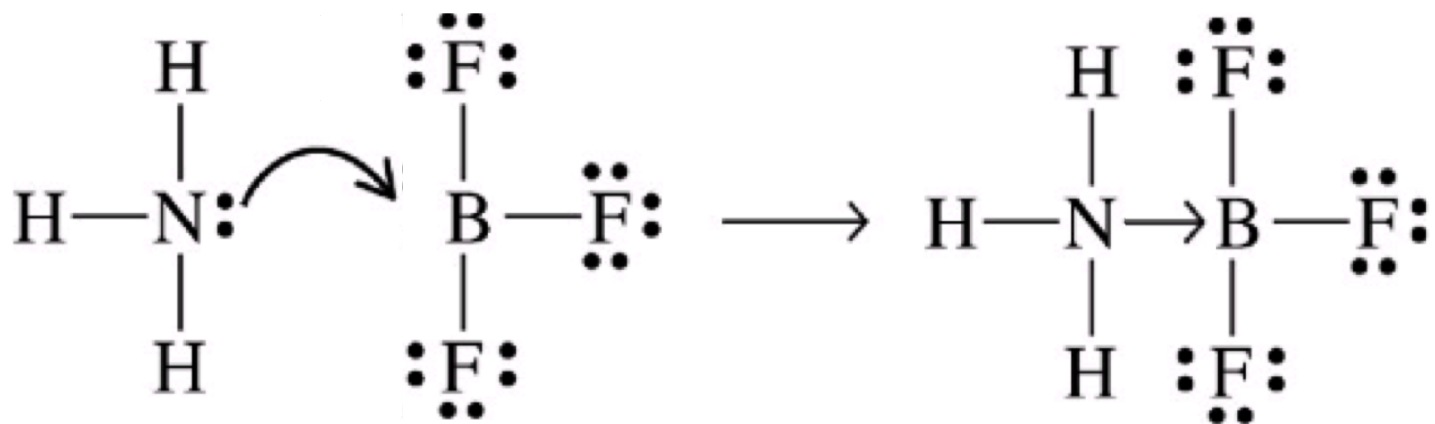
Un **acido** di Lewis è una specie capace di **accettare** una coppia di elettroni di non legame.

Una **base** di Lewis è una sostanza capace di **donare** una **coppia di elettroni di non legame ad un'altra specie chimica**, per formare un legame (dativo).

Tipici **acidi di Lewis** sono ioni metallici con almeno un **orbitale vuoto** a bassa energia (Ag^+ , Al^{3+} , ecc) o **specie molecolari con carenze elettroniche** (BF_3).

Tipici **basi** di Lewis sono sostanze che presentano atomi che hanno **coppie di elettroni disponibili** (NH_3 , H_2O , O_2^- ecc).

Non è necessario il trasferimento protonico per spiegare il comportamento acido-base: esempio NH_3BF_3 .

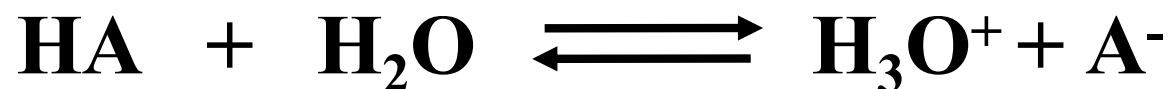


Quanto è forte un acido o una base ?

Ci sono acidi forti (HCl), in cui la maggior parte delle molecole è ionizzata, ed acidi deboli (CH₃COOH) in cui in cui la maggior parte delle molecole NON è ionizzata.

Basi forti (NaOH) e basi deboli (NH₃)

Un acido generico in soluzione acquosa si dissocia:



La forza di un acido si ricava dal valore della costante di equilibrio. Negli acidi forti, l'equilibrio è spostato verso destra.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Poiché la concentrazione M dell'acqua è considerata costante, la si omette dall'espressione della costante di ionizzazione acida (K_a)

La costante di dissociazione (K_a)

Le costanti d'equilibrio per le reazioni di ionizzazione sono chiamate **costanti di ionizzazione o costanti di dissociazione acide (K_a)**

La forza di un acido può essere valutata dalla conoscenza della sua costante di dissociazione



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Per valori di K_a superiori a $1,0 \cdot 10^{-3}$ l'acido è forte.

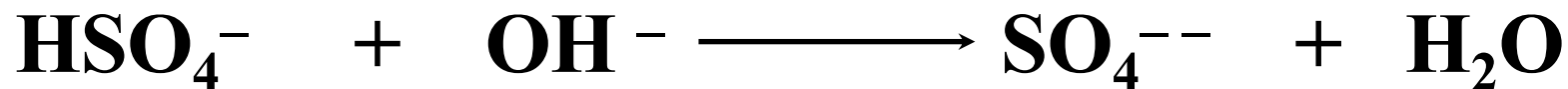
Se un acido è debole la sua base coniugata è forte.

Forza di un acido e pH

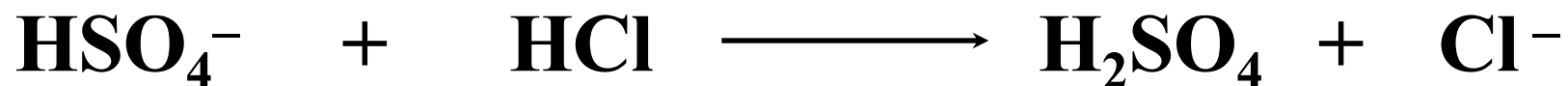
- **Acidi forti** $K_a > 10^3$
in acqua sono totalmente ionizzati ($A^- + H_3O^+$)
- **Acidi deboli** $K_a < 10^{-3}$
in soluzione acquosa prevale la forma indissociata (AH)
- **Acidi medio-deboli** K_a tra 10^3 e 10^{-3}
le loro soluzioni acquose contengono sia la specie indissociata che non ($AH, A^- + H_3O^+$)

Sostanze anfotere

Lo ione idrogenosolfato HSO_4^- può comportarsi da acido e cedere un protone, in presenza di una base che lo accetta, formando l'anione solfato



HSO_4^- può comportarsi però anche da base ed acquistare un protone, in presenza di un acido che lo fornisce



Queste sostanze vengono definite anfotere.

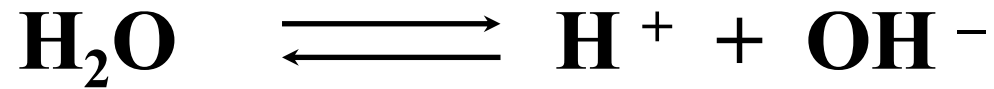
Ionizzazione dell'acqua (1)

Le molecole d'acqua hanno una piccola tendenza a ionizzarsi **reversibilmente**, per formare uno ione idrogeno (protone, H^+) ed uno ione ossidrile (OH^-), secondo l'equilibrio :



E' possibile esprimere quantitativamente la ionizzazione dell'acqua ?

Ionizzazione dell'acqua (2)



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

Si può calcolare che nell'acqua pura è dissociata una molecola ogni circa 500 milioni di molecole.

La concentrazione di acqua all'equilibrio può essere considerata quella totale, per cui l'equazione può essere scritta come segue:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[55,5 \text{ M}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

**A 25 °C, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$
Concentrazione dell'acqua
nell'acqua pura**

$$K_{\text{eq}} \cdot 55,5 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} = K_{\text{w}}$$

$K_{\text{w}} =$ Prodotto ionico dell'acqua

In una qualsiasi soluzione acquosa il prodotto tra la concentrazione degli ioni H^+ per la concentrazione degli ioni OH^- è costante. **A 25°C tale prodotto vale $1,0 \cdot 10^{-14}$.**

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$$

In queste condizioni ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) la soluzione viene definita neutra indipendentemente dalla temperatura. **A 25°C queste concentrazioni sono pari a $1 \cdot 10^{-7}$ M.**

pH (1)

La concentrazione totale di ioni H^+ generati da qualsiasi fonte è misurabile sperimentalmente ed è espressa dal valore del pH (potenziale idrogeno)

Si definisce pH il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni H^+ .

$$\text{pH} = -\log_{10} [H^+]$$

pH (2)

Se invece $[H^+] > [OH^-]$ la soluzione viene definita **acida**. A 25°C una soluzione acida presenta una concentrazione di ioni H^+ maggiore di $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Viceversa se $[OH^-] > [H^+]$ la soluzione viene definita **basica**. A 25°C una soluzione basica presenta una concentrazione di ioni $[OH^-]$ maggiore di $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Una soluzione acquosa con:

pH < 7,0 è acida

pH > 7,0 è basica

pH = 7,0 è neutra.

Meccanismi di tamponamento delle variazioni di pH nei sistemi biologici

Metabolismo cellulare  Trasformazioni chimiche

- **Alcune molecole che agiscono da acidi ed altre molecole da basi**

Si verificheranno variazioni nel valore del pH nella cellula ?

Il pH influenza la struttura e l'attività delle macromolecole biologiche, ad es. gli enzimi

Soluzioni tampone

Soluzioni capaci di mantenere invariato il valore di pH in seguito all'aggiunta di moderate quantità di acidi o basi forti.

Sono costituite da:

- **Un acido debole in presenza della sua base coniugata.**
- **Una base debole in presenza del suo acido coniugato.**

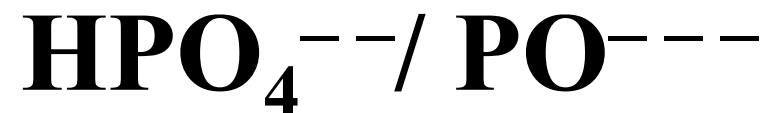
Acido carbonico/idrogenocarbonato :



- **L'elettrolita debole può anche essere uno ione.**

Diidrogenofosfato/idrogenofosfato

idrogenofosfato/fosfato



Sistemi tampone fisiologici

- **Acido carbonico/idrogenocarbonato**



- **diidrogenofosfato/idrogenofosfato**



- **Proteina/proteinato**

Emoglobina/emoglobinato ($\text{p}k_a = 5,4 - 9,4$)

Il sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ è un sistema aperto in quanto la concentrazione di H_2CO_3 viene regolata a livello polmonare con la respirazione

