

# 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.***

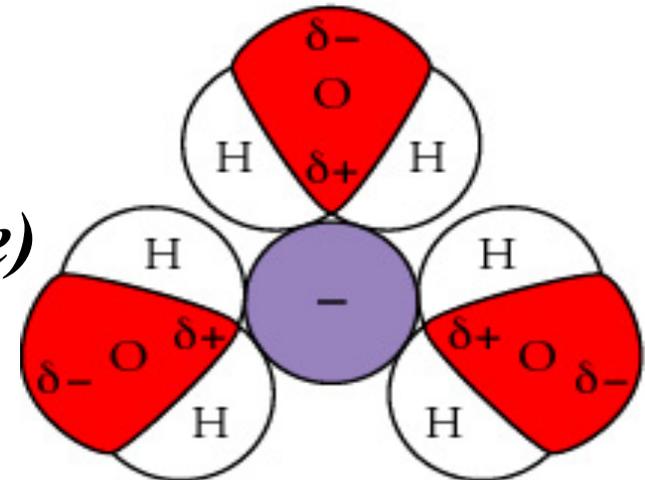
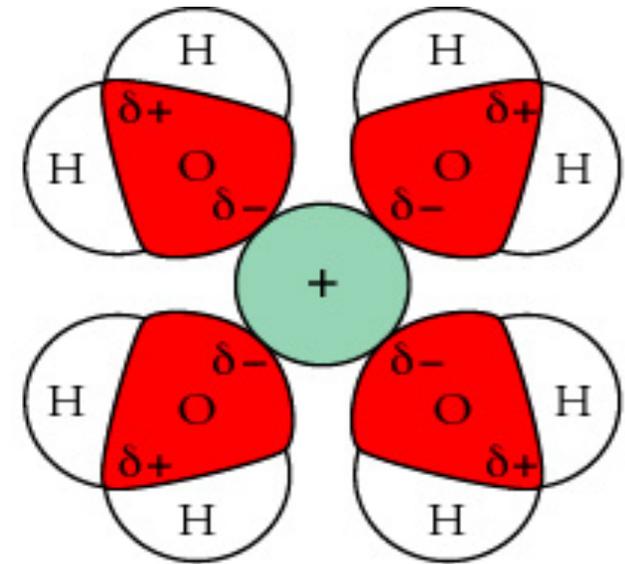
## Solubilizzazione di composti molecolari in acqua

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

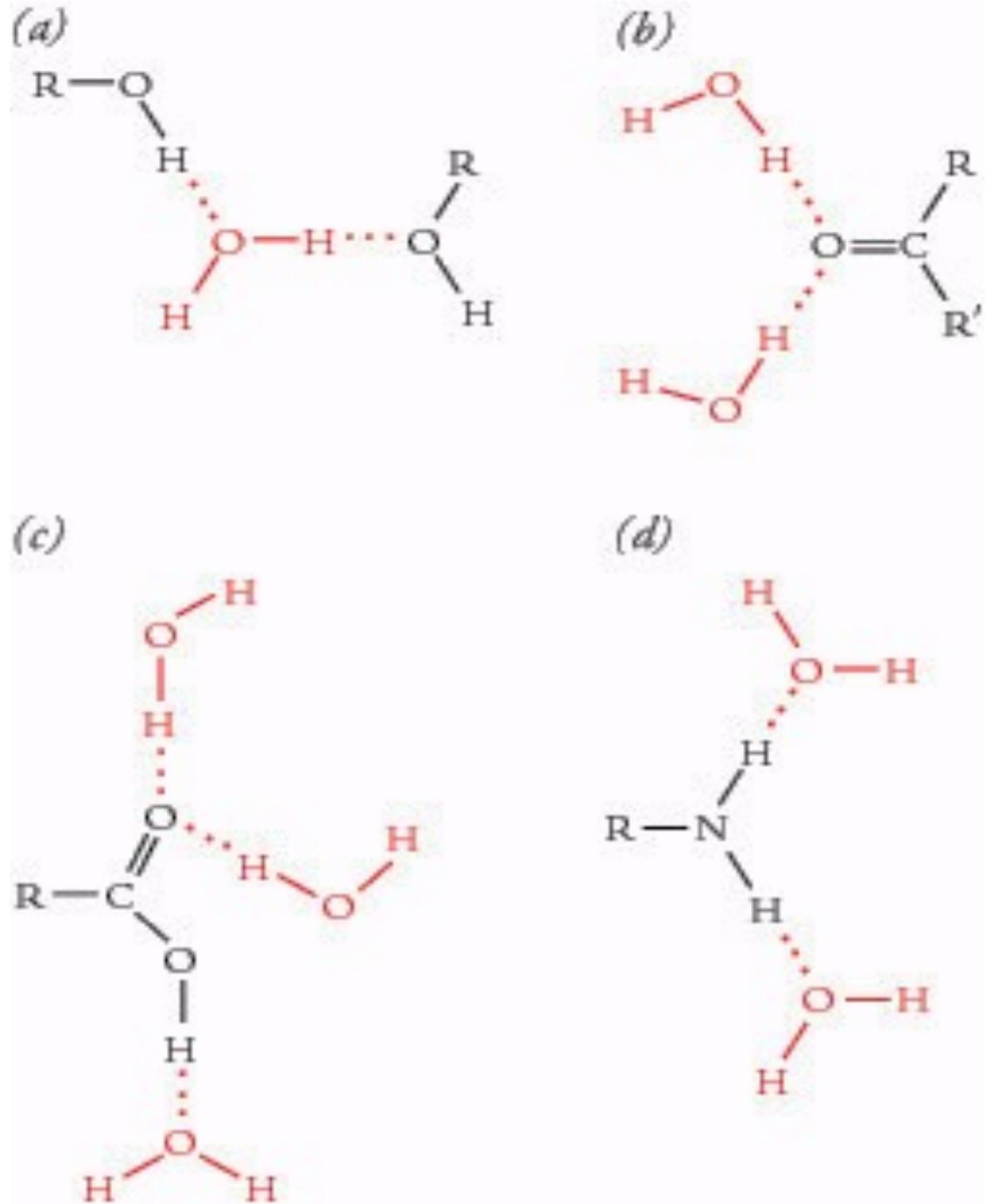
Solubilizzazione delle sostanze ioniche (ad es. NaCl) in ambiente acquoso mediante solvatazione degli ioni, una classica interazione ione-dipolo

*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**                       $\% = m/V$  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 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (p.m.r. 98) conterrà:**

**0,5 moli di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in un litro di soluzione**

**0,5 • 98 = 49 gr di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in un litro di soluzione**

**0,5 • 6,023 • 10<sup>23</sup> = 3,011 • 10<sup>23</sup> molecole di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in un litro di soluzione**

# 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**:

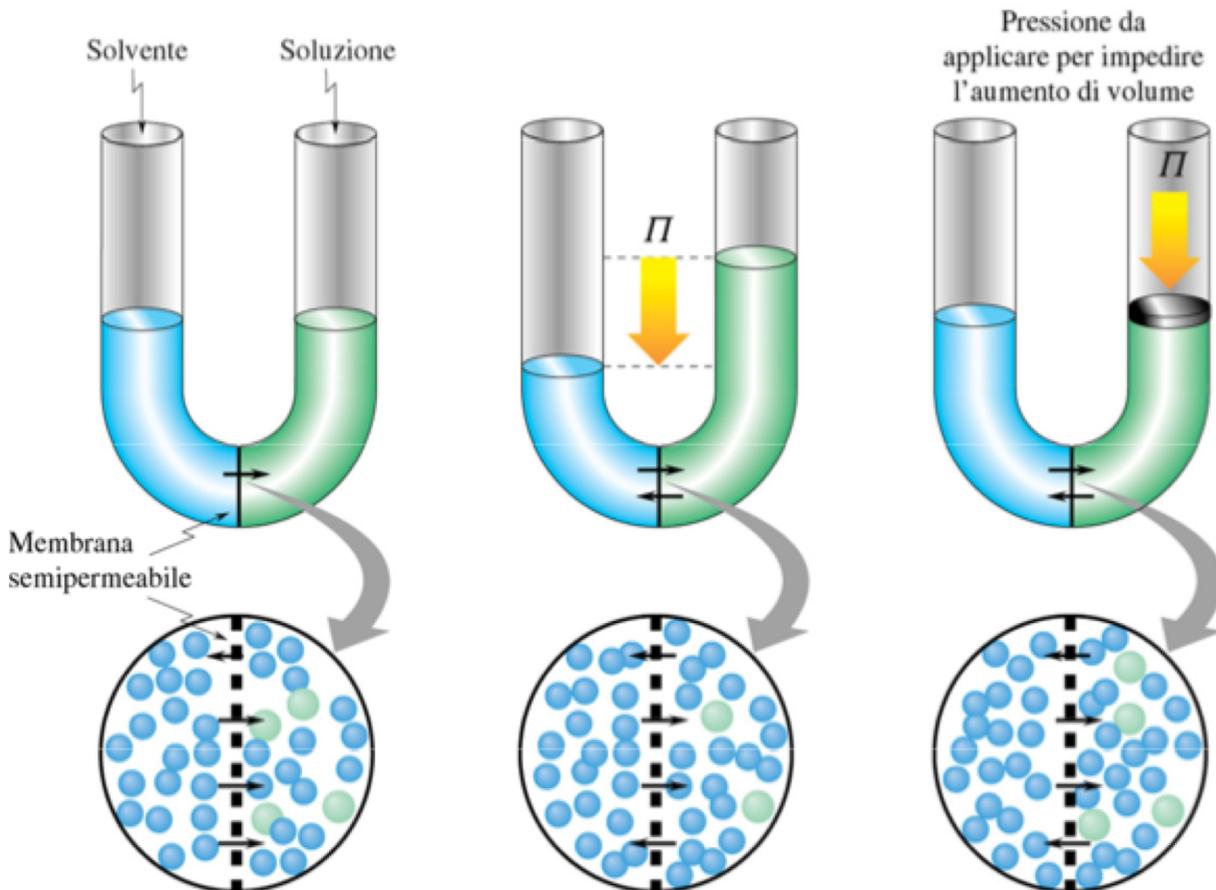
1. **abbassamento della tensione di vapore;**
2. **abbassamento crioscopico;**
3. **innalzamento ebullioscopico;**
4. **pressione osmotica.**

- **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** ( $\pi$ ) 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 ( $\pi$ ) 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<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>)

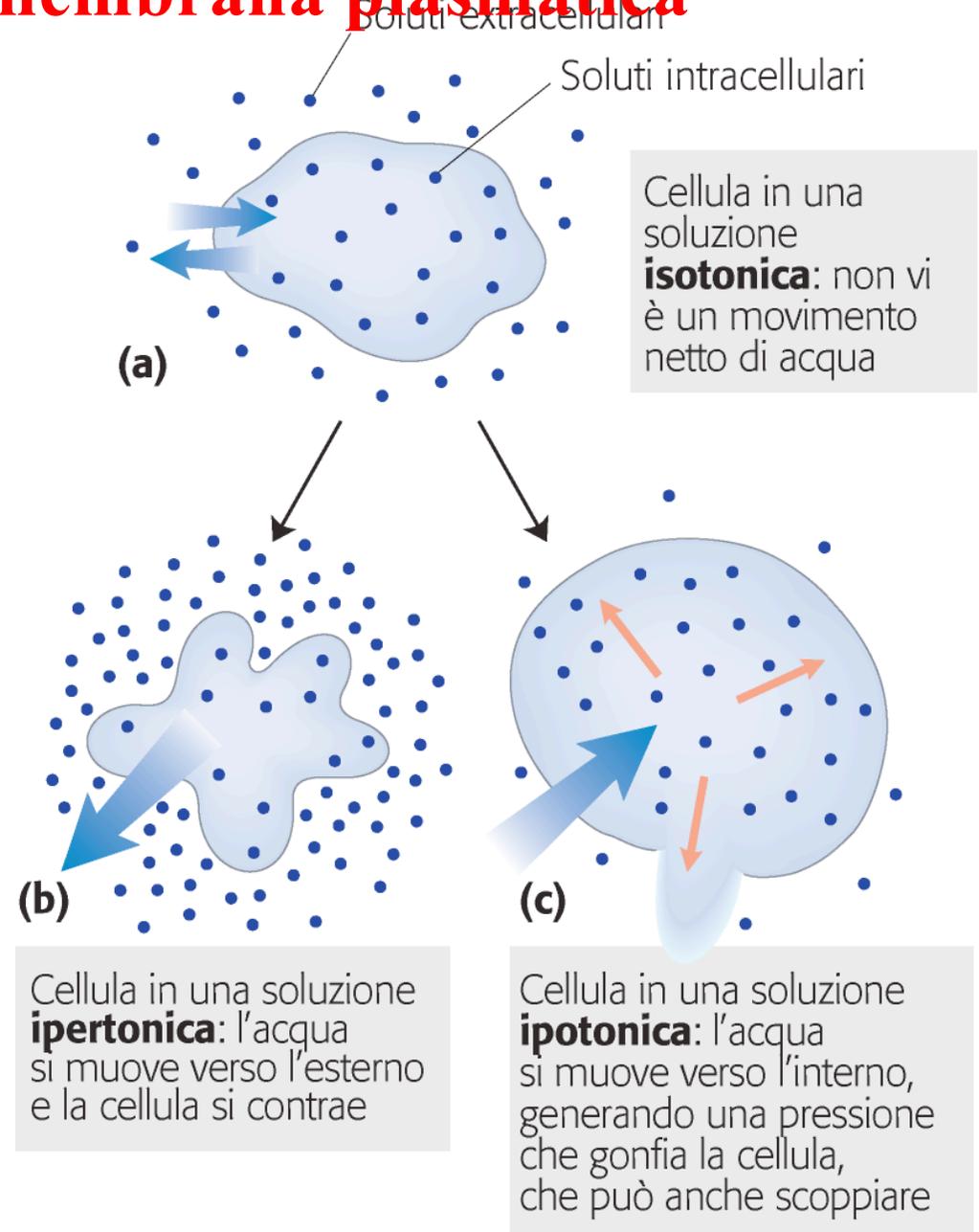
**T** = temperatura assoluta (K)

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

12

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



# Le reazioni chimiche

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



*La reazione avviene spontaneamente ?*

*Può avvenire anche in direzione opposta ?*

# Tipi di reazione

**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 esotermiche

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 ( $\Delta H$ )**.

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

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

# Reazioni endotermiche

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 ( $\Delta H$ ) è positiva.

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

*Reazioni endotermiche  $\Delta H > 0$*

# Energia libera

Essendo i sistemi biologici essenzialmente isotermici, essi utilizzano solo energia chimica per compiere i processi vitali.

I sistemi biologici seguono le leggi generali della termodinamica.

La spontaneità di un fenomeno tiene conto di due parametri, la variazione totale del contenuto termico (**entalpia,  $\Delta H$** ) e la variazione dello stato totale di disordine (**entropia,  $\Delta S$** ). Questi parametri concorrono alla definizione di variazione di **energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ )**, che esprime la quantità di Energia in grado di produrre lavoro a T e P costanti.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta S$  = variazione di entropia

I sistemi spontaneamente evolvono verso un maggiore disordine

$$(\Delta S > 0).$$

# Reazioni esoergoniche ed endoergoniche

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

*I processi spontanei che avvengono con una diminuzione di energia libera ( $\Delta G < 0$ ) sono definiti esoergonici.*

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

*Nei processi NON spontanei, l'energia libera tende ad aumentare ( $\Delta G > 0$ ) ed essi vengono definiti endoergonici.*

# 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.*

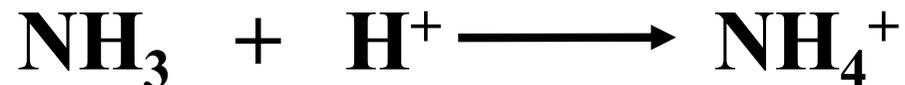
# Acidi e basi (2)

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

Un acido è una specie capace di cedere ioni  $\text{H}^+$  ad un'altra sostanza.



Una base è una sostanza capace di acquistare ioni  $\text{H}^+$  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.

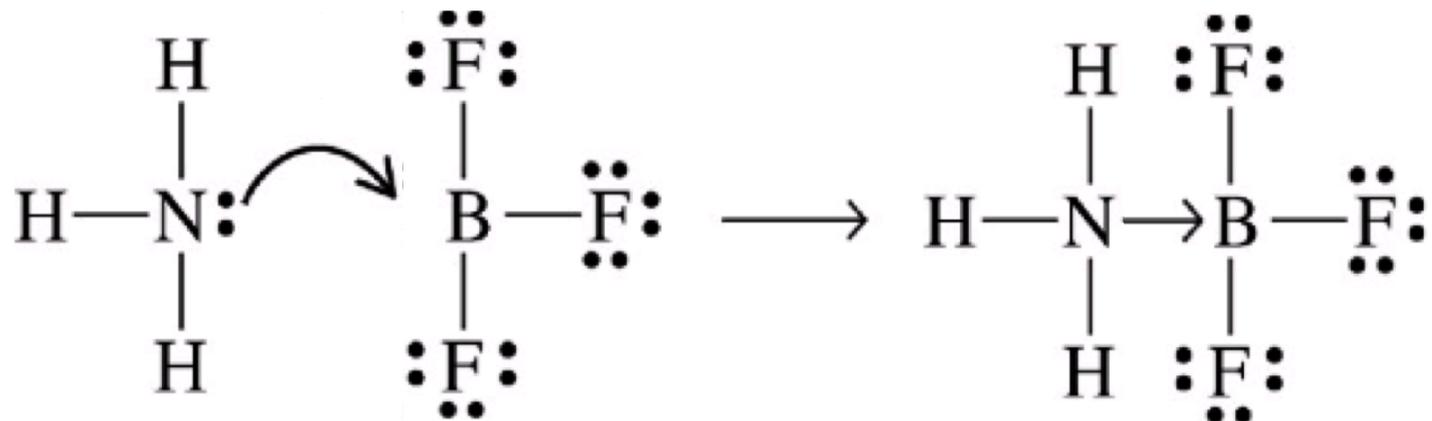
Un **acido** di Lewis è una specie capace di **accettare** una coppia di elettroni di non legame.

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 ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ecc) o **specie molecolari con carenze elettroniche** ( $\text{BF}_3$ , trifluoruro di boro).

Tipici **basi di Lewis** sono sostanze che presentano atomi che hanno **coppie di elettroni disponibili** ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2^-$  ecc).

Non è necessario il trasferimento protonico per spiegare il comportamento acido-base: esempio  $\text{NH}_3\text{BF}_3$ , trifluoroammmina di boro.

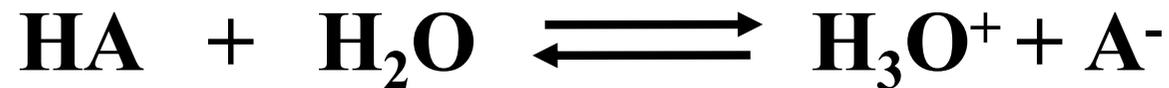


## Quanto è forte un acido o una base ?

Ci sono acidi forti (HCl), in cui la maggior parte delle molecole è ionizzata, ed acidi deboli (CH<sub>3</sub>COOH) in cui in cui la maggior parte delle molecole NON è ionizzata.

Basi forti (NaOH) e basi deboli (NH<sub>3</sub>)

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<sub>a</sub>)

# 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  $\text{HSO}_4^-$  può comportarsi da acido e cedere un protone, in presenza di una base che lo accetta, formando l'anione solfato



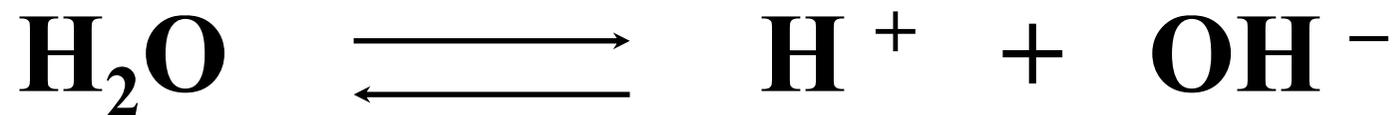
$\text{HSO}_4^-$  può comportarsi però anche da base ed acquistare un protone, in presenza di un acido che lo fornisce



**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,  $\text{H}^+$ ) ed uno ione ossidrile ( $\text{OH}^-$ ), 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  $\text{H}^+$  per la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  è costante. **A  $25^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  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  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  la soluzione viene definita **acida**. A  $25^\circ\text{C}$  una soluzione acida presenta una concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  maggiore di  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .

Viceversa se  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  la soluzione viene definita **basica**. A  $25^\circ\text{C}$  una soluzione basica presenta una concentrazione di ioni  $[\text{OH}^-]$  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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  viene regolata a livello polmonare con la respirazione**

