

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. Viene invece chiamato soluto 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

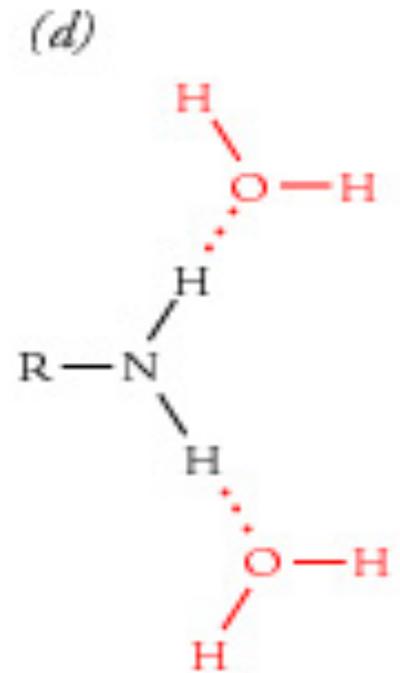
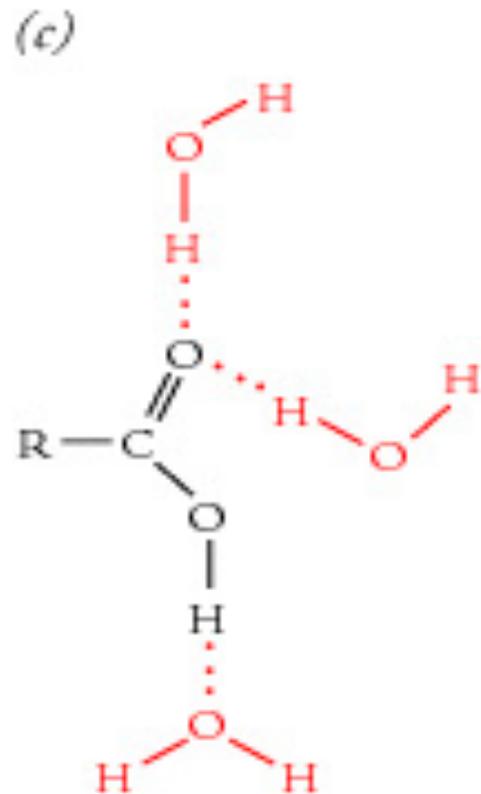
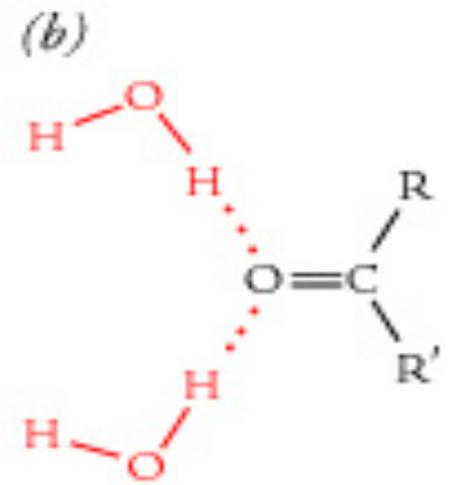
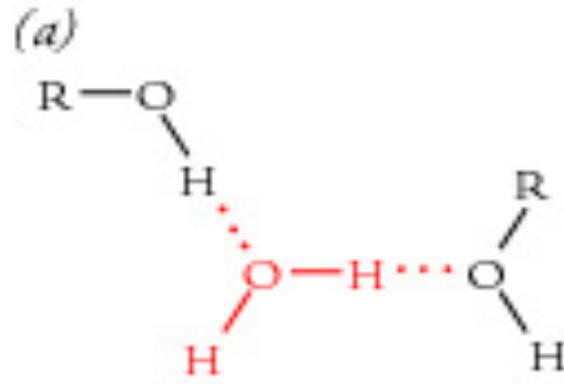
✍ Forze di Van der Waals

✍ Interazioni idrofobiche

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

L'acqua è il solvente universale dei sistemi biologici.

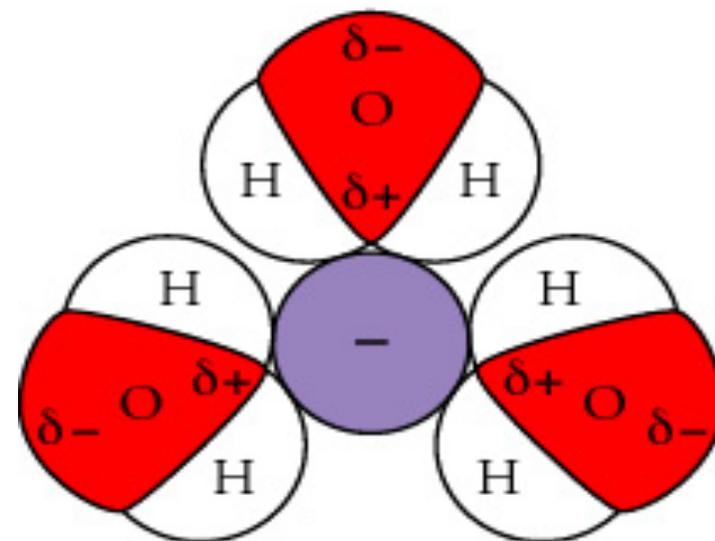
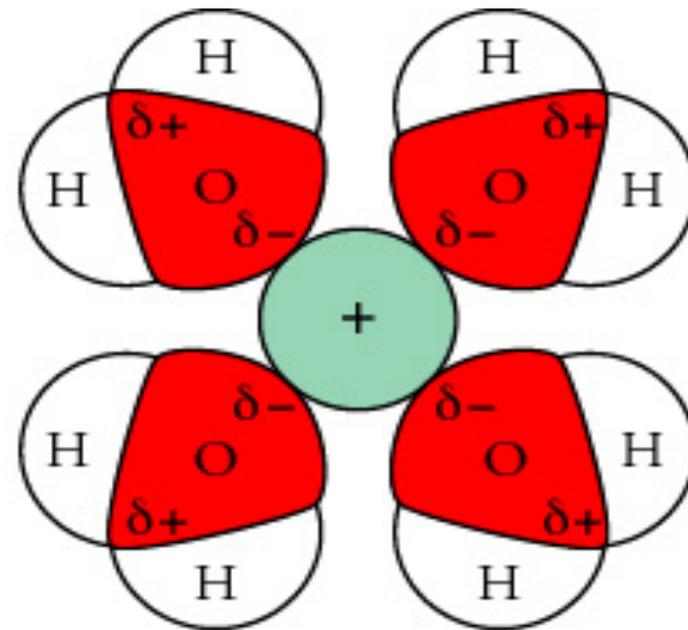
Solubilizzazione di sostanze covalenti mediante formazione di legami idrogeno tra il solvente (acqua) ed il soluto.



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

Solubilizzazione delle sostanze ioniche in ambiente acquoso mediante solvatazione degli ioni, una classica interazione ione-dipolo

*Dissociazione elettrolitica.*



Una mole di sostanza corrisponde a quella quantità di sostanza espressa in grammi che contiene  $6,023 \cdot 10^{23}$  particelle (atomi o molecole).

Tale quantità corrisponde al peso molecolare relativo della sostanza considerata.

Esempio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.m.r. 98)

1 mole pesa 98 grammi e conterrà  $6,023 \cdot 10^{23}$  molecole di  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Il numero di moli di sostanza si può così calcolare

$$\text{nr. moli} = \frac{\text{gr. sostanza}}{\text{P.M.}}$$

P.M. = peso di una mole  
(corrisponde al peso molecolare relativo)

# CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

La concentrazione di una soluzione esprime in maniera quantitativa la sua composizione.

La concentrazione di una soluzione si può esprimere come:

Percento                      %

Frazione molare              X

Molarità                      M

Molalità                      m

Normalità                    N

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.

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

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

Per esempio una soluzione 0,5 M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.m.r. 98) conterrà:

0,5 moli di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in un litro di soluzione

$0,5 \cdot 98 = 49$  gr di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in un litro di soluzione

$0,5 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 3,011 \cdot 10^{23}$  molecole di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 il peso espresso in kg del solvente.

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

Per esempio una soluzione 0,5 m di 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 1000 gr di solvente

0,5 • 98 = 49 gr di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1000 gr di solvente

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 1000 gr di solvente

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<sup>+</sup>.

Un grammo-equivalente di base corrisponde alla quantità in grammi di base che dissocia una mole di ioni OH<sup>-</sup>.

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.

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.

Scambio: reazione in cui i due composti reagiscono scambiandosi gli ioni costituenti.

Ossido-riduzione: reazioni in cui tra i reagenti c'è chi acquista elettroni (agente ossidante, che si riduce e per il quale diminuisce N.O.) e un altro che perde elettroni (agente riducente, che si ossida e per il quale aumenta N.O.).



# Reazioni dal punto di vista energetico (1)

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



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



Il calore in gioco in una reazione chimica viene definito tonalità termica ( $\Delta H$ )

*Reazioni esotermiche  $\Delta H < 0$       R. endotermiche  $\Delta H > 0$*

## Reazioni dal punto di vista energetico (2)

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

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

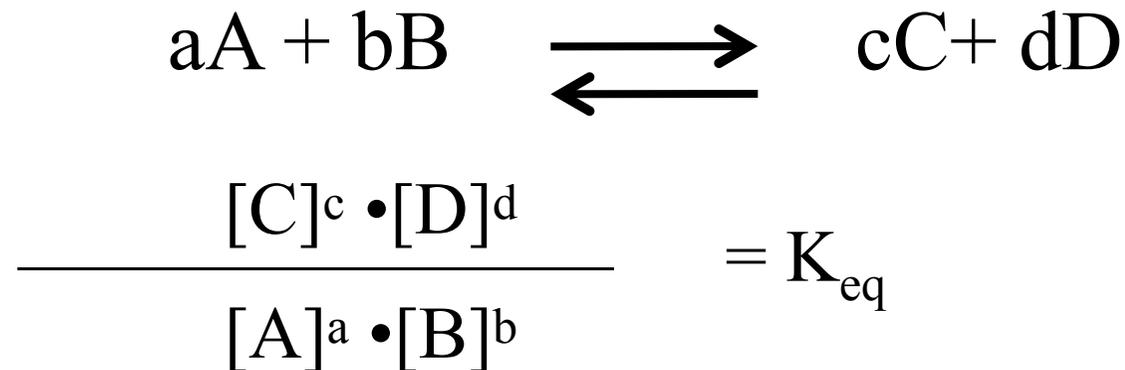
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta S = \text{variazione di entropia}$$

L'entropia è un indice del disordine del sistema

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

## LEGGE DI AZIONE DI MASSA (reazioni reversibili)

A temperatura costante, in un sistema chimico all'equilibrio, esiste un rapporto costante fra il prodotto delle concentrazioni delle specie formatesi nel corso della reazione (prodotti) e quello delle concentrazioni delle specie reagenti. In tale rapporto le concentrazioni dei componenti del sistema risultano elevate ad un esponente che, per ciascuno di essi, é uguale al corrispondente coefficiente dell'equazione di reazione.



$K_{eq}$ , definita costante di equilibrio,  
dipende solo dalla temperatura



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

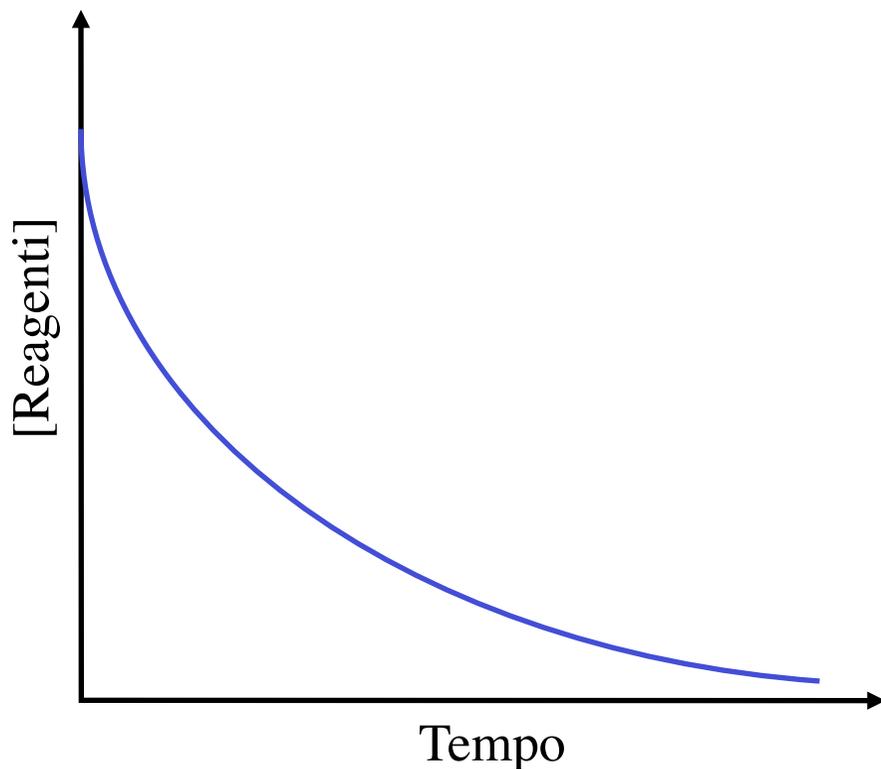
In pratica, le concentrazioni all'equilibrio si modificano affinché il valore di  $K_{eq}$  resti costante.

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

# Cinetica chimica

Lo studio della **velocità di reazione** e della sua dipendenza da vari fattori costituisce l'oggetto della **cinetica chimica**

La **velocità** di una **reazione** dipende dalla **disponibilità dei reagenti** ed è definita come la **variazione della concentrazione** di una sostanza **nell'unità di tempo**



La **concentrazione dei reagenti diminuisce** col progredire della reazione e corrispondentemente anche la **velocità di reazione**

Per tale motivo è utile considerare **intervalli di tempo infinitesimali** e definire quindi la **velocità di reazione istantanea**

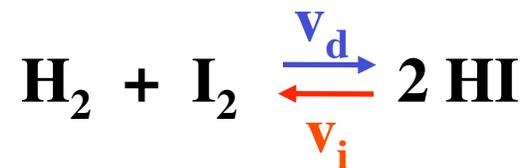
# Fattori da cui dipende la velocità di reazione<sup>18</sup>

La **velocità di reazione** dipende dai seguenti fattori:

- **natura** dei reagenti e prodotti
- **concentrazione** dei reagenti e prodotti
- **temperatura**
- **catalizzatori**

## Effetto della concentrazione

In una reazione chimica viene individuata sia la **velocità** della reazione **diretta** ( $v_d$ ) che la **velocità** della reazione **inversa** ( $v_i$ )



Se la reazione procede come indicato (*senza stadi intermedi*), le **velocità possono essere così determinate**:

$$v_d = k_d \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad (k_d = \text{costante cinetica reazione diretta})$$

$$v_i = k_i \cdot [\text{HI}]^2 \quad (k_i = \text{costante cinetica reazione inversa})$$

## Effetto della temperatura

Gli **urti** tra le molecole di reagenti sono **proporzionali** alla **velocità media** ( $v$ ) delle molecole, che a sua volta dipende dalla **temperatura** secondo la **legge** che correla **energia cinetica media** e **temperatura assoluta** ( $T$ ):

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{3}{2} K_B \cdot T$$

*Energia cinetica media*      *Costante di Boltzmann*

Quindi **se tutti gli urti** tra le molecole di reagenti **fossero efficaci**, la **velocità di reazione** dovrebbe aumentare con la **radice quadrata della temperatura**

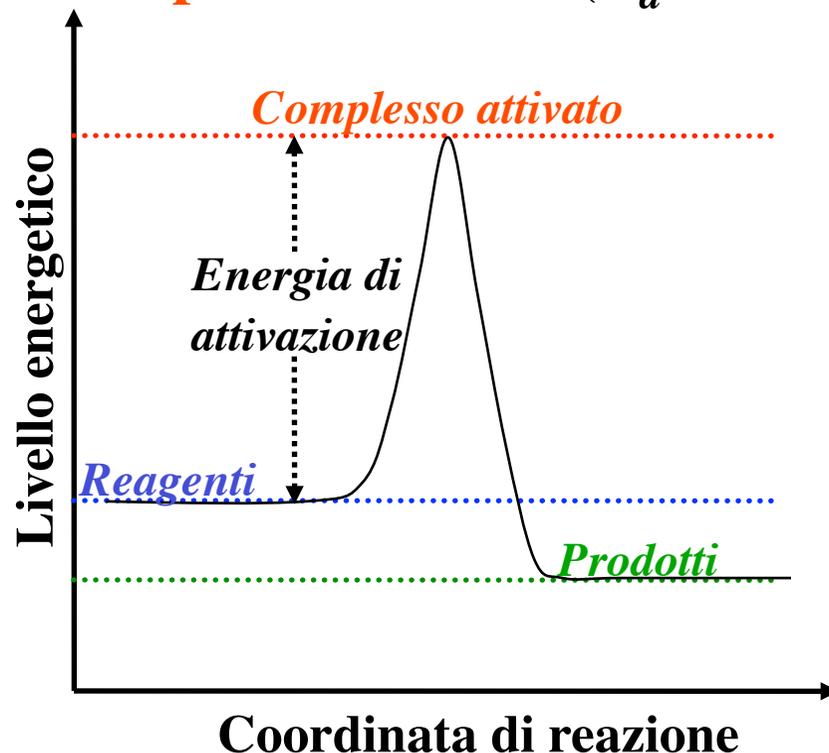
Invece sperimentalmente la **velocità** di reazione aumenta in maniera **esponenziale** con la **temperatura**

Pertanto **non tutti gli urti sono efficaci** perché non tutte le molecole possiedono una **sufficiente energia** per trasformarsi in prodotti

# Energia di attivazione

Nelle reazioni chimiche i **reagenti**, per potersi trasformare in **prodotti**, devono attivarsi raggiungendo il **livello energetico del complesso attivato**

**Energia di attivazione ( $E_a$ ):** energia che i **reagenti** devono acquisire per poter raggiungere il **livello energetico del complesso attivato** ( $E_a > 0$  sempre)



Nel **complesso attivato** i legami dei **reagenti** sono **indeboliti**, mentre quelli dei **prodotti** sono **in via di formazione**

Dal **complesso attivato** si può:

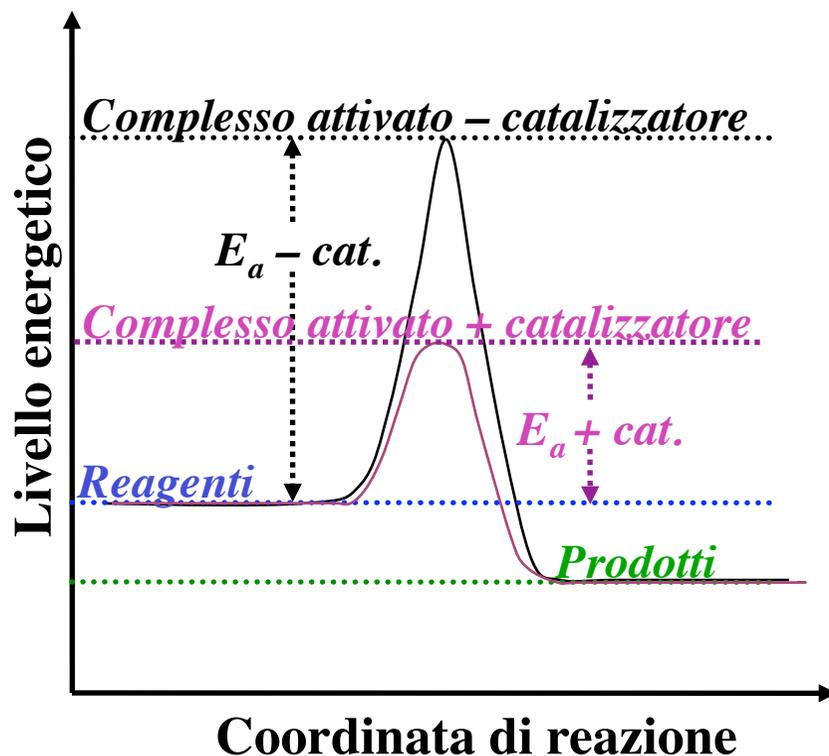
- sia **ottenere i prodotti**
- sia **ritornare ai reagenti**

# Effetto del catalizzatore

Il **catalizzatore** è una sostanza non presente nell'equazione di reazione, ma che **facilita il decorso della reazione senza alterarne il bilancio energetico e l'equilibrio**

In particolare il **catalizzatore**:

- **abbassa** il livello energetico del **complesso attivato** (riduce il valore di  $E_a$ )



- **non altera** il livello energetico di **reagenti** e **prodotti**, partecipando alla reazione **senza alterarne l'equilibrio**; dopo l'evento catalitico viene **ripristinato**
- **aumenta la velocità** di reazione perché riduce  $E_a$
- **catalizza** sia la reazione diretta che inversa

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

Le proprietà indipendenti dalla natura del(i) soluto(i) dipendono esclusivamente dalla concentrazione delle particelle presenti in soluzione.

- Pressione osmotica: dovuta al fenomeno dell'osmosi.

L'osmosi è un fenomeno che si verifica quando due soluzioni a diversa concentrazione sono separate da una membrana semipermeabile che permette il passaggio del solo solvente. In queste condizioni si avrà passaggio di solvente dalla soluzione a più bassa concentrazione di soluto verso quella a più alta concentrazione. La pressione osmotica di una soluzione è proporzionale alla concentrazione di particelle presenti.

- **Abbassamento della tensione di vapore del solvente**

La tensione di vapore di un liquido rappresenta la tendenza del liquido a passare allo stato di vapore. È la pressione esercitata dal vapore in equilibrio con il proprio liquido.

La tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.

L'aggiunta di un soluto poco volatile ad un liquido provocherà una diminuzione della sua tensione di vapore in quanto le particelle di liquido saranno “ancorate” a quelle del soluto e sono meno disponibili al passaggio allo stato di vapore.

L'abbassamento della tensione di vapore del solvente provocherà un aumento della temperatura di ebollizione ed una diminuzione della temperatura di congelamento della soluzione che lo contiene.

Queste variazioni sono proporzionali alla concentrazione delle particelle presenti in soluzione.

# ACIDI E BASI (1)

## Definizione di Arrhenius

Un acido è una sostanza capace di cedere ioni  $H^+$



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

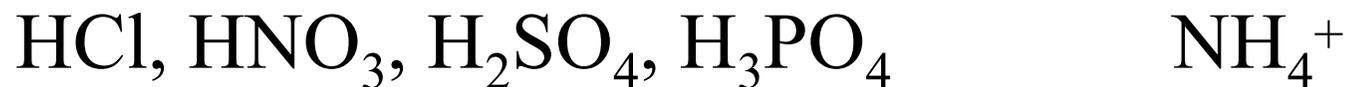


Non spiega però il comportamento acido o basico di alcune sostanze.

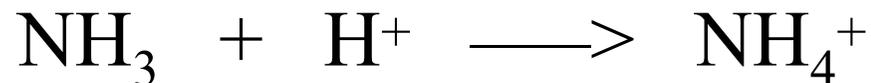
## ACIDI E BASI (2)

### Definizione di Brönsted-Lowry

Un acido è una sostanza capace di cedere ioni  $H^+$



Una base è una sostanza capace di acquistare ioni  $H^+$

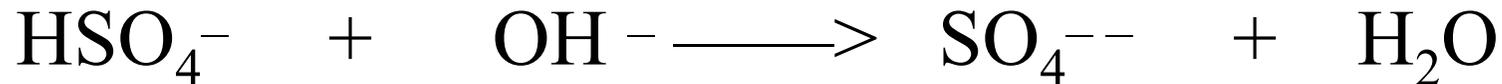


Questa definizione è più generica e prevede che il comportamento acido di una sostanza può verificarsi solo in presenza di un'altra sostanza con comportamento opposto (base).

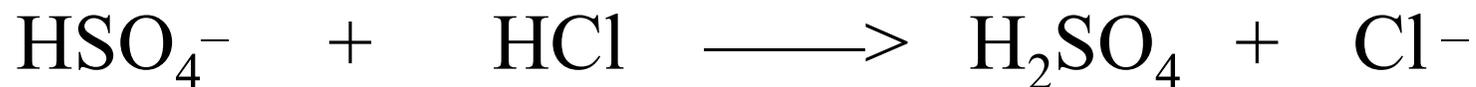


Che comportamento può avere lo ione  $\text{HSO}_4^-$  ?

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



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



Queste sostanze vengono definite anfotere.

Esaminando il comportamento delle soluzioni acquose riguardo alla capacità di quest'ultime di condurre la corrente elettrica, si osserva che non tutte le sostanze conferiscono alle loro soluzioni acquose lo stesso comportamento. Infatti queste sostanze possono suddividersi in due classi:

Elettroliti: producono soluzioni che conducono la corrente

Non elettroliti: producono soluzioni che non conducono la corrente

Fenomeno della dissociazione elettrolitica

L'acqua è un cattivo conduttore essendo una molecola poco dissociata. La reazione di dissociazione è reversibile



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

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:

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

$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$   
 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  $1 \cdot 10^{-7}\text{M}$ .

Se  $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Vale sempre la relazione  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 1 \cdot 10^{-14}/2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

In queste condizioni ( $[H^+] > [OH^-]$ ) la soluzione viene definita acida. A  $25^\circ\text{C}$  una soluzione acida presenta una concentrazione di ioni  $H^+$  maggiore di  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .

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

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

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

Si definisce pOH invece il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni  $OH^-$ .

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

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

$$-\log K_w = -\log ([H^+] \cdot [OH^-]) = -\log 1 \cdot 10^{-14} = 14$$

Per cui  $pH + pOH = 14$

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.

Per calcolare il pH di una soluzione di un acido debole conosciuti i valori di  $K_a$  e della concentrazione si può applicare la seguente equazione:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

Il pH delle soluzioni di sali dipende dalla provenienza degli anioni e cationi che lo compongono.

Se l'anione proviene da un acido debole il pH della soluzione sarà basico in quanto esso reagirà con l'acqua generando la forma indissociata dell'acido ed un eccesso di ioni OH<sup>-</sup>:



Se il catione proviene da una base debole il pH della soluzione sarà acido in quanto si formerà la base debole e un eccesso di ioni H<sup>+</sup>



# Soluzioni tampone

Una **soluzione tampone** manifesta la **seguinte proprietà**:

**limita le variazioni di pH** che si dovrebbero osservare **dopo aggiunta** di moderate quantità di **acidi** o **basi forti**

Per il **tamponamento** a **pH molto acidi** o **molto basici** si usano rispettivamente **acidi** o **basi forti**

Invece si sfruttano le proprietà degli **acidi e basi deboli** per **tamponare a pH non troppo acidi o basici**

In particolare una **soluzione tampone contiene** nella stessa soluzione una **concentrazione simile** (*paragonabile*) di entrambe le specie che formano gli elementi di una **coppia coniugata acido base debole**

# Meccanismo di funzionamento del sistema tampone

Il funzionamento del **sistema tampone** si basa sul ruolo della **coppia coniugata acido/base debole**, schematicamente indicata come **HA/A<sup>-</sup>**

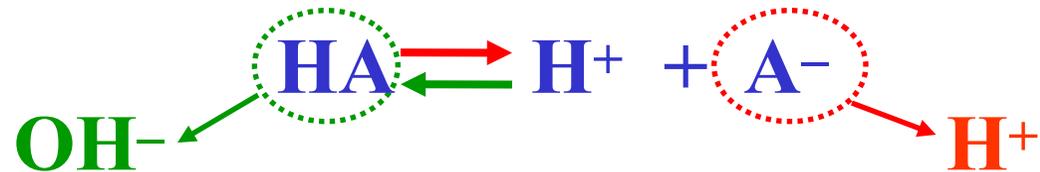
In particolare **HA tampona** gli ioni **OH<sup>-</sup>** provenienti dalla dissociazione **di una base forte** (ad esempio **NaOH**)



Viceversa **A<sup>-</sup> tampona** gli ioni **H<sup>+</sup>** provenienti dalla dissociazione **di un acido forte** (ad esempio **HCl**)



Quindi nel sistema tampone il **pH** viene mantenuto pressoché **costante** grazie alla **mobilità dell'equilibrio** della coppia coniugata **HA/A<sup>-</sup>** perturbato dagli ioni **OH<sup>-</sup>** e **H<sup>+</sup>**



L'acido **HA** deve essere debole perché il suo **equilibrio con A<sup>-</sup>** deve essere **spostato verso la formazione dell'acido indissociato**

Solo in questo modo infatti lo ione **H<sup>+</sup> aggiunto come acido forte può essere sequestrato da A<sup>-</sup>**, perché si riforma HA

D'altra parte **HA**, proprio perché è **indissociato**, è pronto a **sequestrare gli ioni OH<sup>-</sup> aggiunti sotto forma di base forte**

La presenza dello ione **A<sup>-</sup>** nel tampone deve essere paragonabile a quella di HA e quindi esso **viene in genere aggiunto sotto forma di sale di HA**

Infatti la quantità di **A<sup>-</sup> proveniente dalla dissociazione di HA** sarebbe troppo **esigua** e quindi insufficiente per sequestrare gli ioni H<sup>+</sup> aggiunti sotto forma di acido forte

Per avere il **miglior potere tampone** conviene:

- utilizzare una **coppia coniugata acido/base** il cui **pK<sub>a</sub>** sia il **più simile al pH** della soluzione tampone
- avere un **rappporto tra [base] e [acido] = 1**
- utilizzare **elevate concentrazioni** sia dell'acido che della base coniugata

## Sistemi tampone fisiologici

In condizioni normali il **pH del sangue** circolante può subire solo **piccolissime oscillazioni intorno al valore di 7,4**

*Comunque negli alveoli polmonari il pH può innalzarsi fino a 7,6, mentre nei tessuti periferici abbassarsi fino a 7,2*

Per **mantenere costante il pH del sangue**, esistono **tre sistemi tampone**:

- **H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>**
- **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**
- **proteina/proteinato** (albumina, emoglobina, ...)