

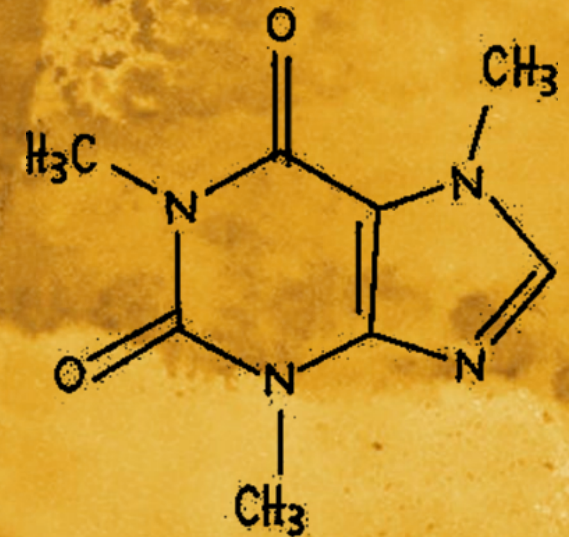
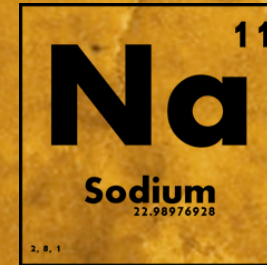


Associazione Studenti e Professori di Medicina Uniti Per

CHIMICA

GIORNATE TEMATICHE PER MEDICINA E PROFESSIONI
SANITARIE

In collaborazione con Servizio Tutor della Scuola di Medicina



ARGOMENTI PROSSIME GIORNATE



MISCELE E SOLUZIONI



Cos'è una miscela?

Miscela: viene definita miscela o miscuglio l'insieme di due o più sostanze pure che detengono una propria identità chimica ma presentano proprietà fisiche diverse

(N.B. una sostanza pura conserva invece composizione, e dunque proprietà, chimica e fisica uniforme, fino a livello microscopico)

Le miscele sono divisibili, attraverso un passaggio di stato fisico (es. ebollizione) pur conservando le medesime proprietà chimiche, mentre le sostanze pure non sono ulteriormente scomponibili in sostanze più semplici

Le sostanze pure vengono pertanto dette **elementi**



Tipologie di miscele

Le miscele in base al proprio grado di uniformità vengono definite omogenee o eterogenee:

- **Eterogenee:** Il mescolamento delle sostanze non è uniforme e il sistema presenta zone con composizione diversa (diverse proprietà fisiche di partenza delle due sostanze)
- **Omogenee:** le sostanze si mescolano intimamente e la composizione é la stessa in ogni punto (proprietà fisiche di partenza delle due sostanze simili)



Miscele omogenee

Le uniche miscele veramente omogenee sono definite

Soluzioni = miscele omogenee costituite da una sostanza di dimensioni inferiori a 2,0 nm (soluto) disciolte in un' altra sostanza normalmente presente con concentrazione maggiore(solvente)



Miscele eterogenee

Le miscele eterogenee sono ulteriormente divisibili

- **Dispersioni** = miscele eterogenee costituite da una sostanza in una determinata fase (liquida solida gassosa) definita fase dispersa e distribuita all'interno di un'altra in un'altra fase (liquida solida gassosa) definita fase disperdente
- **Sospensioni** = miscele eterogenee in cui un solido (di dimensioni $> 1000 \text{ nm}$) è disciolto in un liquido, e tende a sedimentare
- **Colloidi** = miscele eterogenee, apparentemente uniformi se non osservate microscopicamente, costituite da una sostanza solida (di dimensioni minori $2\text{-}500 \text{ nm}$) disciolta in un'altra sostanza liquida
- **Emulsioni** = miscele eterogenee di un liquido disciolto in un altro liquido, che rimangono però distinti fra loro (es. acqua e olio)
- **Schiume** = miscele eterogenee di un gas disciolto in un liquido o in un solido (es. panna montata)



Uno sguardo da vicino

Tabella 9.1 Alcune caratteristiche di soluzioni, colloidi e miscele eterogenee

Tipo di miscela	Dimensione delle particelle	Esempi	Caratteristiche
soluzione	< 2,0 nm	aria, acqua di mare, benzina, vino	trasparente alla luce; non si separa nel tempo; non è filtrabile
colloide	2,0-500 nm	burro, maionese, nebbia, perla	spesso torbida o opaca; non si separa nel tempo; non è filtrabile
eterogenea	> 500 nm	sangue, vernice, aerosol	torbida o opaca alla luce; i componenti si separano nel tempo; filtrabile



Mettiti alla prova

Vediamo subito se avete capito, classificate le seguenti miscele come eterogenee, soluzioni o colloidi

- Succo d' arancia con polpa
- Plasma
- Tè
- Lozione per mani



Per chiarire: il plasma

Il plasma è la componente liquida del sangue. Il sangue nella sua interezza ha caratteristiche di

- **miscela eterogenea** di tipo **sospensione** (nel 45% della parte corpuscolata) composta da eritrociti leucociti e piastrine
- **miscela omogenea** di tipo **colloide** (nel 55% costituito dal plasma) composta da ioni, molecole e proteine colloidali disciolte in soluzione liquida. Siccome le proteine presentano dimensione superiore ai 2 nm, il plasma viene classificato come colloide



Tipi di soluzioni

Posso avere tipologie diverse di soluzione, a seconda della fase fisica in cui si trovano. nel caso di identità di fase per le due sostanze, quella presente in concentrazione maggiore è il solvente

- Gas in gas
- Gas in liquido
- Gas in solido
- Liquido in liquido
- Liquido in solido
- Solido in liquido
- Solido in solido

Tabella 9.2 Tipi di soluzioni

Tipo	Esempi
gas in gas	aria (O ₂ , N ₂ , Ar e altri gas)
gas in liquido	acqua gassata (CO ₂ in acqua)
gas in solido	idrogeno (H ₂) in palladio metallico
liquido in liquido	benzina (miscela di idrocarburi)
liquido in solido	amalgama dentale (mercurio in argento)
solido in liquido	acqua di mare (NaCl e altri sali in acqua)
solido in solido	leghe metalliche, come l'oro a 14 carati (Au, Ag e Cu)



Processo di solubilizzazione: le proprietà dell' acqua

La **solubilità**, ovvero la capacità di una sostanza di sciogliersi in un'altra dando luogo a una soluzione, è determinato da quanto più intense sono le interazioni soluto-solvente rispetto a quelle soluto-soluto e solvente-solvente.

Nel caso di H_2O , la doppia presenza di atomi di idrogeno e ossigeno garantisce una grande capacità dell'acqua di indurre un'interazione con il soluto in essa disciolto.

Essendo l'acqua è una molecola polare, esercita una grande forza attrattiva nei confronti dei soluti in essa dispersi, inducendo la formazione di legami/ ponti idrogeno (interazioni intermolecolari molto stabili)



L'acqua e la dissoluzione di un solido ionico

Nell'organismo, l'acqua presente a livello ematico e interstiziale interagisce continuamente con gli ioni presenti, attraverso un processo chiamato **solvatazione**, o anche idratazione

vediamo un esempio non organico: l'acqua marina

Quando i cristalli di NaCl vengono messi in acqua gli ioni sulla superficie del reticolo ionico entrano in contatto con le molecole polari H₂O. Gli ioni **Na⁺** sono attratti dagli atomi di **O** parzialmente polarizzato negativamente mentre gli ioni **Cl⁻** sono attratti dagli atomi di **H** dati positivamente. L'interazione di numerose molecole su ciascuno ione finisce per staccarlo dal cristallo portandolo in soluzione, fino a circondare completamente portando al processo di solvatazione



Mettiti alla prova:

Quale delle seguenti coppie di sostanze vi aspettate che formi soluzioni?

- (a) tetracloruro di carbonio (CCl_4) ed esano (C_6H_{14})
- (b) ottano (C_8H_{18}) e metanolo (CH_3OH)



La solubilità

quando un composto è solubile in un altro, e dunque le due sostanze sono miscibili, è in grado di interagirci, ma entro una certa misura.

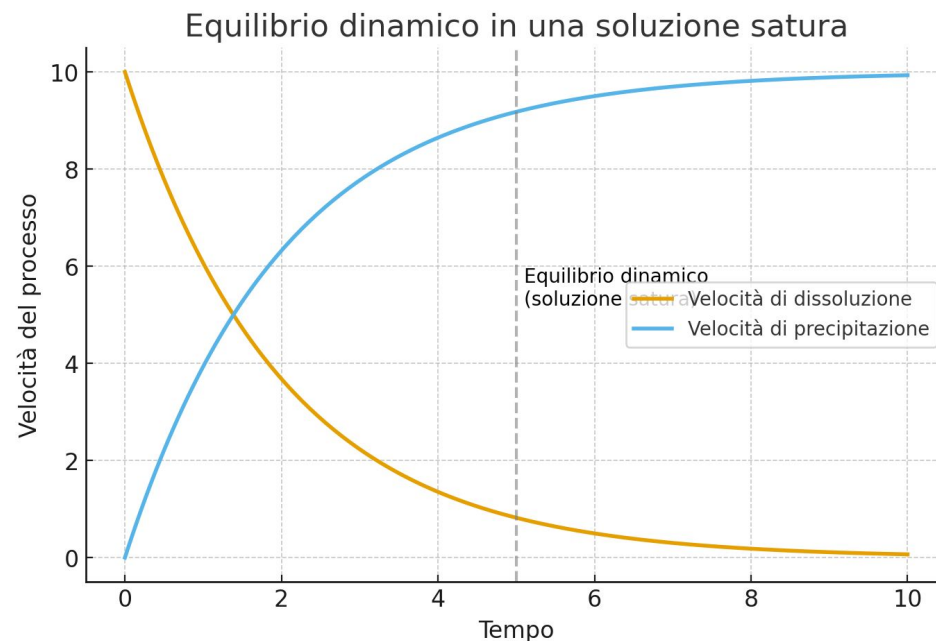
All'inizio la dissoluzione avviene rapidamente, poi però rallenta gradualmente con l'aumentare delle particelle di soluto. Il solvente è in grado di interagire con il soluto entro un certo limite, conseguentemente all'aumentare del soluto, non andrà incontro ad un processo di solvatazione ma si depositerà sul fondo. A questo punto la soluzione si dice **satura**

la **solubilità** è pertanto la quantità massima di soluto che si può di sciogliere in un solvente ad una determinata **temperatura** e **pressione**



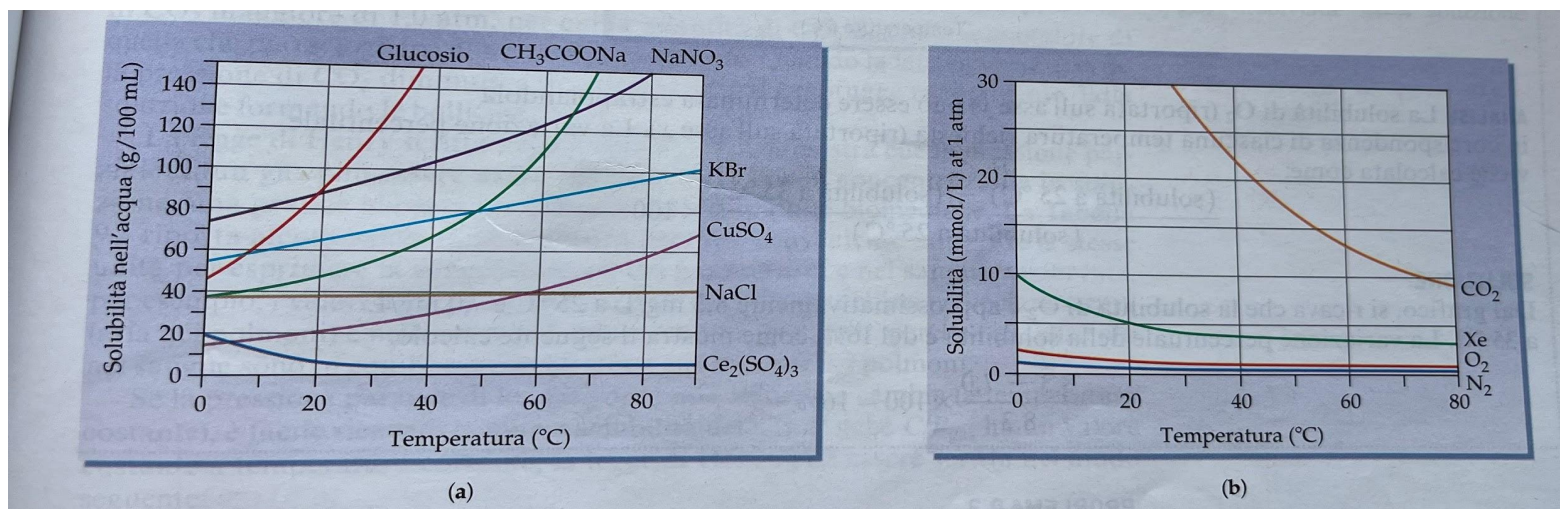
Andamento della curva di una soluzione satura

una soluzione satura, cioè allo stato di equilibrio, perché ha raggiunto la saturazione massima, sembra apparentemente statica. In realtà si tratta di un equilibrio dinamico in cui la reazione di solvatazione e di precipitazione del soluto in eccesso procedono alla medesima velocità e le particelle di soluto muovono dall'una all'altra reazione in modo intercambiabile.



Fattori che influenzano la solubilità: la Temperatura

L' aumento di temperatura incrementa la solubilità di molte sostanze solide, ha invece effetto negativo sulla solubilità dei gas (ad eccezione dell'elio) in quanto ne aumenta la dispersione riducendo l'interazione con il solvente



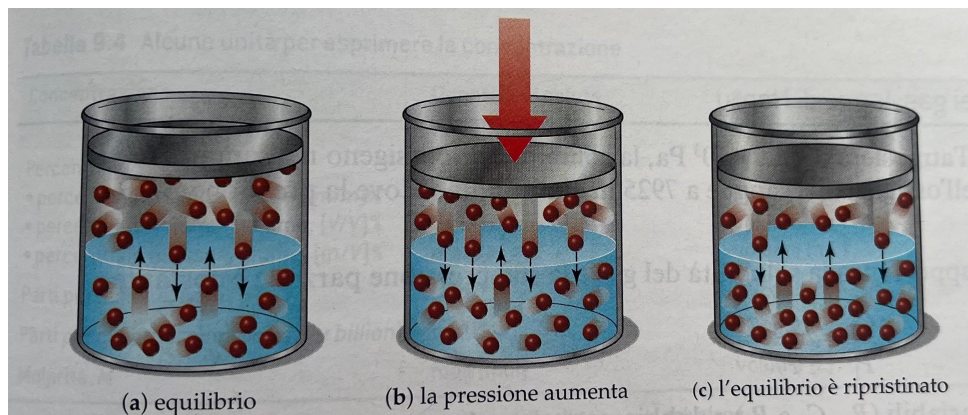
Fattori che influenzano la solubilità: la Pressione

L'aumento di pressione non ha effetti sull'aumento di solubilità di un solido di un liquido, ma ha un forte effetto sulla solubilità dei gas

Legge di Henry: a una data temperatura la solubilità (o concentrazione) di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas

$$C/P_{\text{gas}} = k$$

$$\frac{C_1}{P_1} = \frac{C_2}{P_2}$$



Mettiti alla prova:

Esercizio guidato 9.3 Solubilità dei gas: legge di Henry

Alla pressione parziale di ossigeno nell'atmosfera di $21,2 \times 10^3$ Pa, la solubilità dell'ossigeno nel sangue è 0,44 g/100 mL. Qual è la solubilità dell'ossigeno nel sangue a 7925 m di altitudine, dove la pressione parziale di O_2 è $7,5 \times 10^3$ Pa?

ANALISI Secondo la legge di Henry, il rapporto tra la solubilità del gas e la sua pressione parziale è costante.

$$\frac{C_1}{P_1} = \frac{C_2}{P_2}$$



Esprimere la concentrazione:

con il termine concentrazione facciamo riferimento al rapporto quantitativo fra le diverse specie chimiche presenti in soluzione

vediamo ora un po' di formule che potrebbero tornare utili

- concentrazione massa/massa

$$\% m/m = \frac{m_{\text{soluto}} (\text{g})}{m_{\text{soluzione}} (\text{g})} \cdot 100$$

- concentrazione massa/volume

$$\% m/V = \frac{m_{\text{soluto}} (\text{g})}{V_{\text{soluzione}} (\text{mL})} \cdot 100$$

- concentrazione volume/volume

$$\% V/V = \frac{V_{\text{soluto}} (\text{mL})}{V_{\text{soluzione}} (\text{mL})} \cdot 100$$

N.B. I denominatori fanno sempre riferimento al quantitativo totale della soluzione!!



Altri modi per esprimere la concentrazione:

- parti per milione (su massa)
- parti per milione (su volume)

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{soluto}} (\text{mg})}{m_{\text{soluzione}} (\text{mg})} \cdot 10^6$$
$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{soluto}} (\mu\text{L})}{V_{\text{soluzione}} (\mu\text{L})} \cdot 10^6$$



Altri modi per esprimere la concentrazione:

- Molarità

$$M = \frac{n_{\text{solute}} (\text{moli})}{V_{\text{soluzione}} (\text{L})}$$

- Normalità

$$N = \frac{eq_{\text{solute}}}{V_{\text{soluzione}} (\text{L})}$$

- Molalità

$$m = \frac{n_{\text{solute}} (\text{moli})}{\text{massa}_{\text{solvente}} (\text{kg})}$$

- Frazione molare

$$\chi = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solvente}} + n_{\text{solute}}}$$



Mettiti alla prova:

Esercizio guidato 9.7 Percentuale massa/volume come fattore di conversione: da volume a massa

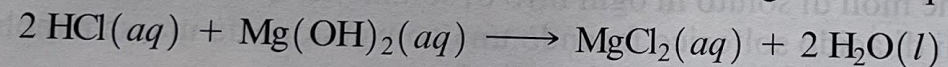
Quanti grammi di NaCl sono necessari per preparare 250 mL di una soluzione salina all'1,5% (m/V)?

Esercizio guidato 9.4 Percentuale massa/massa come fattore di conversione: da massa di soluzione a massa di soluto

La percentuale di oro nei gioielli di solito è espressa in carati, dove 24 carati corrispondono al 100% di oro. Un campione di oro a 18 carati contiene dunque 18 g di oro in 24 g di metallo, che equivale a una concentrazione del 75% (m/m). Calcolare la massa di oro in un anello da 5,05 g di oro a 18 carati.

Esercizio guidato 9.11 Molarità come fattore di conversione: da molarità a volume

Il succo gastrico è una soluzione di HCl approssimativamente 0,1 M che partecipa attivamente alla digestione. Quanti millilitri di succo gastrico reagiscono completamente con una compressa di antiacido che contiene 500 mg di idrossido di magnesio? La massa molare di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è 58,3 g/mol e l'equazione bilanciata è:



Gli elettroliti:

Le sostanze che quando vengono disciolte in acqua conducono la corrente prendono il nome di elettroliti.

La loro capacità di queste molecole di condurre la corrente elettrica è dovuta alla loro carica, che attraverso il mezzo del solvente, le spinge verso l'elettrodo collegato al polo di carica opposta.

Dal momento che queste molecole assumono carica, possiamo dedurre si tratti di ioni. Le sostanze ioniche vengono classificate a seconda della loro tendenza a produrre gli ioni in soluzione acquosa

- **Elettrolita forte** = sostanza completamente ionizzata in acqua (es. NaCl)
- **Elettrolita debole** = sostanza parzialmente ionizzata in acqua (es. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)
- Non elettrolita = sostanza che non produce ioni quando disciolte in acqua (es. glucosio)



Equivalente:

Se si fa riferimento agli ioni concentrandosi sulla loro capacità di condurre carica elettrica si utilizza il termine di elettroliti. Ma se invece si intende fare riferimento alla concentrazione che gli ioni assumono, anche in fluidi diversi dall'acqua (es. plasma o liquido interstiziale), ponendo attenzione al numero totale delle cariche e alle moli dei singoli ioni, utilizziamo il termine di **equivalente**

Un equivalente è uguale al numero di ioni che trasportano 1 mol di carica



Concentrazione dei principali elettroliti nel plasma sanguigno:

Concentrazione dei principali elettroliti nel plasma sanguigno	
Catione	Concentrazione (mEq/L)
Na^+	136–145
Ca^{2+}	4,5–6,0
K^+	3,6–5,0
Mg^{2+}	3
Anione	Concentrazione (mEq/L)
Cl^-	98–106
HCO_3^-	25–29
SO_4^{2-} e HPO_4^{2-}	2



La concentrazione nelle miscele di gas

Per esprimere la concentrazione delle miscele di gas si utilizza la **frazione molare**, che rappresenta il rapporto tra il numero delle moli di un soluto e il numero delle moli totali.

$$X = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{totali}}}$$

I termini della frazione sono omogenei (.....oli) dunque X è un numero puro; inoltre, dato che in una soluzione $n_{\text{soluto}} < n_{\text{totali}}$, X è sempre < 1 .

Dalla definizione di frazione molare si deduce che la somma delle frazioni molari di tutti i componenti di una soluzione è uguale a 1.

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$X_1 + X_2 = 1$$



Quindi in una miscela gassosa, il numero totale di moli è dato dalla somma del numero di moli di ciascun gas:

$$n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

La frazione molare del componente i-esimo della miscela è dato dal rapporto del numero di moli di questo componente e il numero di moli totali:

$$X_{i\text{-esimo}} = \frac{n_{i\text{-esimo}}}{n_{\text{tot}}}$$

Esercizio:

Una miscela gassosa è costituita da 4.401 g di CO₂, 2.80 g di N₂ e 0.80 g di He. Determina la frazione molare di ciascun componente nella miscela.



La legge di Dalton

Quando due o più gas vengono mescolati in un unico recipiente, senza che tra essi avvenga alcuna reazione chimica, la pressione totale esercitata dalla miscela gassosa è uguale alla somma delle pressioni parziali esercitate dai singoli componenti.

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 +$$

Dunque un componente i-esimo si comporta come se fosse da solo e contribuisce alla pressione totale in proporzione al numero di moli.

Inoltre, la pressione parziale di ciascun gas che fa parte di una miscela di gas a comportamento ideale, è uguale alla pressione che quel gas eserciterebbe se occupasse da solo il volume occupato dalla miscela.

In conclusione, la pressione parziale di ciascuno dei componenti della miscela gassosa è data dal prodotto della pressione totale per la frazione molare di quel componente.

$$P_i = X_i \cdot P_{tot}$$



L'aria e la sua composizione, aria inspirata e aria espirata

L'aria è una miscela omogenea gassosa, la cui composizione varia da luogo a luogo, in base al tasso di umidità e all'altitudine (cambiano infatti impurità e le concentrazioni di componenti secondari).

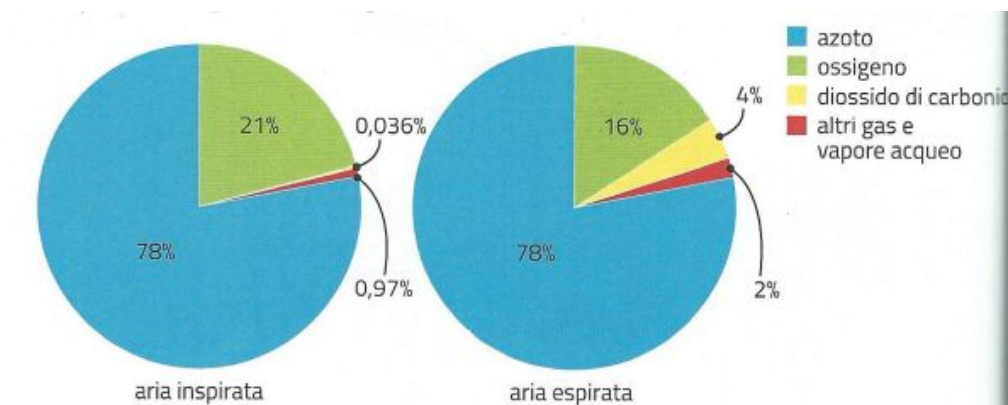
L'**aria secca/pura**, ovvero senza impurità e vapore acqueo, a livello del mare ha la seguente composizione:

- 78.084% di azoto
- 20.9476% di ossigeno
- 0.934% di argon
- 0.0314% di anidride carbonica



Aria inspirata: è l'aria introdotta nell'organismo, corrisponde a quella secca, priva di vapore acqueo, dunque composta dai valori visti alla precedente slide.

Aria espirata: è l'aria che eliminiamo nell'ambiente, che ha una composizione diversa, in quanto diminuisce l'ossigeno e aumenta la concentrazione di anidride carbonica; l'azoto invece viene inspirato ed espirato tale e quale.



L'ossigeno introdotto nell'organismo serve a tutte le cellule per effettuare la respirazione cellulare: nei mitocondri viene demolito glucosio per ricavare energia e si libera anidride carbonica come sostanza di scarto.

Esempi di soluzioni rilevanti per aspetti biomedici

Le soluzioni chimiche fondamentali in biomedicina sono soluzioni biologiche e farmaceutiche (soluzione fisiologica, soluzioni iniettabili, plasma sanguigno), soluzioni per diagnostica e ricerca (soluzioni tamponanti, reagenti per test diagnostici, mezzi di coltura cellulari) e soluzioni per terapie avanzate (nanoparticelle in soluzione, soluzioni di anestetici locali).

Soluzione fisiologica/salina: soluzione acquosa di cloruro di sodio a una concentrazione che mima la concentrazione salina del sangue; serve per idratare, disinfettare e come base per somministrare farmaci endovena.

Soluzioni iniettabili: liquidi sterili progettati per essere iniettati direttamente nel corpo, che possono contenere farmaci disciolti (antibiotici, antidolorifici) o nutrienti.

Plasma sanguigno: componente liquida del sangue, contenente acqua, proteine, ioni come sodio, bicarbonato, potassio. mantiene l'equilibrio osmotico ed elettrolitico del corpo.



Soluzioni tamponanti: resistono a cambiamenti significativi di pH, servono per mantenere le condizioni ottimali per i processi biologici e gli esperimenti in laboratorio.

Reagenti per test diagnostici: soluzioni usate per reazioni chimiche che identificano la presenza di specifici marcatori nel sangue o in altri fluidi corporei (glicemia, colesterolo...)

Mezzi di coltura cellulare: soluzioni complesse che forniscono tutti i nutrienti e le condizioni necessarie per la crescita e la moltiplicazione delle cellule in laboratorio, fondamentale per la ricerca e lo sviluppo di terapie.

Nanoparticelle in Soluzione: sospensioni di nanoparticelle che possono veicolare farmaci in modo mirato ai tessuti malati, migliorando l'efficacia del trattamento e riducendo gli effetti collaterali.

Soluzioni di Anestetici Locali: farmaci disciolti in soluzioni, che bloccano selettivamente i segnali nervosi, permettendo procedure mediche e chirurgiche.



PROPRIETÀ COLLIGATIVE



Interazioni tra solvente e soluto

Quando un soluto non volatile viene sciolto in un solvente, si verifica una modifica delle proprietà della soluzione rispetto al solvente puro. Queste sono dette proprietà colligative: esse dipendono esclusivamente dal numero di particelle di soluto presenti nella soluzione e sono indipendenti dalla sua natura.

Per studiarle è necessario conoscere la differenza tra elettroliti e non elettroliti:

- Elettroliti forti: in soluzione si dissociano completamente (NaCl , KOH , CaCl)
- Elettroliti deboli: si dissociano parzialmente (HF , $\text{Fe}(\text{OH})_3$)
- Non elettroliti: non si dissociano (glucosio)

Le proprietà colligative sono: abbassamento della tensione di vapore, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico, pressione osmotica.



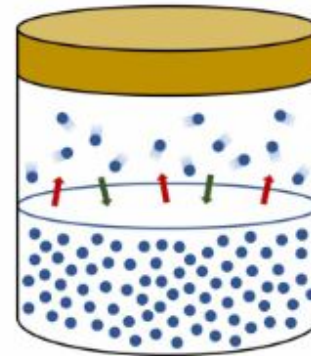
La legge di Raoult e abbassamento della pressione di vapore

Immaginate di riempire parzialmente con un liquido, a una certa temperatura, un recipiente chiuso nel quale sia stato fatto precedentemente il vuoto.

Inizialmente le particelle tendono a evaporare, ma dopo un po' di tempo si crea un equilibrio dinamico tra il numero di particelle che da liquide evaporano e quelle che passano da vapore a liquido.

Le particelle che evaporano, generano una pressione gassosa al di sopra del liquido che viene detta **tensione di vapore**.

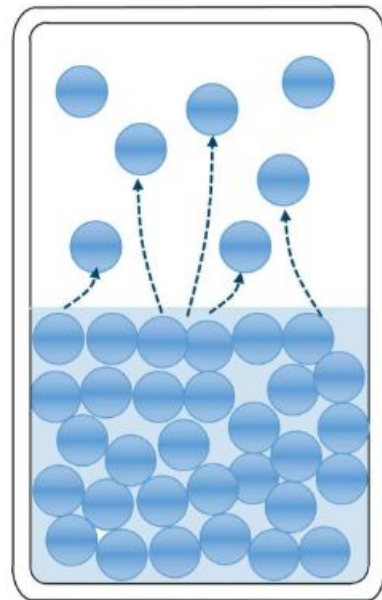
Essa è dunque la pressione esercitata dalle molecole che evaporano da un liquido in un recipiente chiuso quando la velocità di evaporazione e condensazione diventano uguali.



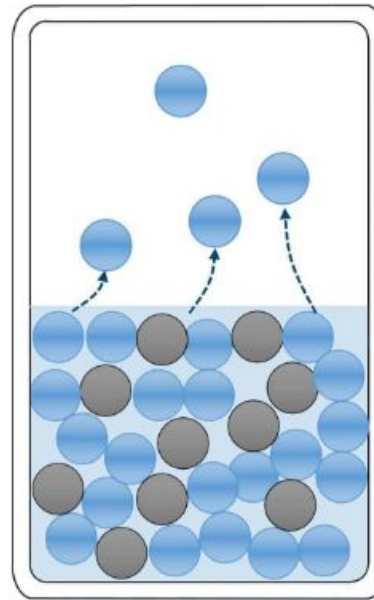
Allora cosa si intende per **abbassamento della tensione di vapore**?

Se si fa sciogliere un soluto non volatile in un liquido, come l'acqua, diminuisce la tendenza delle molecole del solvente ad abbandonare la soluzione e passare allo stato di vapore.

Una soluzione contenente un soluto non volatile presenta sempre una tensione di vapore più bassa di quella del solvente puro.



Pressione di vapore generata dal solvente puro



Pressione di vapore generata da una soluzione con soluto

Il fenomeno descritto è regolato dalla **legge di Raoult**: la tensione di vapore di una soluzione è direttamente proporzionale alla frazione molare del solvente.

$$p_{\text{soluzione}} = p_{\text{solvente}} \cdot X_{\text{solvente}}$$

Dove ricordiamo che: $X_{\text{solvente}} = n_{\text{solvente}} / (n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}})$

Trattandosi di una soluzione si ha sempre che $X_{\text{solvente}} < 1$ dunque anche $p_{\text{soluzione}} < p_{\text{solvente}}$.



Nel caso di una soluzione ideale ottenuta mescolando due solventi diversi (A e B), la tensione di vapore di questa soluzione alla temperatura T, è dovuta per una parte al vapore del liquido A e per una parte al vapore del liquido B:

$$P = P_A + P_B$$

Raoult dimostra che per una soluzione ideale di due (o più) liquidi, la pressione di vapore dovuta a ciascuno di essi (pressione parziale) è data dal prodotto della pressione di vapore del liquido puro per il valore della sua frazione molare nella soluzione:

$$P_A = X_A \cdot P_A^\circ \quad P_B = X_B \cdot P_B^\circ \longrightarrow P = X_A \cdot P_A^\circ + X_B \cdot P_B^\circ$$

Concludendo, la tensione di vapore di una soluzione ideale è pari alla somma delle tensioni di vapore, ciascuna moltiplicata per la relativa frazione molare nella fase liquida.



Innalzamento della temperatura di ebollizione

L'abbassamento della tensione di vapore, che si verifica in una soluzione rispetto al solvente puro, ha come diretta conseguenza quella di far innalzare la temperatura di ebollizione, fenomeno che prende il nome di **innalzamento ebullioscopico**.

Un liquido inizia a bollire quando il valore della tensione di vapore, che è proporzionale all'aumento di temperatura, raggiunge la pressione esterna: la temperatura a cui le due pressioni si eguagliano è la temperatura di ebollizione (o punto di ebollizione).

L'aggiunta di soluto impone che, perché si abbia l'ebollizione, il valore di temperatura debba essere più elevato, rispetto a quella del solvente puro, in quanto le particelle di soluto si trovano in superficie e ostacolano quelle del solvente che devono passare allo stato aeriforme.

$$\Delta t_{eb} = t_{eb} - t_{eb}^{\circ} = K_{eb} \times m$$

$\downarrow$ $\swarrow$

Costante ebullioscopica **molalità**

per l'acqua $K_{eb} = 0,51 \text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$



Abbassamento della temperatura di congelamento

L'**abbassamento crioscopico** è la diminuzione del punto di congelamento di un solvente quando si aggiunge un soluto, che si verifica perché le particelle di soluto ostacolano la formazione dei cristalli di solvente puro; dunque, per raggiungere la solidificazione la soluzione ha bisogno di una temperatura più bassa rispetto al solvente puro.

$$\Delta t_{cr} = t_{cr}^{\circ} - t_{cr} = K_{cr} \times m$$

↓ ↘

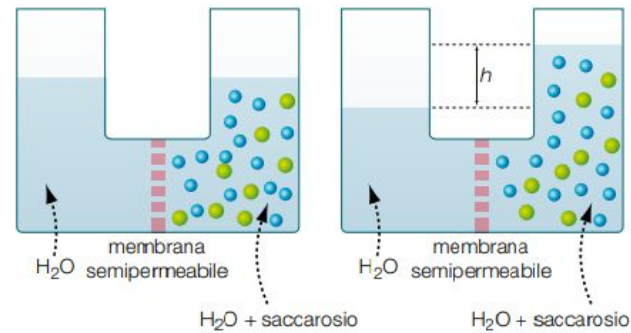
Costante crioscopica **molalità**

per l'acqua $K_{cr} = 1,86 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$

NB: Le proprietà colligative di due soluzioni distinte dello stesso solvente, con concentrazioni uguali ma di soluti diversi, saranno le stesse, perché dipendono solo dalla concentrazione del soluto e non dalla sua natura chimica.



Pressione osmotica



Osmosi: tra due soluzioni a diversa concentrazione di soluto, tra le quali si interpone una membrana semipermeabile (che fa passare solo le molecole di solvente in quanto ha pori di dimensioni ridotte), si verifica il passaggio di solvente dalla soluzione più diluita a quella più concentrata.

Il livello del liquido dal lato della soluzione più concentrata tenderà a salire, fermandosi quando la pressione dovuta all'osmosi (PRESSIONE OSMOTICA) sarà uguale a quella idrostatica esercitata dal peso della colonna di liquido.

La pressione idrostatica, che cresce in modo proporzionale al dislivello, va a rallentare l'entrata di acqua fino a bloccarla completamente, quando questa pressione sarà in equilibrio con quella osmotica.



Pressione osmotica

Anche l'osmosi è una proprietà colligativa, perché dipende solo dalla concentrazione del soluto: più la soluzione a contatto con il solvente puro è concentrata, maggiore sarà il dislivello osservato.

Per evitare questo dislivello si dovrebbe applicare dall'esterno una pressione (**pressione osmotica**) sul livello del tubo, impedendo il passaggio dell'acqua attraverso la membrana semipermeabile; tale pressione dovrebbe essere uguale a quella idrostatica esercitata dal dislivello creatosi nel tubo.

La pressione osmotica si indica col simbolo π (pi greco) e si esprime, nel SI, in pascal:

$$\pi V = nRT$$

che è detta **equazione di van't Hoff**, nella quale π è la pressione osmotica, V il volume, T la temperatura assoluta, n il numero di moli e R la costante universale dei gas.



Fattore correttivo di van't Hoff

Dall'equazione di Van't Hoff, ricordando la formula della molarità ($M = n/V$), ricaviamo:

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

Formula valida per non elettroliti. Se invece la sostanza disciolta è un elettrolita e quindi dissocia in ioni, va introdotto il **coefficiente correttivo di Van't Hoff (i)**, che vale 2, 3, 4... in base al numero di ioni in cui l'elettrolita si dissocia.

$$\pi \cdot V = i \cdot n \cdot R \cdot T$$

$$\pi = i \cdot M \cdot R \cdot T$$

In modo analogo si modificano le formule dell'innalzamento ebullioscopico e dell'abbassamento crioscopico:

$$\Delta t_{eb} = i \cdot K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta t_{cr} = i \cdot K_{cr} \cdot m$$



Tipi di membrane e passaggio di soluti: diffusione, osmosi, osmolarità

Diffusione: tra due soluzioni a diversa concentrazione di soluto, messe a contatto tra loro, si verifica il passaggio di soluto dalla soluzione più concentrata a quella più diluita, fino al raggiungimento dell'equilibrio delle concentrazioni.

Osmosi: se tra le soluzioni si interpone una membrana semipermeabile, passerà invece il solvente verso la soluzione più concentrata.

Osmolarità: esprime la concentrazione di una soluzione come numero di particelle di soluto presenti nella soluzione stessa. Dunque esprime il numero di osmoli di soluto contenute in 1 L di soluzione, dove il numero di osmoli si calcola moltiplicando il numero di moli per il coefficiente i :

$$\text{Osmolarità} = n_{\text{osmoli}} / V_{\text{litri}}$$

$$O = M \cdot i$$

$$O = \frac{n_{\text{soluto}} \cdot i}{V_{\text{soluzione}}}$$



Esercizio:

200 mL di una determinata soluzione contengono 0,025 moli di CaCl_2 .
Determina l'osmolarità della soluzione.

Per CaCl_2 il coefficiente i vale 3, infatti CaCl_2 si dissocia (in acqua) nel seguente modo:



La osmolarità si determina applicando la seguente formula:

$$O = \frac{n_{\text{soluto}} \cdot i}{V_{\text{soluzione}}}$$

Pertanto:

$$O = (0,025 \cdot 3) / 0,2 = 0,375 \text{ osm/L.}$$

Quindi la **osmolarità della soluzione** vale 0,375 osm/L.



Confronto tra le proprietà osmotiche delle soluzioni: soluzioni isotoniche, ipertoniche, ipotoniche

In chimica è possibile indicare la pressione osmotica di una data soluzione in termini quantitativi, conoscendone la molarità e la temperatura, oppure in relazione alla pressione osmotica di un'altra soluzione, presa come riferimento.

In quest'ultimo caso la soluzione può avere una pressione osmotica inferiore, uguale o maggiore a quella con cui la si paragona. Si dice allora che la soluzione è, rispettivamente, ipotonica, isotonica o ipertonica rispetto a quella a cui la si paragona.

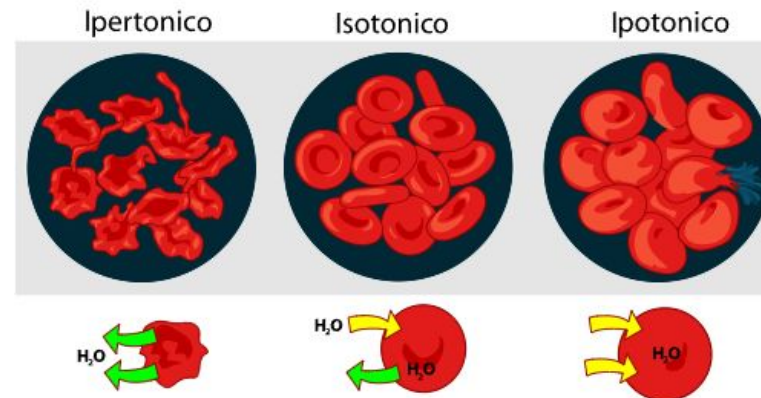


In particolare, indipendentemente dalla natura del soluto, soluzioni aventi la stessa concentrazione hanno medesima pressione osmotica e si dicono **isotoniche**. Di conseguenza una cellula umana, come ad esempio un globulo rosso, posto in una soluzione isotonica non cambia di volume.

Invece se due soluzioni hanno diversa pressione osmotica, quella a pressione osmotica minore è detta ipotonica mentre quella a pressione osmotica maggiore sarà ipertonica.

Nel caso della **soluzione ipotonica**, meno concentrata, si verifica il passaggio del solvente attraverso la membrana semipermeabile e abbandona la soluzione ipotonica. Se si pone un globulo rosso in essa si rigonfia fino a scoppiare per l'entrata di acqua.

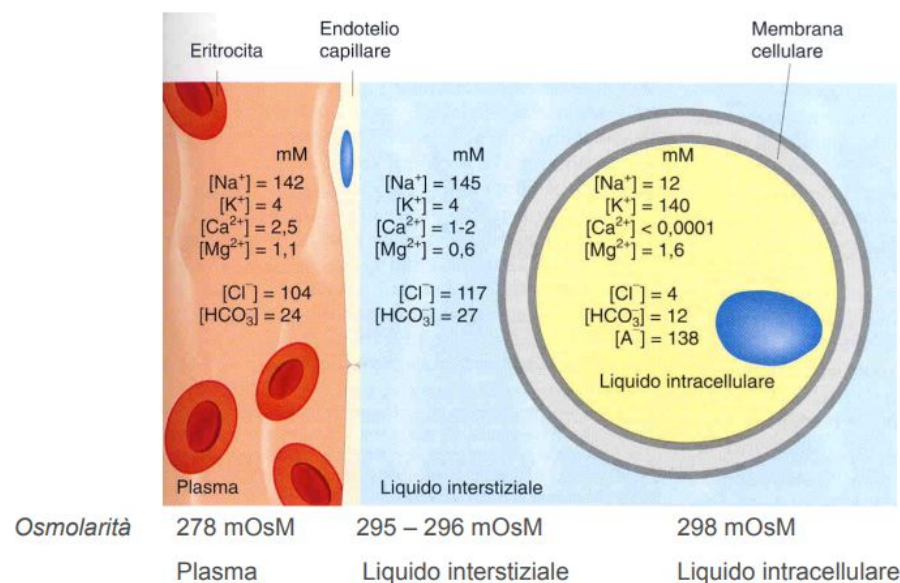
Nella **soluzione ipertonica** invece, dal momento che ha pressione osmotica maggiore, il solvente tende a passare la membrana per dirigersi verso questa soluzione. Dunque un globulo rosso in soluzione ipertonica si sgonfia perchè perde acqua.



Osmolarità dei liquidi intracellulari ed extracellulari

I fluidi del nostro corpo sono divisi per $\frac{2}{3}$ nel compartimento intracellulare e per $\frac{1}{3}$ in quello extracellulare, del quale l'80% è rappresentato dai fluidi interstiziali e il 20% dal plasma sanguigno. L'osmolarità dei liquidi intracellulari ed extracellulari è di circa **290/300 mOsm**, dunque risultano in equilibrio.

Nel compartimento extracellulare l'osmole più importante è il sodio mentre in quello intracellulare prevale il potassio.



All'equilibrio, il liquido intracellulare e quello extracellulare sono isoosmotici e isotonici

ARGOMENTI PROSSIME GIORNATE



ACIDI, BASI, SALI, pH, SOLUZIONI TAMPONE



Le Teorie acido-base

1. Teoria di Arrhenius

- **Acido:** una sostanza che in acqua libera ioni idrogeno H^+ .
Es: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- **Base:** una sostanza che in acqua libera ioni idrossido OH^- .
Es: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

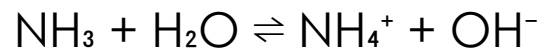
Questa teoria è molto semplice e funziona bene in soluzioni acquose, ma è **limitata**: non spiega le reazioni in solventi diversi dall'acqua e non considera specie come NH_3 , che si comporta da base pur non avendo OH^- .



2. Teoria di Brønsted-Lowry

- **Acido**: una sostanza che dona un protone (H^+).
- **Base**: una sostanza che accetta un protone (H^+).

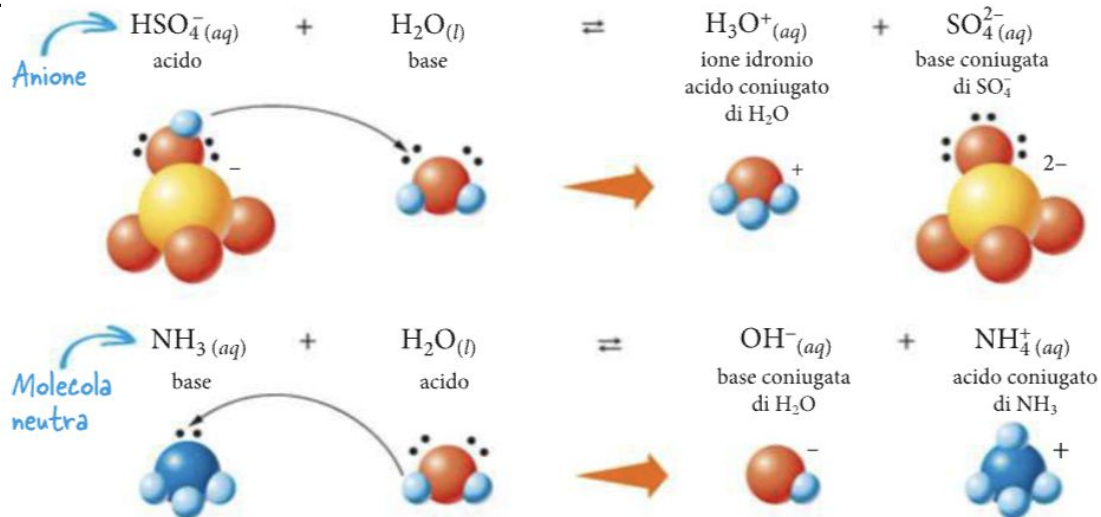
Es:



NH_3 accetta un protone $\rightarrow$ **base**

H_2O dona un protone $\rightarrow$ **acido**.

Questa teoria introduce anche il concetto di **coppie coniugate** acido-base: ogni acido, cedendo un protone, diventa la sua base coniugata, e viceversa. Tanto più forte è un acido, tanto più debole sarà la sua base coniugata:



3. Teoria di Lewis

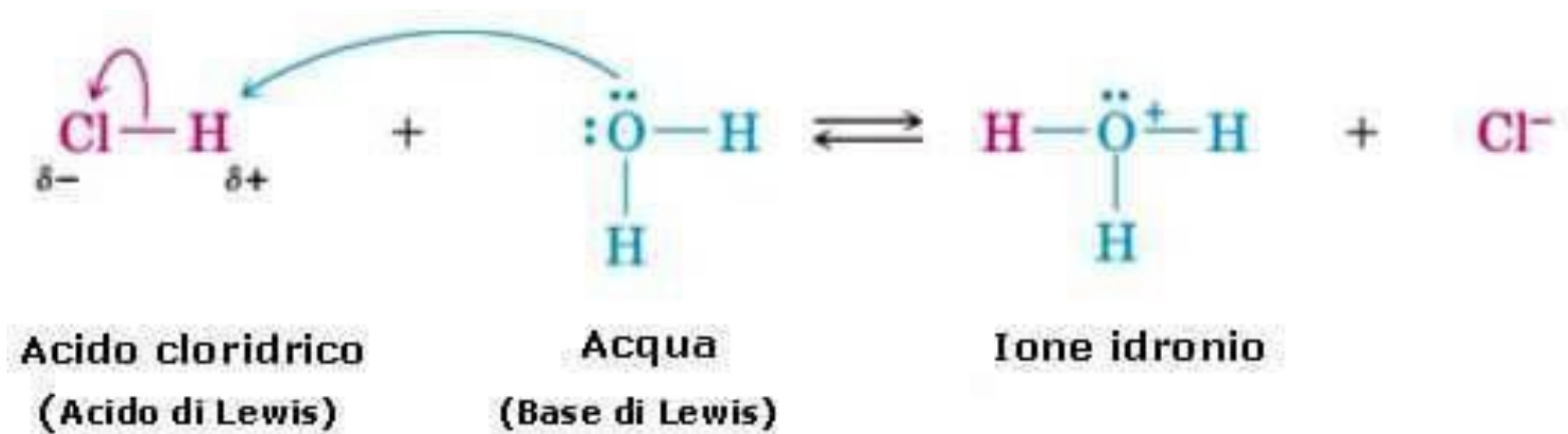
- **Acido di Lewis:** accettore di una coppia di elettroni.
- **Base di Lewis:** donatore di una coppia di elettroni.

Esempio: $\text{BF}_3 + \text{:NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B-NH}_3$

BF_3 accetta una coppia di elettroni $\rightarrow$ acido di Lewis.

NH_3 dona la coppia $\rightarrow$ base di Lewis.

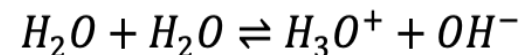
Questa teoria ci permette di descrivere interazioni **enzima-substrato** o **farmaco-recettore** in termini di donatori e accettori di elettroni.



Il prodotto ionico dell'acqua: Autoprotolisi o autoionizzazione

L'acqua non è soltanto un solvente: è anche una sostanza **anfotera**, cioè capace di comportarsi sia da acido che da base.

Due molecole d'acqua possono reagire tra loro:



Una molecola **cede** un protone → comportandosi da acido (Brønsted), **ione idrossido**

L'altra **accetta** il protone → comportandosi da base, **ione idronio**



Il prodotto ionico dell'acqua (K_w)

La costante di equilibrio della reazione si definisce:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

A **25 °C** vale:

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

Questo significa che in acqua pura:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Quindi l'acqua, anche se neutra, contiene sempre una piccolissima quantità di ioni (rapporto 1:1).

K_w essendo una costante di equilibrio, varia con la temperatura. Un aumento di temperatura fa **aumentare K_w e diminuire pH**.



Definizione pH e pOH

Per comodità si usa la scala logaritmica:

- **pH** = $-\log [\text{H}^+]$ (logaritmo negativo in base 10)
- **pOH** = $-\log [\text{OH}^-]$

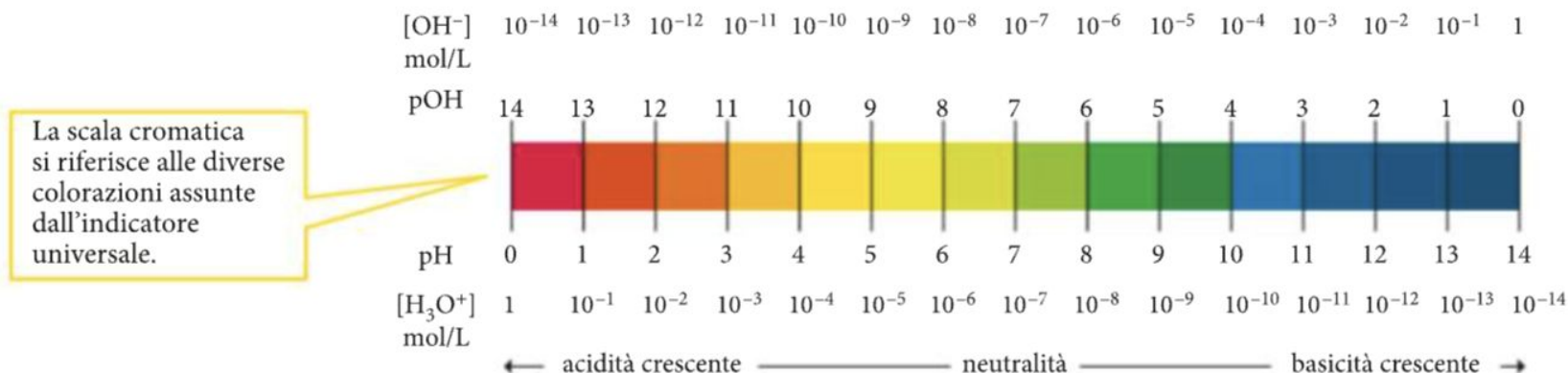
Le concentrazioni di H^+ e OH^- sono **inversamente proporzionali**, il loro prodotto sarà quindi costante. Attraverso il controllo di uno dei 2 ioni (generalmente H^+), possiamo stabilire se una soluzione è acida oppure basica:

$[\text{H}^+] > 10^{-7}$ -> soluzione acida

$[\text{H}^+] < 10^{-7}$ -> soluzione basica

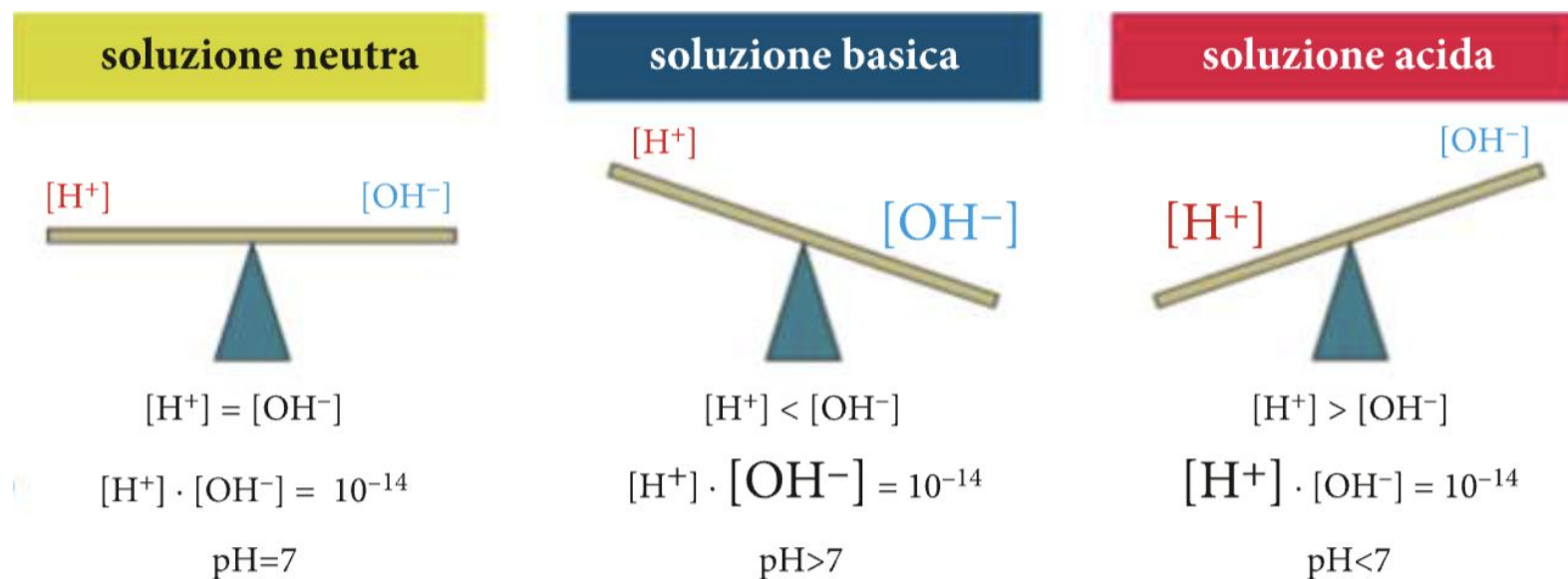
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Conoscendo il pH, si conosce subito anche il pOH, e viceversa.



- **pH = 7** → soluzione neutra (come l'acqua pura a 25 °C).
- **pH < 7** → soluzione acida.
- **pH > 7** → soluzione basica.

È importante ricordare che il valore di **7** come neutralità dipende dalla temperatura, perché **K_w varia con T**.



La forza degli acidi e delle basi

La forza di un acido corrisponde alla sua attitudine a protonare l'acqua e può essere determinata misurando la K_{eq} della reazione di proteolisi:

K_a : costante di dissociazione acida

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_{eq}$$

- Gli acidi **forti** hanno K_a molto grande (**>1**) e in acqua si dissociano completamente in ioni. esempio $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$.
- Gli acidi **deboli** hanno una **$K_a < 1$** , e in acqua si ionizzano debolmente. Esempio $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$



COSTANTI DI IONIZZAZIONE K_a DI ALCUNI ACIDI

Nome	Reazione di ionizzazione			K_a a 298 K
acido perclorico	HClO_4	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	molto grande
acido iodidrico	HI	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{I}^-$	molto grande
acido bromidrico	HBr	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{Br}^-$	molto grande
acido cloridrico	HCl	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	molto grande
acido solforico	H_2SO_4	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	molto grande
acido nitrico	HNO_3	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	molto grande
ione idronio	H_3O^+	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	55
acido ossalico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
acido solforoso	H_2SO_3	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
ione idrogenosolfato	HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
acido fosforico	H_3PO_4	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
acido nitroso	HNO_2	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
acido fluoridrico	HF	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{F}^-$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
acido acetico	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
acido carbonico	H_2CO_3	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
acido solfidrico	H_2S	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HS}^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
ione diidrogenofosfato	H_2PO_4^-	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
ione ammonio	NH_4^+	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{NH}_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
acido cianidrico	HCN	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,9 \cdot 10^{-10}$
ione idrogenocarbonato	HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
acqua	H_2O	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$

Sono acidi forti gli acidi alogenidrici (escluso HF) e quelli in cui la differenza tra gli atomi di ossigeno e quelli di idrogeno è ≥ 2 , deboli se è < 2 .

"Molto grande" significa > 100 .

Si dicono acidi poliprotici gli acidi che possono cedere più di un protone.

forza crescente dell'acido

Gli acidi organici sono di solito acidi deboli.



La forza delle basi viene definita in modo analogo a quella degli acidi.
K_b: costante di dissociazione basica.

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Una base è tanto più forte quanto più grande è la sua K_b, ovvero la tendenza ad accettare i protoni dell'acqua.

- Una **base forte** accetta protoni o libera OH⁻ in modo completo → ad esempio NaOH → Na⁺ + OH⁻;
- Una **base debole** si dissocia solo parzialmente in acqua.

Per acidi/basi forti possiamo calcolare subito il pH conoscendo la concentrazione della soluzione, perché tutta la sostanza si dissocia. Per queste sostanze, non basta la concentrazione iniziale: serve la **costante di dissociazione**.



COSTANTI DI IONIZZAZIONE K_b DI ALCUNE BASI DEBOLI

Nome	K_b a 298 K
ione ossidrilico, OH^-	55
triethylammina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
etilammina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
dimetilammina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
metilammina, CH_3NH_2	$3,6 \cdot 10^{-4}$
trimetilammina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
ammoniaca, NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
idrazina, NH_2NH_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$
nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,3 \cdot 10^{-14}$
acqua, H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$

Forza crescente della base
Forza decrescente dell'acido coniugato

Nome	Formula	Ioni in soluzione acquosa
idrossido di sodio	$\text{NaOH}_{(s)}$	$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$
idrossido di litio	$\text{LiOH}_{(s)}$	$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Li}^+_{(aq)}$
idrossido di potassio	$\text{KOH}_{(s)}$	$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{K}^+_{(aq)}$
idrossido di magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	$2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Mg}^{2+}_{(aq)}$
idrossido di calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	$2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$
idrossido di bario	$\text{Ba}(\text{OH})_{2(s)}$	$2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$

Le basi sono riportate in ordine di forza decrescente. Sono basi forti quelle che si formano con i metalli del I e del II gruppo; sono basi deboli quelle che si formano con i metalli del III e del IV gruppo, NH_3 e le ammine.



pKa e pKb

Per comodità, si usa la scala logaritmica:

$$pK_a = -\log K_a ; pK_b = -\log K_b$$

- Più **piccolo** è il **pKa**, più l'acido è forte (perché K_a è grande).
- Più **piccolo** è il **pKb**, più la base è forte.

Inoltre:

$$pK_a + pK_b = 14 \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

La **forza relativa** si valuta confrontando i valori di **Ka, Kb o pKa, pKb**.

Più basso è il pKa → acido più forte.

Più basso è il pKb → base più forte.

Esempi pratici

Acido forte: HCl → K_a altissima → pKa molto negativo.

Acido debole: acido acetico (CH_3COOH) → $K_a \approx 1,8 \times 10^{-5}$ → $pK_a \approx 4,7$.

Base forte: NaOH → K_b altissimo → pKb molto basso.

Base debole: ammoniaca (NH_3) → $K_b \approx 1,8 \times 10^{-5}$ → $pK_b \approx 4,7$.



Importanza biomedica

- Molte molecole biologiche (amminoacidi, proteine, farmaci) si comportano da **acidi e basi deboli**, e il loro grado di ionizzazione dipende dal pH.
- Conoscere pK_a è essenziale per prevedere **assorbimento, distribuzione e attività biologica** di un farmaco.
- Nel sangue, sistemi come il tampone bicarbonato hanno un pK_a che permette di mantenere stabile il pH fisiologico.



Il calcolo del pH

Acidi forti sono completamente dissociati in soluzione acquosa → pH dipende solo dalla concentrazione dell'acido.

Esempio: HCl 0,01 M → $[HA] = 10^{-2}M \rightarrow pH = 2$.

Basi forti, analogamente, sono completamente dissociate → dalla $[OH^-]$ si calcola prima il pOH e poi il pH, ricordando che $pH + pOH = 14$.

Esempio: NaOH 0,001 M → $[B] = 10^{-3}M \rightarrow pOH = 3 \rightarrow pH = 11$.

Nel caso di un acido o base debole serve **K_a o K_b**, perché la dissociazione è parziale.

- Per un acido debole **HA**, solo una piccola parte di molecole saranno ionizzate:

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

Per cui il pH sarà:

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot [HA]}$$

- Per una base debole **B**, in maniera analoga:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [B]}, \quad pH = -\log \sqrt{K_b \cdot [B]}$$

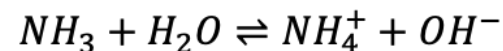
Esempio: Acido acetico 0,1 M con $K_a = 1,8 \times 10^{-5} \rightarrow pH \approx 2,9$ (più alto rispetto a un acido forte alla stessa concentrazione).



Esercizio – Calcolo del pH di una base debole

Calcolare il pH di una soluzione 0,10 M di ammoniaca (NH_3) sapendo che $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

1. Scrivere l'equilibrio di idrolisi:



2. Impostare la concentrazione iniziale:

$$[\text{NH}_3] = 0,10 \text{ M}, [\text{OH}^-] = 0$$

3. Definire l'incognita $x = [\text{OH}^-]$ a equilibrio.

Dalla stechiometria:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= 0,10 - x \approx 0,10 \text{ (} x \text{ piccolo rispetto a } 0,10 \text{)} \\ [\text{NH}_4^+] &= x, [\text{OH}^-] = x \end{aligned}$$

4. Applicare l'espressione della K_b :

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{0,10} = \frac{x^2}{0,10} \\ 1,8 \times 10^{-5} &= \frac{x^2}{0,10} \end{aligned}$$

5. Risolvere per x:

$$\begin{aligned} x^2 &= 1,8 \times 10^{-6} \\ x &= [\text{OH}^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

6. Calcolare pOH e pH:

$$\text{pH} = 14 - 2,87 = 11,13$$

Risultato

Il pH della soluzione di NH_3 0,10 M è circa 11,1



Indicatori di pH

Gli **indicatori acido-base** sono sostanze organiche, debolmente acide o basiche, che **cambiano colore** a seconda del pH della soluzione a cui sono aggiunte.

- La forma protonata e quella deprotonata dell'indicatore hanno colori diversi.
- Ogni indicatore ha un **intervallo di viraggio**, cioè la zona di pH in cui avviene il cambiamento di colore (circa $pK_a \pm 1$).

Esempi:

- **Fenolftaleina** → incolore a $pH < 8,2$; **rosa/fucsia** a $pH > 10$.
- **Blu di bromotimolo** → **giallo** a $pH < 6$, **verde** intorno a 7, **blu** a $pH > 7,6$.
- **Rosso metile** → **rosso** a $pH < 4,4$, **giallo** a $pH > 6,2$.

Gli indicatori sono utili per titolazioni acido-base, dove la scelta dell'indicatore dipende dalla **forza di acido e base** coinvolti.



Acidi e basi poliprotici

Si tratta di sostanze che possono **donare o accettare più protoni**, nello specifico:

Acidi poliprotici: hanno più H^+ dissociabili.

Esempi:

- H_2SO_4 (forte al primo stadio, più debole al secondo).
- H_3PO_4 ha tre stadi di dissociazione, con pK_a diversi.

Basi poliprotiche: possono accettare più protoni.

Esempio: CO_3^{2-} (che può diventare HCO_3^- e poi H_2CO_3).

Ogni stadio ha il proprio equilibrio con una **K_a o K_b specifica**, e in soluzione il grado di ionizzazione complessivo dipende da questi valori.



Reazioni acido-base

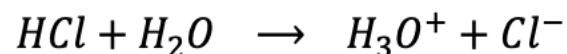
In generale, una reazione acido-base porta alla formazione di una **coppia coniugata**.
 $\text{Acido} + \text{Base} \rightleftharpoons \text{Acido coniugato} + \text{Base coniugata}$.

L'equilibrio della reazione tende a spostarsi dalla coppia acido-base con maggiore forza verso la coppia più debole.

Un acido forte reagirà con una base forte, generando acido e base più deboli.
Questo succede perché gli acidi forti hanno grande tendenza a cedere protoni (H^+),
al contempo le basi forti hanno grande tendenza ad accettare protoni.
Una volta che hanno reagito, si formano specie più stabili che hanno meno tendenza a reagire ulteriormente.

L'equilibrio chimico "sceglie" la via della **stabilità**.

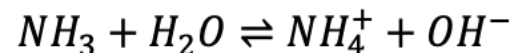
Esempi:



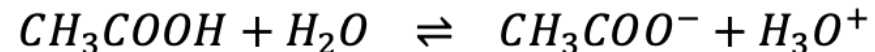
HCl è un acido molto forte, quindi cede facilmente H^+ .

H₂O qui funziona da base, abbastanza forte da accettare H^+ .

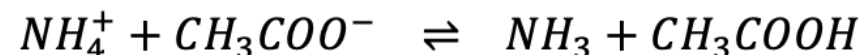
Si formano **H₃O⁺** (acido più debole di HCl) e **Cl⁻** (base molto debole).



Esempi con acidi deboli



Acido acetico (CH_3COOH) è un acido debole $\rightarrow$ non cede facilmente H^+ .
L'equilibrio qui è più bilanciato, perché anche i prodotti non sono molto più deboli della coppia iniziale.
Consideriamo la reazione:



NH_4^+ (ione ammonio) = acido debole

CH_3COO^- (ione acetato) = base debole

NH_3 (ammoniaca) = base debole

CH_3COOH (acido acetico) = acido debole

Qui abbiamo **due coppie acido-base deboli**



Sale: composto derivante da un acido per sostituzione totale o parziale degli atomi di idrogeno ionizzabili con atomi di metallo o con altri cationi.

Esempio: HCl (acido forte) + NaOH (base forte) $\rightarrow$ **NaCl (sale)** + H_2O .

Idrolisi salina

Quando un sale si scioglie in acqua, i suoi ioni (catione e anione) **possono interagire con l'acqua**, causando reazioni che generano H^+ o OH^- . La presenza di idrolisi fa sì che la soluzione del sale possa essere **acida o basica** a seconda della sua natura:

I cationi provenienti da basi deboli reagiscono con l'acqua comportandosi da acidi;

gli anioni di acidi deboli reagiscono con l'acqua comportandosi da basi.

Combinazione del sale	esempio	pH soluzione
Acido forte + base forte	NaCl (HCl + NaOH)	Soluzione neutra
Acido forte + base debole	NH_4Cl (HCl + NH_3)	Soluzione acida
Acido debole + base forte	NaCH_3COO (ac. acetico + NaOH)	Soluzione basica
Acido debole + base debole	$\text{NH}_4^+\text{CH}_3\text{COO}^-$	Dipende dalla forza relativa



Esempi

1. Sale neutro → NaCl 0,1 M

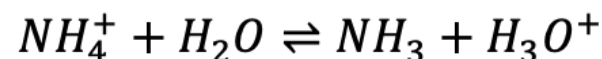
NaCl è sale di **acido forte (HCl)** + **base forte (NaOH)**.

Entrambi gli ioni **non** idrolizzano, non c'è quindi interazione con H₂O
pH ≈ 7.

2. Sale acido → NH₄Cl 0,1 M

Deriva da **acido forte (HCl)** + **base debole (NH₃)**.

Catione NH₄⁺ idrolizza:

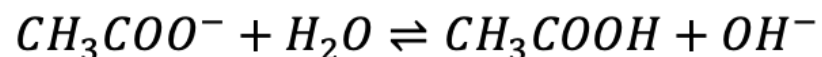


[H₃O⁺] aumenta → **pH < 7** (soluzione acida).

3. Sale basico → CH₃COONa 0,1 M

Deriva da **acido debole (CH₃COOH)** + **base forte (NaOH)**.

Anione CH₃COO⁻ idrolizza:



[OH⁻] diminuisce → **pH > 7** (soluzione basica)



Costante di idrolisi (K_h)

È una costante che misura l'equilibrio dell'idrolisi, ossia quanto l'anione o il catione del sale reagisce con l'acqua. La costante si relaziona a K_a e a K_w (costante ionica dell'acqua):

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

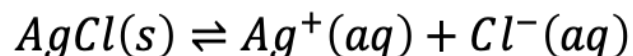
Effetto dello ione comune sulla solubilità

Principio di Le Chatelier:

Se ad una soluzione satura di un sale poco solubile si aggiunge una soluzione contenente uno ione già presente nell'equilibrio, l'equilibrio di solubilità si sposta verso sinistra → **diminuisce la solubilità del sale** → precipitazione.

La solubilità del sale poco solubile diminuisce ma il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni presenti in soluzione rimane costante (K_{ps});

Esempio: **Cloruro d'argento ($AgCl$)**



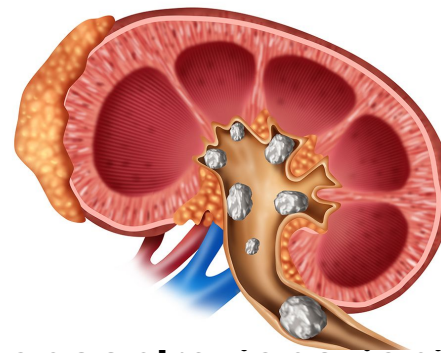
Se aggiungiamo **HCl (aq)** → aumento di $[Cl^-]$.

→ L'equilibrio si sposta verso sinistra.

→ Risultato: **precipitazione di $AgCl(s)$** .



Esempi biomedici: sali poco solubili



La **solubilità** di questi sali dipende dal **pH** e dalla **concentrazione ionica** → variazioni dell'equilibrio (es. pH urinario) possono favorire **precipitazioni patologiche**.

Ossalato di calcio (CaC_2O_4)

Si tratta di un sale **poco solubile** che può precipitare nelle urine.

- **Ruolo patologico:** principale componente dei **calcoli renali**.
- **Fattori favorenti:** ipercalciuria, iperossaluria, riduzione del pH urinario.

Fosfato di calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

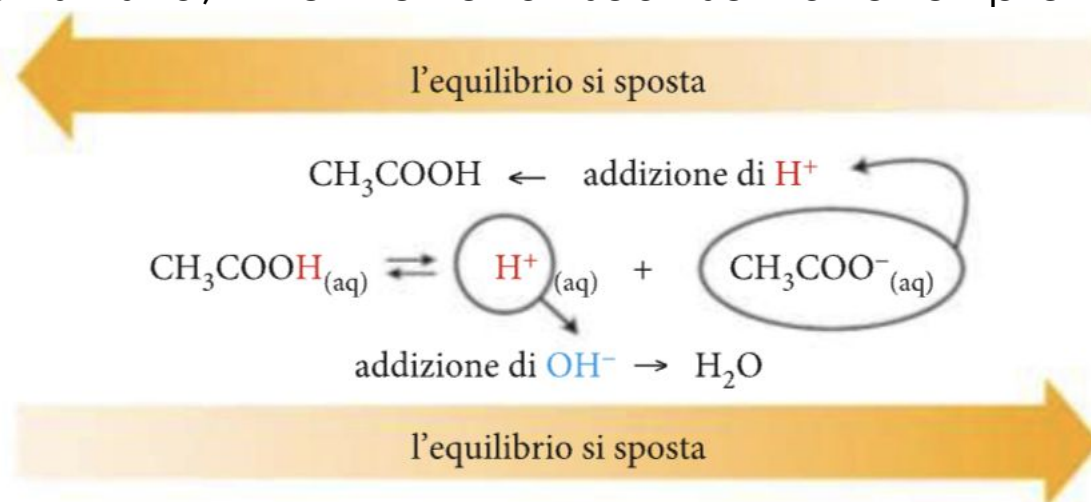
- **Ruolo fisiologico:** deposito minerale in **ossa e denti**.
- **Ruolo patologico:** precipita come
 1. calcoli urinari (in urine alcaline, con iperfosfaturia o ipercalciuria),
 2. calcificazioni metastatiche (iperfosfatemia/ipercalcemia sistemica),
 3. calcificazioni distrofiche (in tessuti necrotici, anche senza alterazioni sistemiche).

Le soluzioni tampone

Si tratta di soluzioni capaci di resistere a variazioni di pH provocate dall'aggiunta di piccole quantità di acido o di base forti, oppure dalla diluizione.

- **Tampone acido:** acido debole + base coniugata (sale solubile)
esempio: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ (pH ~ 4,7) (tampone acetato)
- **Tampone basico:** base debole + acido coniugato (sale solubile)
esempio: $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ (pH ~ 9,2) (tampone ammonio)

In accordo con il principio di Le Chatelier, l'aggiunta di un H^+ sposta l'equilibrio a sinistra, mentre una sua sottrazione provoca l'effetto contrario



Equazione di Henderson–Hasselbalch

Consente di **calcolare il pH** di un tampone

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ coniugata]}{[acido\ debole]}$$

La concentrazione della base coniugata corrisponde alla concentrazione del sale soltanto se 1 mol di sale libera 1 mol di anione

Dove K_a è la costante di acidità dell'acido debole

Se $[base] = [acido]$:

- $[base] / [acido] = 1 \rightarrow \mathbf{pH = pK_a}$
- Il tampone presenta il **massimo potere tamponante**, cioè ha la massima capacità di resistere a variazioni di pH

Efficienza di un tampone

- Massima quando **$[acido] \approx [base]$** .
- Funziona bene quando pH è compreso tra **$pK_a \pm 1$** ($0,1 < [base] / [acido] < 10$)
- Dipende anche dalla **concentrazione totale**: tamponi più concentrati resistono meglio alle variazioni di pH.



Equilibrio acido-base nei fluidi biologici per il mantenimento dell'omeostasi

Sistema tampone bicarbonato (H_2CO_3 / HCO_3^-)

Legato strettamente al metabolismo della CO_2 che, idratandosi, dà origine all'acido carbonico. Si tratta di un sistema molto dinamico a livello extracellulare, che vede il coinvolgimento sia dei polmoni, nella regolazione della pressione di **CO_2 [35-45 mmHg]**, sia dei reni, che controllano il riassorbimento del **bicarbonato [22-26 mEq/L]** e l'escrezione di protoni.

Sistema tampone fosfato (H_2PO_4^- / HPO_4^{2-})

Ha un ruolo intracellulare e urinario. Nei tubuli renali gioca un ruolo cruciale nell'escrezione degli ioni idrogeno, contribuendo così alla regolazione a lungo termine dell'equilibrio acido-base.

Proteine come tamponi

Grazie ai loro gruppi ionizzabili come nel caso dell'emoglobina che, nei globuli rossi lega i protoni liberati durante la cessione dell'ossigeno ai tessuti.



pH e tamponi del sangue

Il range fisiologico del pH del sangue è **7,35-7,45**, leggermente alcalino
Se dovesse variare potrebbero essere alterate alcune funzioni vitali come:

- attività enzimatica
- respirazione cellulare
- trasporto di ossigeno a livello ematico tramite l'emoglobina

Per mantenere il range fisiologico ci sono dei sistemi tampone quali:

- bicarbonato (H_2CO_3 / HCO_3^-)
- fosfati (H_2PO_4^- / HPO_4^{2-})
- emoglobina (Hb)
- altre proteine plasmatiche come l'albumina



Sistemi tampone in biomedicina

Funzione: mantenere un pH sostanzialmente costante, assorbendo o rilasciando ioni idrogeno (H^+) in base alle variazioni dell'acidità o della basicità della soluzione.

Importanza:

- **Omeostasi Fisiologica,** i fluidi corporei, come il sangue, sono soluzioni tampone per prevenire l'**acidosi o l'alcalosi**, condizioni che mettono a rischio la vita.
- **Funzionamento Cellulare,** La stabilità del pH è vitale per le attività enzimatiche e il funzionamento corretto delle cellule.

Esempi nel Corpo Umano: I principali sistemi tampone nel corpo includono quelli basati su fosfati, proteine e il sistema bicarbonato



Reazioni di ossido-riduzione ed i sistemi elettrochimici



Il **numero di ossidazione (NO)** indica la carica elettrica formale che un atomo assume in una molecola se gli elettroni dei legami fossero completamente assegnati all'atomo più elettronegativo del legame.

Tale valore può essere positivo oppure negativo e indica il grado di ossidazione di un atomo.

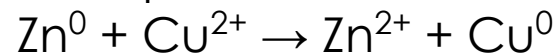
In una reazione permette di capire se un elemento si **ossida** oppure si **riduce**.

Reazioni di ossido-riduzione (redox)

Sono reazioni in cui avviene lo scambio di elettroni tra specie chimiche.

L'ossidazione di un elemento e la riduzione di un altro elemento avvengono sempre insieme.

esempio:



Zn da 0 a +2 → ossidazione (NO aumenta)

Cu da +2 a 0 → riduzione (NO diminuisce)



I **sistemi elettrochimici** sono dispositivi o processi che convertono energia chimica in energia elettrica o viceversa attraverso reazioni di ossidoriduzione che avvengono separatamente negli elettrodi.

I costituenti di un sistema elettrochimico sono:

- Elettrodi, ovvero due conduttori solidi (metalli o altri materiali) separati da un elettrolita
- Elettrolita, ovvero un conduttore ionico (liquido o solido) per il passaggio degli ioni
- Circuito esterno per il passaggio degli elettroni

Tipologie di sistemi elettrochimici:

- a. Celle galvaniche (pile) → converte energie chimica in elettrica mediante una reazione di ossidoriduzione spontanea
- b. Celle elettrolitiche (elettrolisi) → converte energia elettrica in chimica



ANODO = elettrodo in cui avvengono le reazioni di ossidazione (perdita di e^-)

CATODO = elettrodo in cui avvengono le reazioni di riduzione (acquisto di e^-)

la **polarità dei due elettrodi cambia** a seconda del sistema. Nelle **celle galvaniche**, come le pile, la reazione redox è spontanea e quindi gli elettroni fluiscono dall'anodo (che è negativo) al catodo (che è positivo). Nelle **celle elettrolitiche**, invece, la reazione non è spontanea ed è forzata da una fonte esterna di corrente: in questo caso, l'anodo si trova collegato al polo positivo del generatore e il catodo al polo negativo.

Tipi di conduttori

- **Elettronici:** metalli, grafite (trasporto di elettroni)
- **Ionici:** soluzioni elettrolitiche, sali fusi (trasporto di ioni)
- **Misti:** ossidi metallici particolari (trasporto di e^- e ioni)



Un **semielemento** (o **semicella elettrochimica**) è una parte di un sistema elettrochimico formata:

- da un **elettrodo** (metallo, grafite, platino...)
- a contatto con una **soluzione contenente ioni** dello stesso metallo (o altra specie redox)

in cui avviene una **semireazione di ossidoriduzione** (ossidazione o riduzione).

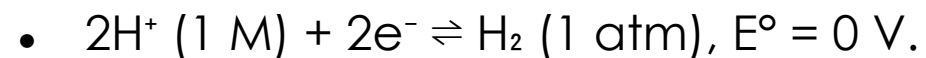
Esempi:

- $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) \mid \text{Zn} (\text{s})$
- $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \mid \text{Cu} (\text{s})$

Ogni semielemento possiede un proprio potenziale di riduzione.



I **potenziali redox standard** misurano la tendenza di una coppia redox (forma ossidata/forma ridotta) a subire la reazione di riduzione rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, a cui è convenzionalmente assegnato un potenziale di 0,00 V.



Significato:

- E° positivo $\rightarrow$ specie facilmente riducibile (ossidante forte).
- E° negativo $\rightarrow$ specie facilmente ossidabile (riducente forte).

Esempi:

- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ V}$
- $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$



L'**equazione di Nernst** calcola il potenziale di un elettrodo o di una cella elettrochimica in condizioni non standard

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

E = potenziale redox della semicella (condizioni reali)

E° = potenziale standard (condizioni standard: 1 M, 1 atm, 25 °C)

R = costante universale dei gas = 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹

T = temperatura in Kelvin

n = numero di elettroni scambiati nella semireazione

F = costante di Faraday = 96485 C·mol⁻¹

Q = quoziente di reazione = $\frac{[\text{prodotti}]^{\text{coefficienti}}}{[\text{reagenti}]^{\text{coefficienti}}}$

la forma semplificata prevede T=25°C (298 K), per cui $RT/F = 0,0257\text{V}$ e si ottiene (usando il logaritmo in base 10):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Se **[prodotti] > [reagenti]**, il log(Q) è positivo → E diminuisce

Se **[reagenti] > [prodotti]**, il log(Q) è negativo → E aumenta



Reazioni spontanee

Una reazione si definisce spontanea se la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) è negativa.

La relazione tra ΔG e la differenza di potenziale (E) è data dall'equazione:

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

n: numero di moli di elettroni trasferiti nella reazione redox.

F: Costante di Faraday, che rappresenta la carica di una mole di elettroni (circa 96485 Coulomb).

E: Differenza di potenziale o tensione della cella.



in condizioni standard: $\Delta G^\circ = -nF E_{cell}^\circ$

$E_{cell}^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0 \rightarrow$ reazione spontanea.

$E_{cell}^\circ < 0 \rightarrow \Delta G^\circ > 0 \rightarrow$ reazione non spontanea.

dalla termodinamica $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

per cui:

$$-nF E_{cell}^\circ = -RT \ln K$$

$$E_{cell}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Se **$E_{cell}^\circ > 0$** , allora $K > 1$: la reazione è spostata verso i prodotti (spontanea).

Se **$E_{cell}^\circ < 0$** , allora $K < 1$: la reazione è sfavorita, prevalgono i reagenti.

Se **$E_{cell}^\circ = 0$** , allora $K = 1$: equilibrio perfetto.



Pile a concentrazione

Una pila a concentrazione è una pila galvanica in cui gli elettrodi sono composti dallo stesso materiale e immersi nella **stessa specie chimica**, ma con **concentrazioni diverse** degli ioni in soluzione.

la differenza di potenziale deriva solo dal **gradiente di concentrazione**.

Ad esempio: pila Zn^{2+}/Zn

Semicella 1: Zn^{2+} (0,01 M) | Zn (s)

Semicella 2: Zn^{2+} (1,0 M) | Zn (s)

Reazione globale: $\text{Zn}^{2+}(\text{dilu.}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{conc.})$

gli elettrodi scorrono dall'elettrodo a concentrazione minore verso quello a concentrazione maggiore.



Reazioni redox in biomedicina

Metabolismo energetico

- Per la produzione di **ATP** nei mitocondri NADH e FADH₂ trasferiscono elettroni che riducono l'ossigeno a H₂O.
- Senza redox → nessuna respirazione cellulare

Trasporto e utilizzo dell'ossigeno

- L'**emoglobina** lega e rilascia O₂ grazie a variazioni dello stato redox del ferro ($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$).
- La **mioglobina** funziona in modo analogo a livello muscolare.

Detossificazione e difesa immunitaria

- Nei leucociti, enzimi come la **NADPH ossidasi** producono specie reattive dell'ossigeno (ROS) per distruggere i patogeni.
- Il **glutathione** (GSH/GSSG) è un sistema redox chiave per difendere le cellule dallo stress ossidativo.



Segnalazione cellulare

- Alcune molecole redox (es. NO, H₂O₂) agiscono come **messaggeri intracellulari**, modulando vie di segnalazione.
- L'equilibrio redox influenza processi come proliferazione, apoptosi e differenziamento.

Patologia

Squilibri redox → **stress ossidativo**, associato a:

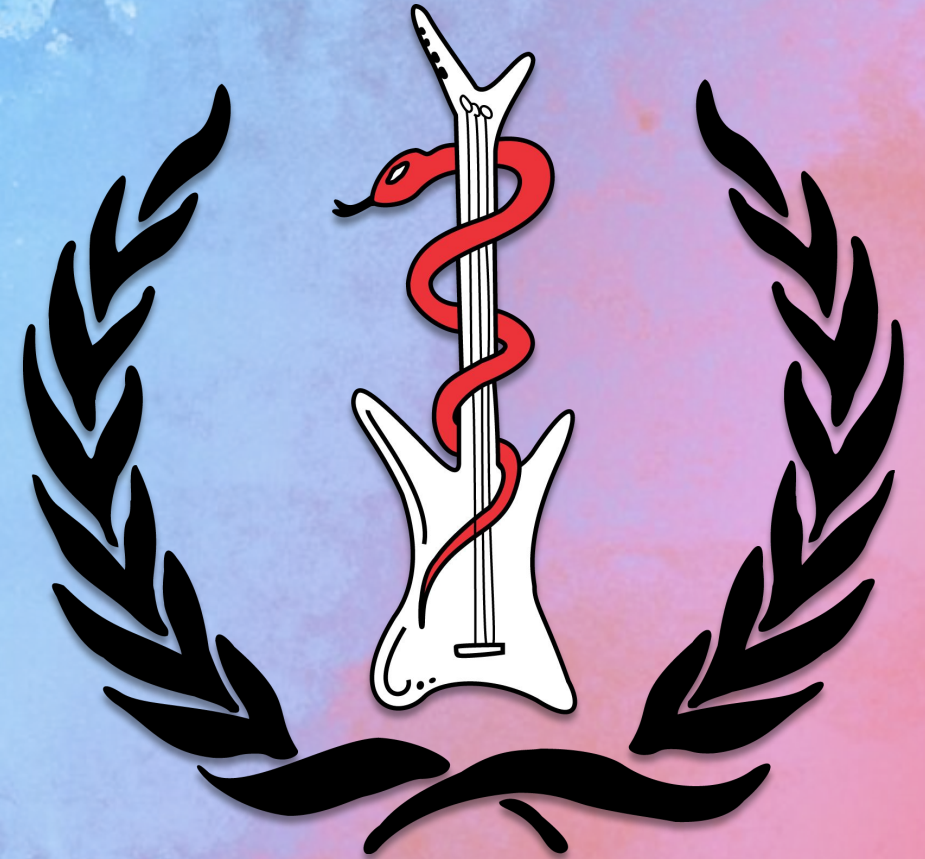
- Malattie neurodegenerative (Parkinson, Alzheimer)
- Malattie cardiovascolari
- Tumori
- Invecchiamento cellulare



Associazione Studenti e Prof di Medicina Uniti Per

***Grazie per
l'attenzione!***

Alla prossima!



Studenti e Prof Uniti Per



@studentieprofunitiper



info@studentieprofunitiper.it