

Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2015/2016*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Soluzioni

Definizione

- Si definisce *soluzione* una miscela omogenea di 2 o più sostanze, la cui composizione, entro certi limiti, può variare a piacere.
- Le soluzioni possono derivare dalla miscelazione di un solido in un liquido, di un liquido in un altro liquido oppure di un gas in un liquido.
- Generalmente, la sostanza che si trova in maggior quantità nella miscela si chiama *solvente*, mentre le sostanze disciolte si chiamano *soluti*.

Soluzioni

L'acqua come solvente

- Il solvente più comune, sia in laboratorio che in natura, è l'acqua.
- Dal momento che è una sostanza polare ed ha un'elevata costante dielettrica, l'acqua è un buon solvente per molte sostanze ioniche.
- Per la sua polarità l'acqua può formare legami dipolo-ione e può solvatare cationi e anioni.
- Per il grande valore della sua costante dielettrica (80), l'acqua può dissociare ioni e diminuire l'attrazione tra ioni di carica opposta quando essi siano stati solvatati.

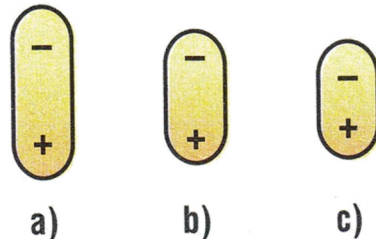
Soluzioni

La dissoluzione delle sostanze

- E' molto importante per il chimico conoscere la solubilità delle sostanze, ma non è sempre facile spiegare o prevedere i motivi per cui una determinata sostanza è molto o poco solubile in un determinato solvente.
- I fattori che determinano la solubilità di una sostanza in un'altra sono vari e complessi, spesso agiscono in contrasto tra di loro e in maniera imprevedibile.

Soluzioni

La dissoluzione delle sostanze



Distribuzione delle cariche in una molecola polare (a), debolmente polare (b) e apolare (c).

- Ad esempio, quando si mette il cloruro solido cristallino in acqua, le molecole di acqua si orientano verso gli ioni che si trovano sulla superficie di ogni cristallo, disponendosi con la parte negativa verso gli ioni positivi o con la parte positiva verso gli ioni negativi.

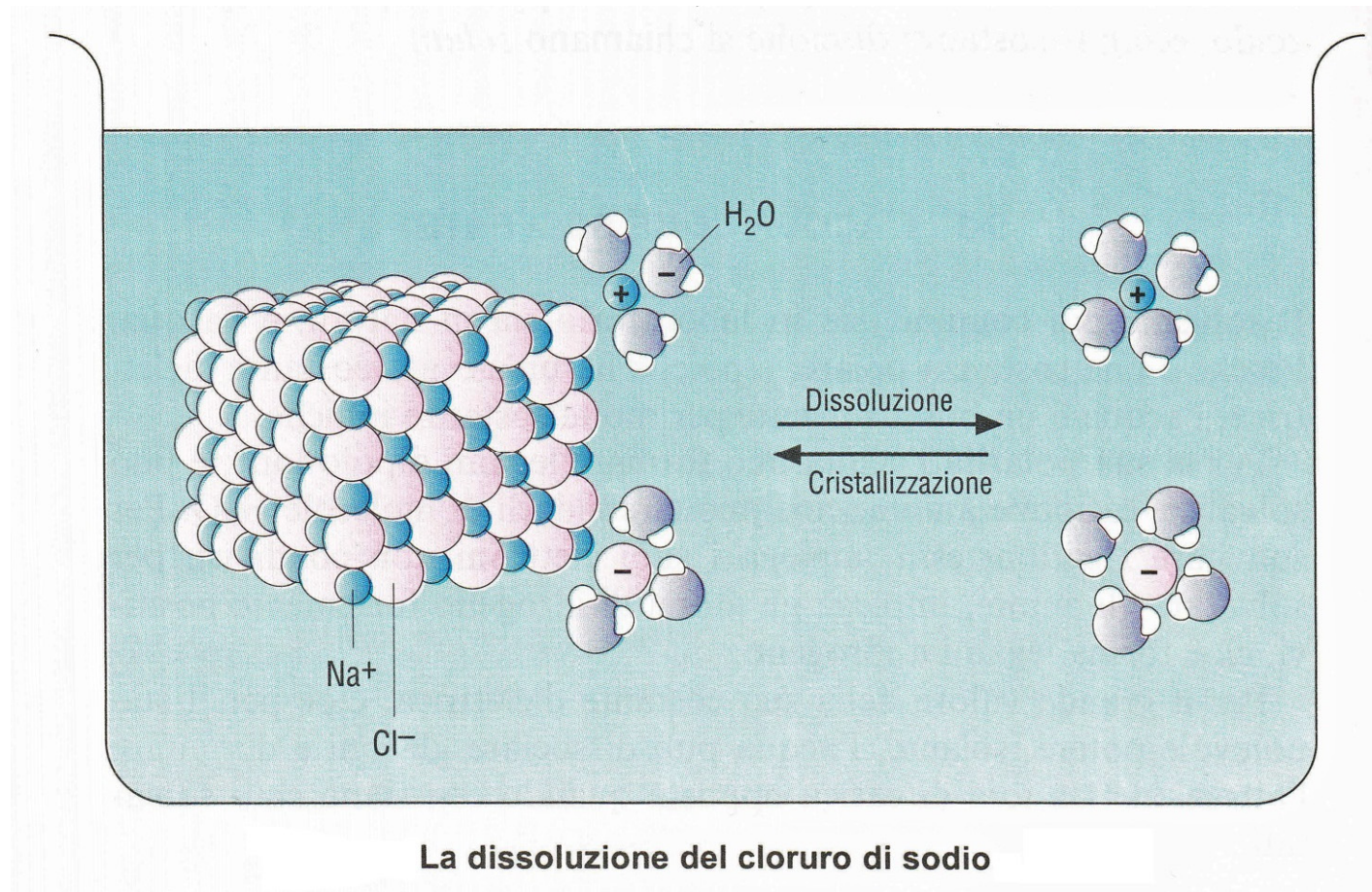
Soluzioni

La dissoluzione delle sostanze

- Esse attraggono gli ioni del sale, indebolendo l'attrazione elettrostatica fra i cationi Na^+ e gli anioni Cl^- .
- Possono, quindi, agire sempre più profondamente nel reticolo cristallino, circondando i singoli ioni con un involucro di molecole d'acqua, cioè isolando gli ioni stessi l'uno dall'altro e consentendo loro di disperdersi nel solvente, cioè di sciogliersi.

Soluzioni

La dissoluzione delle sostanze



Soluzioni

La dissoluzione delle sostanze

- Si può, pertanto, dire che NaCl si scioglie nell'acqua perché l'attrazione degli ioni per le molecole d'acqua è maggiore dell'attrazione reciproca degli ioni nel reticolo cristallino.
- Infatti, in un solvente come il benzene (C₆H₆), la cui molecola non è polare, NaCl non si scioglie.
- In generale si può dire che ogni sostanza tende a sciogliersi in solventi simili ad essa (es., composti ionici in solventi polari, sostanze non ioniche in solventi non polari).

Soluzioni

La solubilità delle sostanze

- La quantità di una sostanza che si può sciogliere in un determinato solvente dipende, oltre che dalla natura del soluto e del solvente, anche dalla temperatura.
- Se ad una data temperatura mescoliamo una sostanza solubile in una quantità limitata di acqua, questa tende a disperdere le particelle del solido facendole passare gradualmente in soluzione.
- Allo stesso tempo, tuttavia, le particelle hanno una tendenza opposta di ritornare allo stato cristallino.

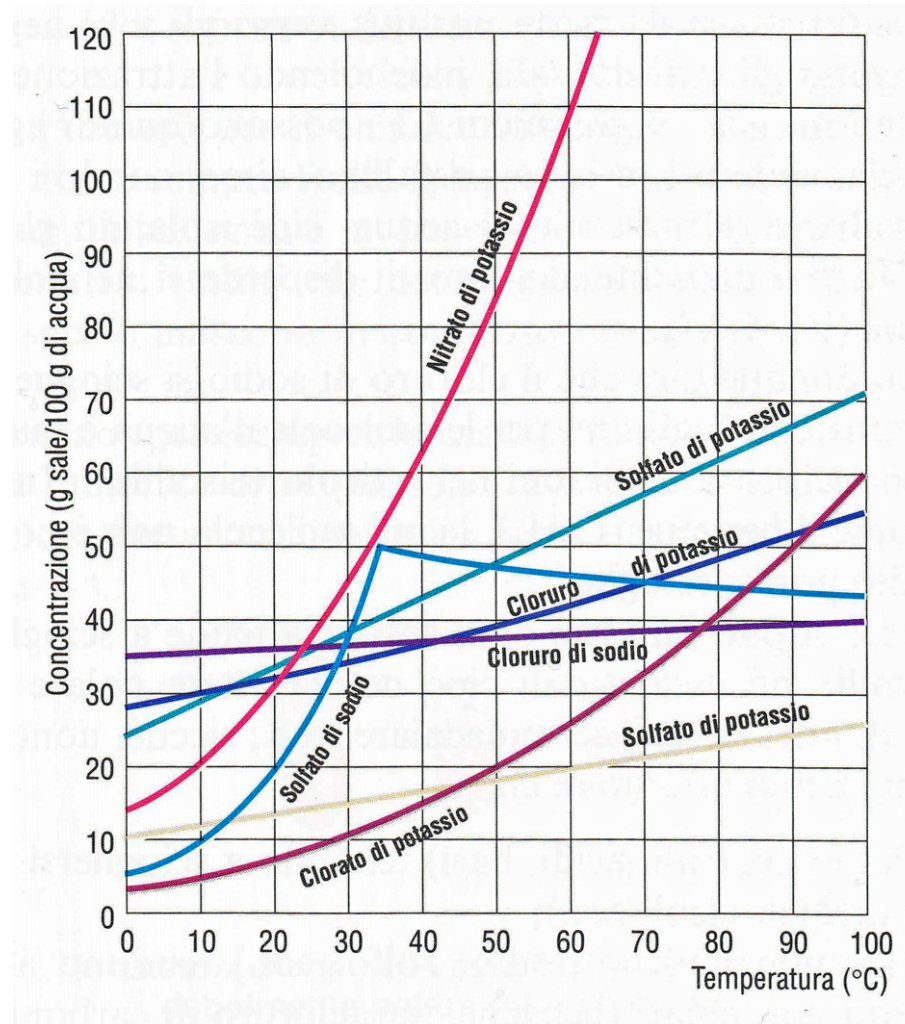
Soluzioni

La solubilità delle sostanze

- Queste 2 tendenze agiscono continuamente fino a quando non si raggiunge uno stato di equilibrio in cui esse si bilanciano.
- A questo punto non è più possibile disciogliere altra sostanza, vale a dire la *soluzione è satura*, a quella temperatura.
- La quantità massima di sostanza che si può sciogliere in una determinata quantità di solvente ad una certa temperatura, vale a dire la *concentrazione della soluzione satura*, rappresenta la solubilità di quella sostanza in quel solvente, alla temperatura indicata.

Soluzioni

La solubilità delle sostanze



Soluzioni

La solubilità delle sostanze

- Nella maggior parte dei casi, con l'aumentare della temperatura la solubilità di una sostanza in un'altra aumenta.
- Una soluzione satura si può ottenere sia aggiungendo il solido al liquido sino al limite di solubilità, sia evaporando una soluzione diluita in modo da allontanare una parte del solvente.
- Di norma, quando in una soluzione vi è un eccesso di soluto, cioè un *corpo di fondo* che persiste anche dopo agitazione, la soluzione è satura.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- La solubilità di una sostanza nell'acqua dipende principalmente da 2 fattori: l'energia reticolare del solido e l'energia di idratazione degli ioni.
- L'*energia reticolare* è una misura dell'attrazione elettrica tra gli ioni di carica opposta.
- Quanto più piccoli sono gli ioni e quanto maggiori sono le loro cariche, tanto maggiore è l'energia reticolare, e quindi tanto più stabile è il cristallo.

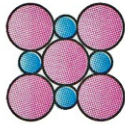

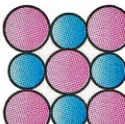
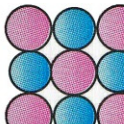
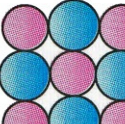
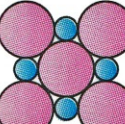
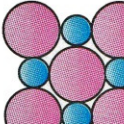
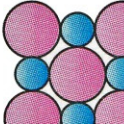
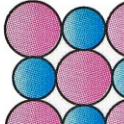
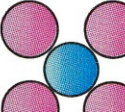
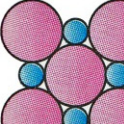
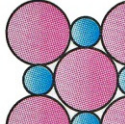
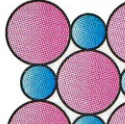
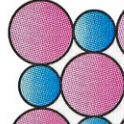
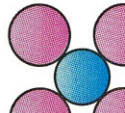
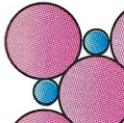
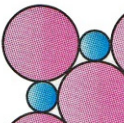
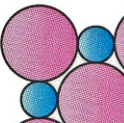
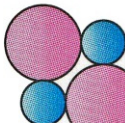
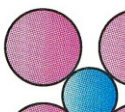
Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- *L'energia di idratazione* (o calore o entalpia di idratazione) è una misura dell'attrazione degli ioni verso le molecole polari di acqua.
- Quanto più è piccolo lo ione, tanto maggiore è l'energia di idratazione, e quindi tanto più facile è la dissoluzione dello ione.
- Tuttavia, non sempre è facile trovare una relazione tra l'andamento della solubilità e i valori delle energie reticolari e dei calori di idratazione.
- E' spesso necessario considerare anche la variazione di entropia che si registra a seguito della dissoluzione della sostanza.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	 2,7	 43	 930	 m.sol.	 m.sol.
Cl ⁻	 640	 360	 355	 770	 m. sol.
Br ⁻	 1460	 900	 680	 1000	 1240
I ⁻	 m. sol.	 m. sol.	 1480	 1200	 440

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- Se si considera la solubilità degli alogenuri alcalini in relazione alle dimensioni degli ioni, è possibile notare che:
 - i fluoruri sono tanto più solubili quanto più è grande il catione (es., $\text{CsF} > \text{RbF} > \text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$);
 - gli ioduri sono tanto più solubili quanto più piccolo è il catione ($\text{CsI} < \text{RbI} < \text{KI} < \text{NaI} < \text{LiI}$);
 - i sali che hanno gli ioni entrambi piccoli (LiF) o entrambi grossi (CsI) sono tra i meno solubili.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- Si consideri la solubilità in acqua dei solfati di calcio, stronzio e bario: CaSO_4 solubile, SrSO_4 poco solubile, BaSO_4 insolubile.
- La solubilità di questi sali diminuisce all'aumentare del raggio del catione.
- Le energie reticolari di queste 3 sostanze sono quasi uguali, dipendendo dalla somma dei raggi ionici $1/(r^+ + r^-)$.
- Dal momento che il raggio dell'anione è molto più grande di quello dei cationi, la somma $r^+ + r^-$ resta quasi costante al variare del raggio del catione.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- La diminuzione di solubilità lungo la serie deve essere attribuita allora alla diversa energia di idratazione dei cationi.
- Dal momento che questa è tanto più grande quanto più piccolo è il catione, risulta che, dei 3 cationi, il calcio è quello che ha più tendenza a circondarsi di molecole di acqua, giustificando la maggiore solubilità del solfato di calcio.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- Si consideri la solubilità dei fluoruri: CaF_2 insolubile, SrF_2 poco solubile, BaF_2 solubile.
- La solubilità dei 3 fluoruri ha un andamento contrario a quello dei solfati.
- Lo ione fluoruro, infatti, ha un raggio piccolo, sicché il calcio risulta il più fortemente legato nel reticolo cristallino, giustificando la minore solubilità del fluoruro di calcio.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- Si può, dunque, dire che, in generale, i sali di calcio, stronzio e bario derivanti da anioni di grandi dimensioni (es., solfati, cromati) hanno solubilità decrescente dal calcio al bario.
- Al contrario, i composti derivanti da anioni piccoli (es., fluoruri) hanno solubilità crescente dal calcio al bario.
- I sali derivanti da anioni di dimensioni intermedie (es., carbonati) hanno solubilità quasi uguali tra loro.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- Si consideri la solubilità di una serie di sali costituiti da ioni entrambi monovalenti, o entrambi bivalenti o entrambi trivalenti, come NaCl, MgSO₄, AlPO₄.
- Si deve tener presente che, quanto maggiore è la carica di uno ione, tanto maggiore è l'attrazione che esso esercita sulle molecole polari di H₂O, ma tanto maggiore risulta anche l'attrazione tra ioni nel solido.
- Un aumento della carica sembra favorire sia la solubilità sia l'insolubilità.

Soluzioni

Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni

- In molti casi, tuttavia, sembra che un aumento di carica sia del catione che dell'anione favorisca l'insolubilità.
- La solubilità dei 3 sali diminuisce nell'ordine:
 $\text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{AlPO}_4$.
- D'altra parte, un aumento della carica di uno solo dei 2 ioni non fa variare di molto la solubilità.
- NaCl , MgCl_2 e AlCl_3 sono tutti notevolmente solubili, come anche NaCl , Na_2SO_4 e Na_3PO_4 .

Soluzioni

La concentrazione delle soluzioni

- La *concentrazione* di una soluzione indica la quantità del soluto rispetto alla quantità del solvente.
- Essa viene espressa generalmente in unità basate sul rapporto *peso/peso* o sul rapporto *peso/volume*.
- Per soluzioni di liquidi in liquidi si usa anche il rapporto *volume/volume*.

Soluzioni

La concentrazione delle soluzioni

- In chimica analitica i modi più usati per esprimere la concentrazione delle soluzioni sono i seguenti:
 - percentuale in peso (*peso/peso*);
 - quantità in peso nel volume (*peso/volume*);
 - molarità (*peso/volume*);
 - normalità (*peso/volume*).

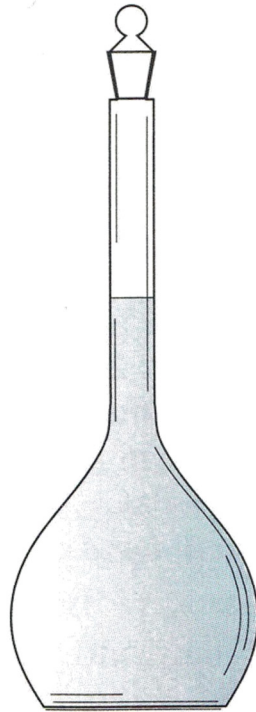
Soluzioni

La concentrazione delle soluzioni

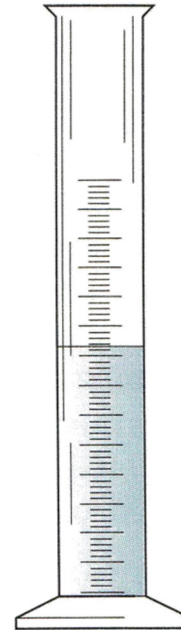
- Per preparare *soluzioni a titolo noto* (o *titolate*), cioè di concentrazione esattamente nota, si utilizzano speciali recipienti, chiamati matracci, che hanno inciso sul collo un segno con l'indicazione esatta del volume.
- Se per preparare le soluzioni titolate si adoperano sali che si trovano cristallizzati in forma di idrati, si deve tener conto dell'acqua di cristallizzazione, cioè del numero delle molecole di acqua unite con una molecola del sale.

Soluzioni

La concentrazione delle soluzioni



a)



b)

a) Matraccio o palloncino tarato; b) Cilindro graduato