

Unità didattica 2.1

Miscela e soluzioni

- **Miscela omogenee ed eterogenee** di interesse biologico (soluzioni, sospensioni, colloidie aerosol).
- **Soluzioni** gassose, liquide e solide.
- **L'acqua** come solvente polare. **Solubilità**: i soluti ionici e non ionici. Proprietà degli elettroliti. Gli elettroliti nei fluidi biologici. Solubilità dei gas nei liquidi: la legge di Henry.
- **Unità di misura della concentrazione delle soluzioni**: percentuali peso/peso, peso/volume, volume/volume. Molarità, molalità, frazione molare. Cenni sulle soluzioni non ideali. Il comportamento dei soluti nello spazio intracellulare e il coefficienti di attività. Il concetto di equivalente in ambito biomedico.
- **La concentrazione nelle miscele di gas**: la legge di Dalton. L'aria e la sua composizione, aria inspirata e aria espirata.

TIPI DI MISCELE

Tabella 6.1 Tipi di sistemi.

Dimensioni delle particelle di soluto (p)	Sistema	Esempi
$p < 10^{-9} \text{ m (nm)}$	Sistema omogeneo (soluzione)	Acqua salata Acqua zuccherata
$10^{-9} \text{ m} < p < 10^{-6} \text{ m (nm} < p < \mu\text{m)}$	Sistema microeterogeneo (dispersione o soluzione colloidale)	Panna montata Miscela di proteine in acqua Fumo Nebbia Plasma
$p > 10^{-6} \text{ m } (\mu\text{m})$	Sistema eterogeneo (sospensione)	Sangue

Il concetto di miscela omogenea o eterogenea dipende dalle dimensioni della fase dispersa

TIPI DI MISCELE

- Se il diametro delle particelle della fase dispersa è maggiore di 1 μm (10^{-6} m) abbiamo una **sospensione**, cioè un sistema eterogeneo caratterizzato da due fasi separabili per effetto della gravità (ne è un esempio il sangue);
- Se il diametro delle particelle della fase dispersa è inferiore a 1 μm (10^{-6} m) ma maggiore di 1 nm (10^{-9} m) si parla di **dispersione o soluzione colloidale o colloide**, cioè un sistema microeterogeneo (per esempio fumo, nebbia, panna montata, miscela di proteine in acqua) caratterizzato da alcune proprietà tipiche delle soluzioni e da altre tipiche delle sospensioni;
- Se il diametro delle particelle o delle molecole della fase dispersa è inferiore a 1 nm abbiamo invece una **soluzione vera e propria** (come l'acqua salata), che è un sistema omogeneo.

TIPI DI SOLUZIONI

La soluzione è una miscela omogenea di più composti chimici.

La soluzione è costituita da una fase disperdente, chiamata **solvente** (che nei sistemi biologici, nella maggior parte dei casi, è l'acqua), e da una o più fasi disperse, chiamate **soluto**.

- ❑ Nelle soluzioni ideali le interazioni intermolecolari sono trascurabili, mentre in quelle reali possono diventare determinanti.
- ❑ Nella cellula, a causa dell'elevato numero di macromolecole e soluti intracellulari, le soluzioni possono comportarsi come reali. In questi casi è necessario introdurre un fattore correttivo:

il coefficiente di attività (y) : esprime la concentrazione effettiva dei soluti, o l'**attività (a ; $a = y \times C$)**

SOLUZIONI GASSOSE: Le soluzioni gassose sono costituite da un soluto disperso in un solvente gassoso. Le soluzioni gassose, essendo comunque miscele gassose, sono soggette alle leggi dei gas.

Se in un recipiente abbiamo due gas A e B:

$$P_A V = n_A R T \quad \text{e} \quad P_B V = n_B R T$$

dove P_A e P_B sono le pressioni parziali dei gas A e B.

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B$$

legge di Dalton

La pressione totale di una miscela gassosa è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas costituenti la miscela o anche in una miscela ciascun gas esercita una pressione proporzionale alla sua concentrazione.

Frazione inalabile

- oltre i 7 μm : cavità orale e nasale
- fino a 7 μm : laringe
- fino a 4,7 μm : trachea e bronchi primari
- fino a 3,3 μm : bronchi secondari

Frazione respirabile

- fino a 2,1 μm : bronchi terminali
- fino a 1,1 μm : alveoli polmonari

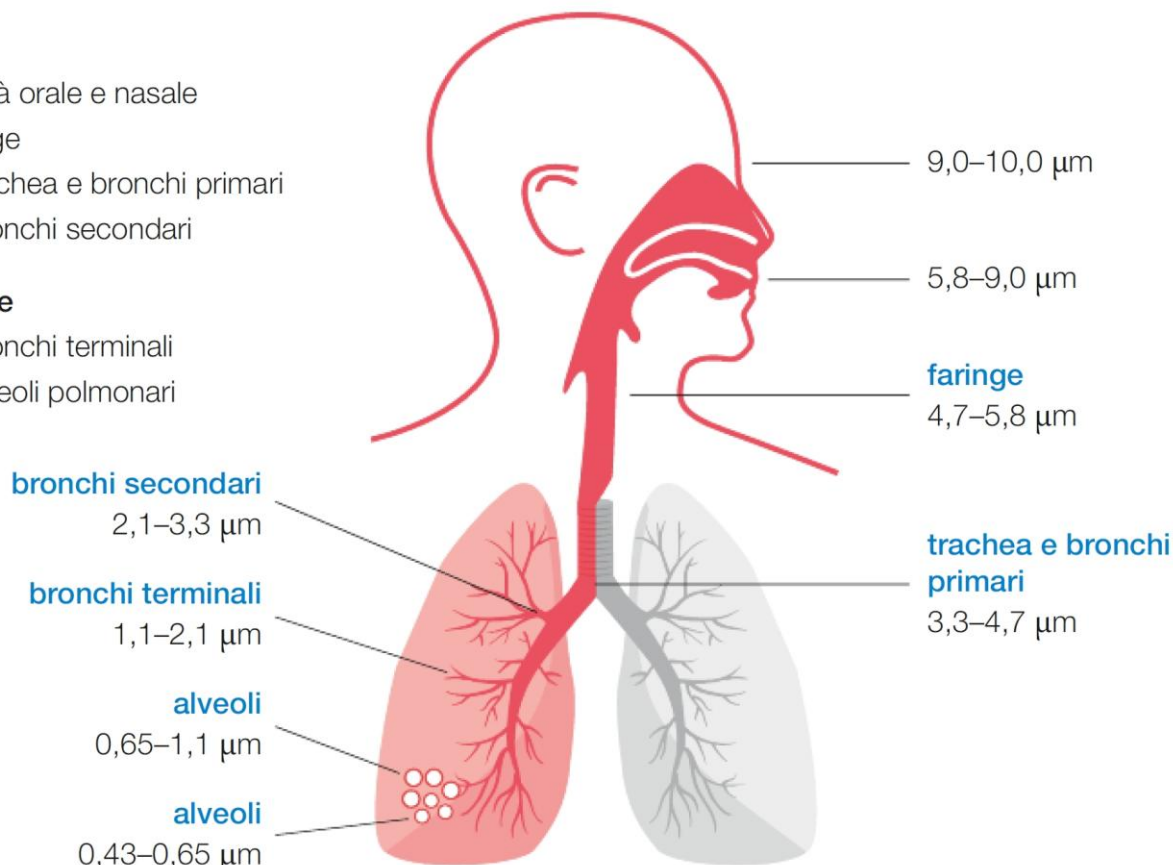


Figura 6.1 Livelli di deposizione polmonare a seconda del diametro delle particelle.

Quando invece la fase dispersa è costituita da **particelle liquide** (come in una nebbia) o **solide** (per esempio fumo) si parla di sistemi microeterogenei con il nome generico di **aerosol**. Gli aerosol, prodotti sia naturalmente sia dall'attività umana, sono costituiti da microparticelle meglio note con il termine di polveri sottili.

Le **SOLUZIONI LIQUIDE** sono costituite da un soluto disperso in un solvente liquido.

- ❑ Tre tipi di soluzioni in fase liquida, a seconda della natura del soluto (gas, liquido o solido) che si scioglie nel solvente: **soluto gassoso** disciolto in un solvente liquido (l'acqua gasata in cui il soluto è il gas CO_2);
- ❑ **soluto liquido** disciolto in un solvente liquido (acqua e alcol etilico);
- ❑ **soluto solido** disciolto in un solvente liquido (acqua salata o acqua zuccherata, in cui il soluto è un solido come il cloruro di sodio o il saccarosio).

Le **soluzioni colloidali** (chiamate anche **sol**) sono costituiti o da molecole, con dimensioni tra 1 nm e 1 μm (proteine, acidi nucleici), o da vere e proprie microparticelle di solido disperse nel solvente liquido.

Le **soluzioni solide** sono costituite da un soluto disperso in un solvente solido (es. leghe metalliche: leghe dentarie di leghe nichel-cromo)

*I **gel** sono miscele microeterogenee in cui i solidi sono dispersi uniformemente nei liquidi in modo da formare una specie di intelaiatura in tutto il sistema. Sono gel le diverse gelatine e la gomma naturale.*

Riepilogando...

Tabella 6.2 Tipi di miscele.

Fase disperdente (chiamata <i>solvente</i> solo nelle soluzioni)	Fase dispersa (chiamato <i>soluto</i> solo nelle soluzioni)	Sistema	Esempio
Gas	Gas	Omogeneo	Aria
	Liquido	Microeterogeneo	Nebbia
	Solido		Fumo
Liquido	Gas	Omogeneo	CO ₂ in acqua
	Liquido		Alcol in acqua
	Solido		NaCl in acqua
	Liquido	Microeterogeneo (colloide)	Emulsione acqua-olio
	Solido		Proteine in acqua
	Solido	Eterogeneo	Sospensione di cellule in acqua
Solido	Gas	Omogeneo	H ₂ su palladio (Pd)
	Liquido		Mercurio (Hg) in cadmio (Cd), lega dentaria
	Solido		Leghe, per esempio ottone, zinco (Zn) in rame (Cu)

6.3 Le caratteristiche distintive delle soluzioni

Alcune proprietà delle soluzioni sono riportate di seguito:

1. **La distribuzione delle particelle in una soluzione è uniforme.**

Ogni parte di una soluzione ha esattamente la stessa composizione e le stesse proprietà di ogni altra parte. Questa infatti è la definizione di "omogeneo". Di conseguenza, non è possibile dire se una soluzione è costituita dal solvente puro semplicemente guardandola. Un bicchiere di acqua pura apparentemente è uguale a un bicchiere di acqua che contiene disciolti dei sali o dello zucchero. In taluni casi è possibile affermare di trovarsi in presenza di una soluzione, guardandola; per esempio, se la soluzione è colorata e noi sappiamo che il solvente è incolore.

2. **I componenti di una soluzione non si separano nel corso del tempo.**

Una soluzione di aceto (acido acetico in acqua), per esempio, non si separerà mai.

3. **Una soluzione non può essere separata nei suoi componenti attraverso la filtrazione.**

Sia il solvente che il soluto passano attraverso un filtro di carta.

4. **Per un dato soluto e solvente è possibile fare soluzioni in diverse proporzioni.**

Per esempio, è possibile fare una soluzione di 1 g di glucosio in 100 g di acqua o 2 g, o 6 g, o 8.7 g o qualsiasi altra quantità di glucosio, fino al limite di solubilità di tale sostanza in acqua (Sezione 6.4).

5. **Le soluzioni sono quasi sempre trasparenti.**

Le soluzioni possono essere incolore o colorate, ma solitamente è possibile guardare attraverso di esse. Le soluzioni solide costituiscono un'eccezione.

6. **Le soluzioni possono essere separate nei loro componenti puri.**

I metodi comuni di separazione dei componenti delle soluzioni includono la distillazione e la cromatografia. La separazione di una soluzione nei suoi componenti rappresenta un cambiamento fisico, non un cambiamento chimico.

SOLUBILITA'

Un soluto A si scioglie in un solvente B quando l'energia dei legami A-B è paragonabile o maggiore dell'energia dei legami A-A e B-B. Poiché l'energia dei legami dipende dalla natura chimica di solvente e soluto, ogni sostanza si scioglierà in solventi che hanno proprietà simili; ogni simile scioglie il suo simile:

- le sostanze polari si sciolgono in quelle polari;
- le sostanze apolari si sciolgono in quelle apolari.

- ❖ Si definisce **solubilità** di un soluto in un solvente, **a una data temperatura**, la massima quantità di tale soluto che, a quella temperatura, si scioglie in una determinata quantità di solvente.
- ❖ La solubilità in genere viene espressa come **grammi di soluto disciolti in 100 grammi di solvente.**



- ✓ La tendenza di due o più liquidi a dar vita a una soluzione è spesso indicata con il termine di **miscibilità**.
- ✓ Due liquidi possono mescolarsi tra loro in tutte le proporzioni (*miscibilità completa*), oppure solo in certi intervalli di concentrazione (*miscibilità parziale*), oppure possono *non* essere *miscibili*

Figura 6.4 Quando due liquidi non sono miscibili, formano due fasi distinte e il liquido meno denso si deposita al di sopra di quello più denso, come si vede in questo imbuto separatore.

Oltre alle caratteristiche chimiche del soluto e del solvente, anche altri fattori possono influenzare la solubilità di una sostanza:

- ☐ temperatura;
- ☐ pressione;
- ☐ presenza di altre sostanze che, pur non interagendo, ne influenzano la solubilità.

Tanto più il passaggio in soluzione comporta una diminuzione di energia libera, tanto più la sostanza è solubile.

L'ACQUA COME SOLVENTE

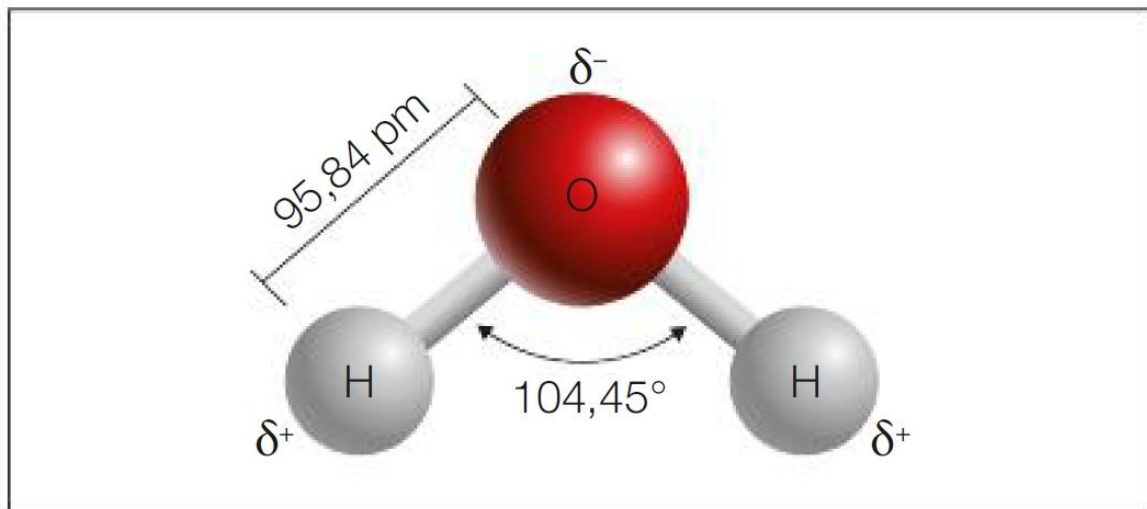
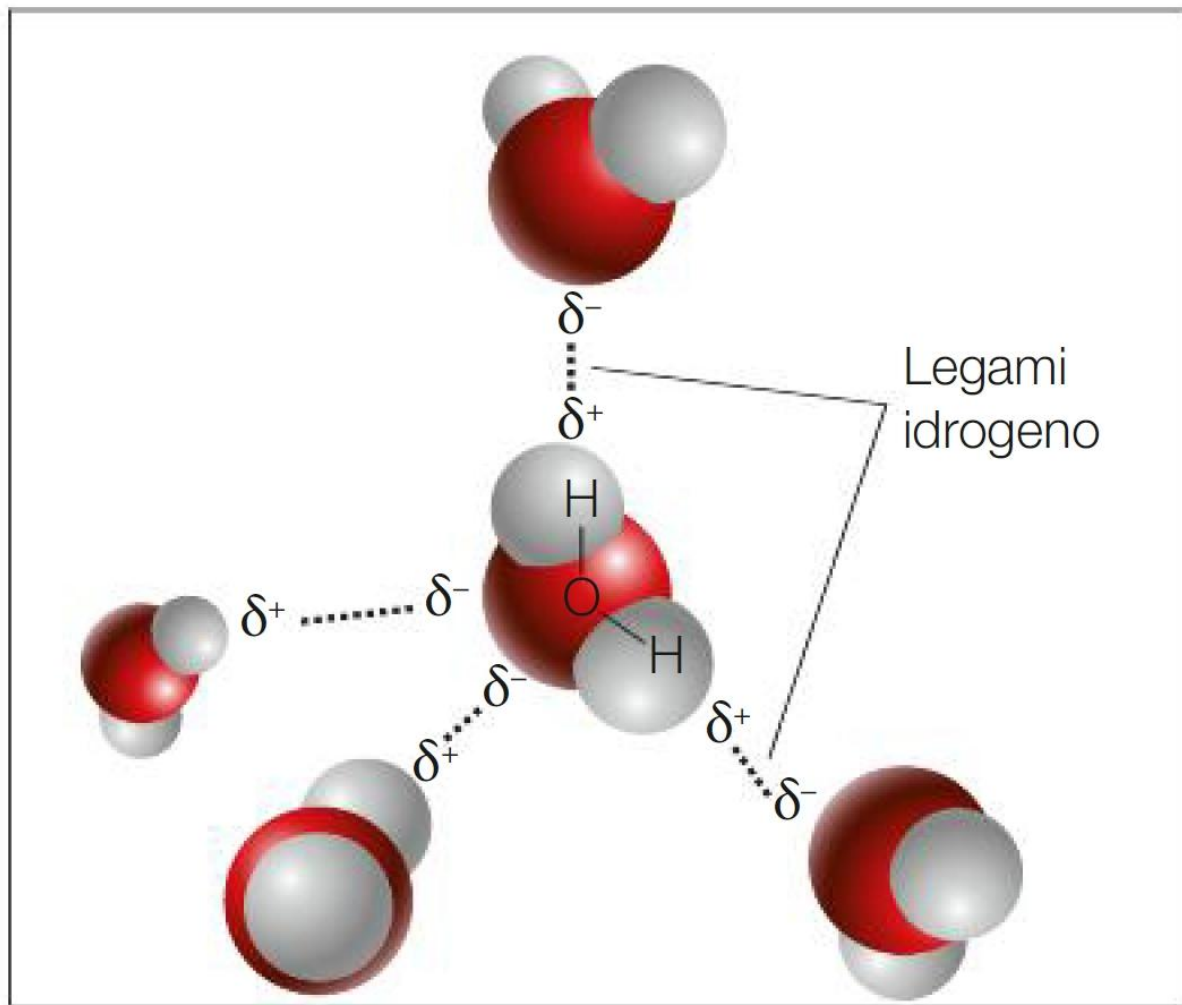


Figura 6.5 Polarizzazione della molecola di acqua.

La forma della molecola d'acqua fa sì che la parte positiva (data dagli atomi di idrogeno) e la parte negativa (l'atomo di ossigeno) siano ben separate nello spazio, generando un dipolo;

data la grande differenza di elettronegatività tra ossigeno e idrogeno, le cariche del dipolo (momento dipolare) sono molto accentuate



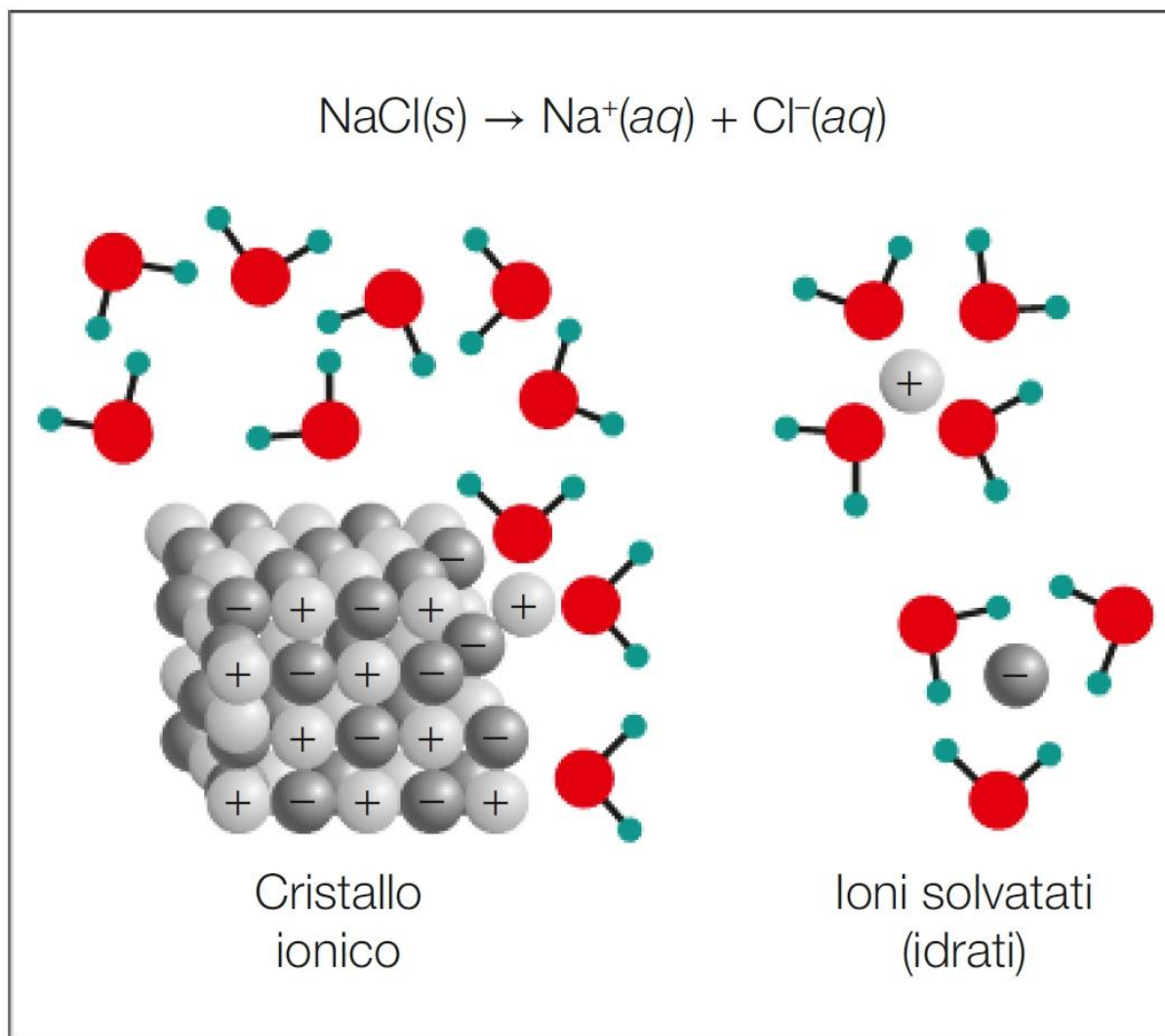
- ✓ L'elevato valore del momento dipolare dell'acqua e la capacità di organizzarsi attraverso una rete di legami idrogeno fa sì che essa sia il composto liquido con la **più alta costante dielettrica** a temperatura ambiente

Figura 6.6 Legami idrogeno tra le molecole di acqua.

L'ACQUA E I SOLUTI IONICI

Tutte le sostanze che in soluzione sono presenti in forma ionica sono chiamate elettroliti.

Figura 6.7 NaCl: formazione degli ioni idrati.



Proprietà degli elettroliti

- nell'acqua gli ioni migrano da una zona all'altra, mantenendo le loro cariche.
- le *soluzioni di ioni conducono la corrente* :i cationi migrano verso l'elettrodo negativo, detto **catodo**, mentre gli anioni migrano all'elettrodo positivo, detto **anodo**.
- Il movimento degli ioni genera una corrente elettrica. La migrazione degli ioni chiude il circuito con la batteria e può portare all'accensione di una lampadina

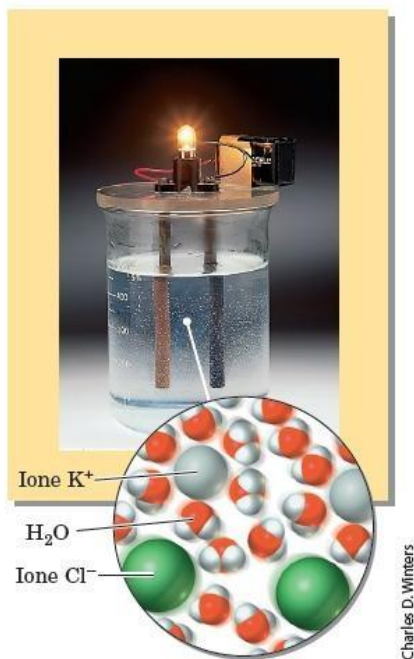


FIGURA 6.10 La conduttanza di un elettrolita. Quando un elettrolita, come il KCl, viene disciolto in acqua producendo ioni mobili, la loro migrazione chiude un circuito accendendo una lampadina. Gli ioni di ogni unità di KCl sono dissociati in K^+ e Cl^- . Gli ioni Cl^- vanno verso l'elettrodo positivo e gli ioni K^+ si muovono verso l'elettrodo negativo, trasportando in questo modo le cariche attraverso la soluzione.

- ❑ Una sostanza, quale ad esempio il cloruro di potassio, in grado di condurre la corrente elettrica quando sciolta in acqua o quando è presente allo stato fuso, è detta **elettrolita**.
- ❑ Gli ioni potassio, K^+ , idratati portano le cariche positive e gli ioni cloruro, Cl^- , portano quelle negative; come risultato, se gli ioni sono presenti, la lampadina si accende vivacemente. Una sostanza che non è in grado di condurre la corrente è detta **non elettrolita**.

L'acqua distillata, per esempio, è un non elettrolita. La lampadina non si accende se nel recipiente è presente solo acqua distillata. se nel recipiente viene introdotta acqua del rubinetto, la lampadina si accende debolmente, perché contiene abbastanza ioni da condurre la corrente elettrica, ma la loro concentrazione è così bassa che la soluzione conduce elettricità in minima parte.

L'ACQUA E I SOLUTI MOLECOLARI

L'elevato momento dipolare e la capacità di formare legami idrogeno rendono l'acqua un ottimo solvente anche per le sostanze che allo stato solido non siano costituite da ioni, ma da molecole.

- *molecole che presentano legami covalenti polarizzati, e quindi cariche elettriche parziali, sono in grado di interagire con i dipoli dell'acqua.*
- *Le sostanze non polari, invece, sono poco o per niente solubili in acqua.*

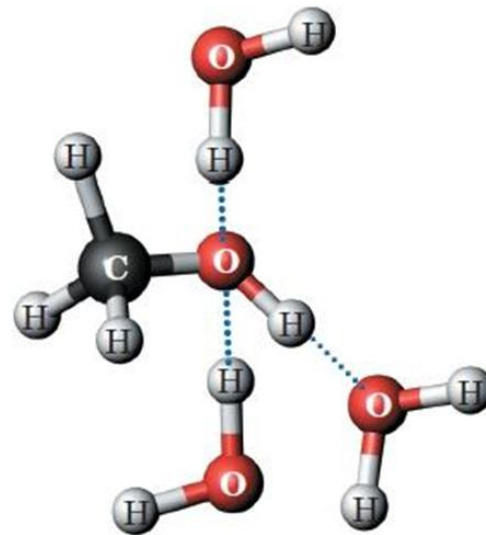


FIGURA 6.11 La solvatazione di un composto covalente polare da parte dell'acqua. Le linee tratteggiate rappresentano i legami idrogeno.

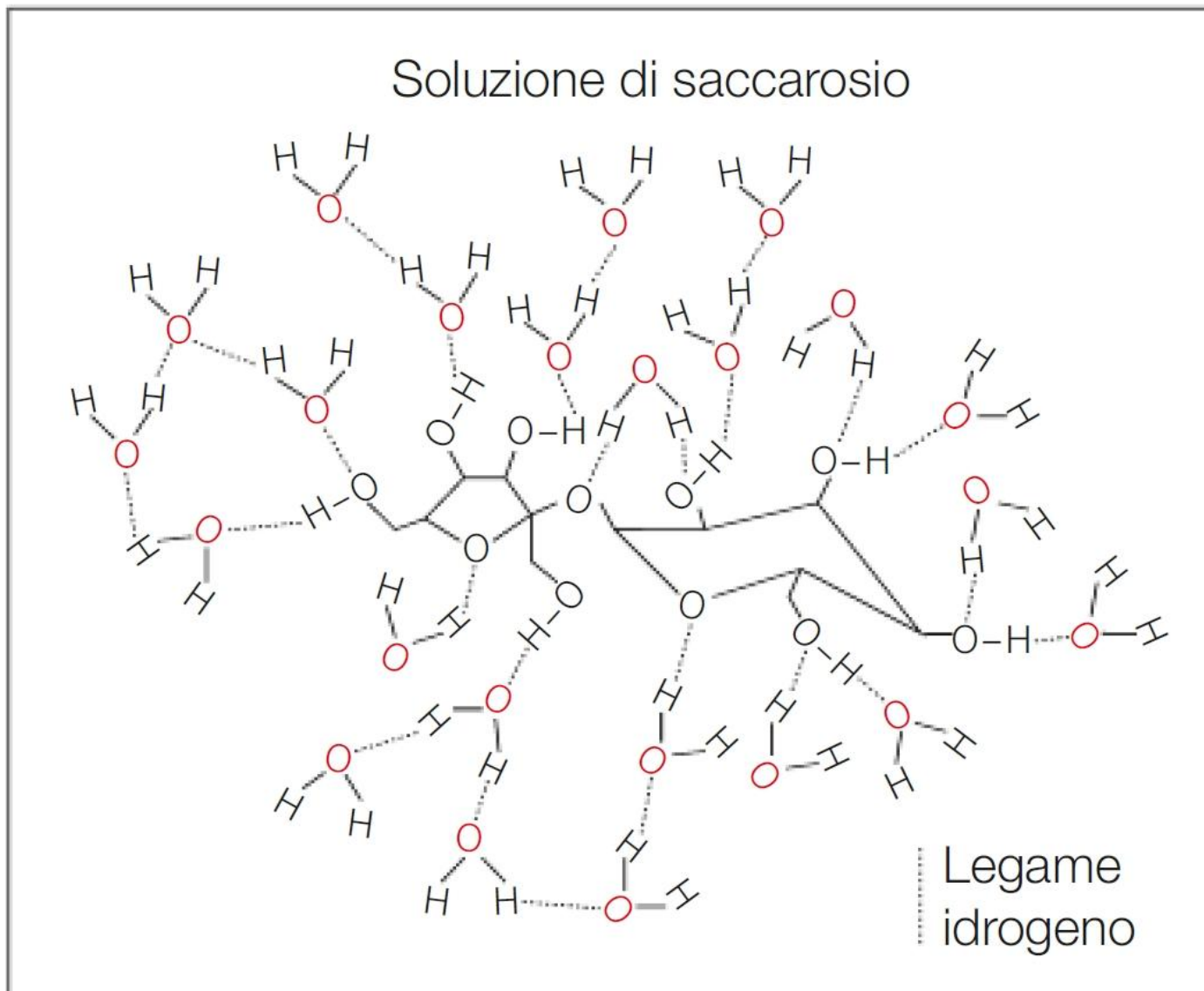


Figura 6.8 Saccarosio idrato.

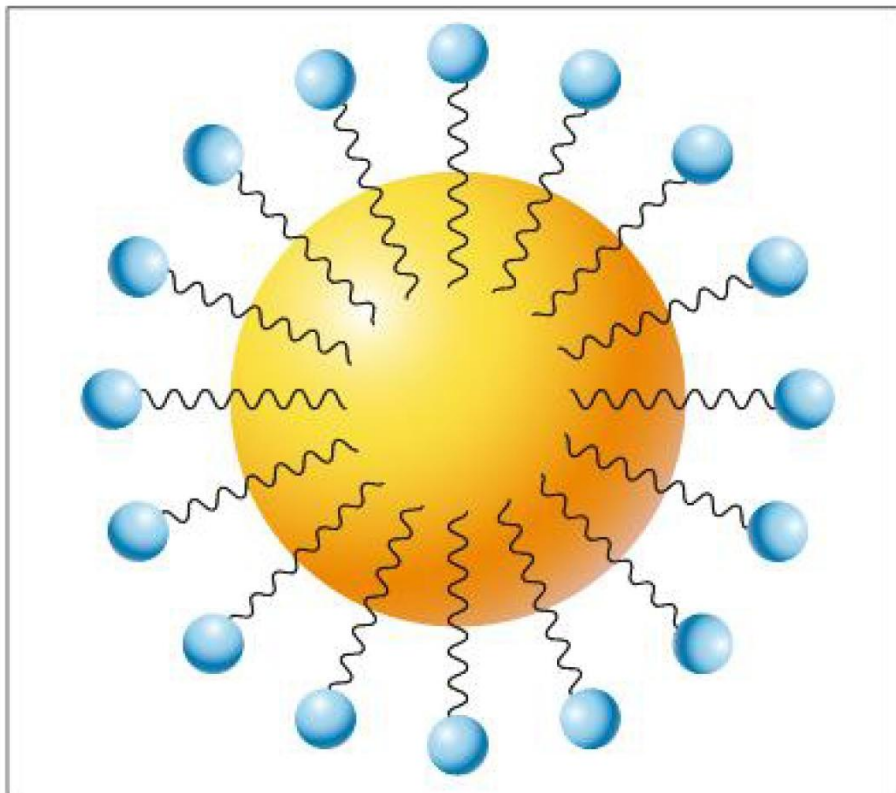


Figura 6.9 Micella sferica.

- Alcune sostanze, come per esempio i *detergenti* o i *fosfolipidi*, hanno una parte della molecola polare e una parte non polare: sono dette **sostanze anfipatiche**.
- La parte non polare della molecola rende queste sostanze poco solubili e, quando la concentrazione nella soluzione supera un certo valore caratteristico di ogni singola sostanza e definita *concentrazione micellare critica (CMC)*, esse si aggregano formando delle **micelle**.

SOLUBILITA' DEI GAS NEI LIQUIDI: LA LEGGE DI HENRY

A temperatura costante la quantità di un gas che si scioglie in un dato volume di liquido è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas.

la quantità di gas che si scioglie non dipende solo dalla pressione ma anche dalla temperatura.

Es. solubilità O_2

$$\text{solubilità di } O_2 = kP_{O_2}$$

dove k è coefficiente di solubilità

la concentrazione di un gas all'interno di un liquido in condizioni di equilibrio può essere espressa come pressione parziale del gas a contatto col liquido.

$$\text{solubilità di un gas} = kP_{\text{gas}}$$

Riassumendo.....

i fattori che influenzano la solubilità di un gas in un liquido sono:

- la **pressione**, alla quale la solubilità del gas è direttamente proporzionale secondo un coefficiente di solubilità k ; quindi, aumentando la pressione, aumenta la solubilità del gas nel liquido;
- la **temperatura**, alla quale la solubilità del gas è inversamente proporzionale; pertanto, aumentando la temperatura diminuisce la solubilità del gas

Tabella 6.3 Solubilità di alcuni gas (in mmol/L) a temperatura ambiente e corporea, alla pressione di 1 atm.

Gas	Temperatura	
	25 °C	37 °C
Elio	0,38	0,37
Azoto	0,61	0,51
Ossigeno	1,3	1,04
Diossido di carbonio	36	27,1

MODI DI ESPRIMERE LA CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

Rapporto peso/peso

Le misure più usate per esprimere la concentrazione delle soluzioni *in base al rapporto peso/peso* sono la **frazione molare**, la **percentuale peso/peso** e la **molalità**.

FRAZIONE MOLARE (χ)

*Es: sol composta da 3 sostanze A, B e C,
Frazione molare di A*

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

Attenzione: se il soluto si dissocia, bisogna considerare il numero di ioni in cui si dissocia. Per es nel caso di sol acquosa di NaCl:

Frazione molare di H_2O

$$\chi_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{Na^+} + n_{Cl^-}}$$

*Si noti che una sostanza pura ha frazione molare = 1, mentre in una miscela la sua frazione molare sarà sempre < 1 (**x** è adimensionale).*

Rapporto peso/peso

La **percentuale peso/peso (% p/p)** indica quanti grammi di soluto sono presenti in 100 grammi di miscela o soluzione:

$$\% p/p = \frac{\text{grammi di soluto}}{\text{grammi di soluzione}} \cdot 100$$

Se una soluzione di NaCl è al 4% p/p, ciò significa che ci sono 4 g di soluto (NaCl) in 100 g di soluzione. In pratica, per la sua preparazione, si pesano 4 g di NaCl e 96 g di solvente (acqua) e si mescolano.

MOLALITA' (m)

Viene usata più raramente, ma ha il vantaggio di essere una misura indipendente dalla temperatura, e indica il numero di moli di soluto in 1 kg di solvente:

$$\text{molalità (m)} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{kg di solvente}}$$

Rapporto peso/volume

La **percentuale peso/volume (%p/V)** indica quanti grammi di soluto sono presenti in 100 mL di miscela o soluzione:

$$\% p/V = \frac{\text{grammi di soluto}}{\text{mL di soluzione}} \cdot 100$$

Per passare dalla % p/p alla % p/V basta conoscere la densità della soluzione; infatti, ricordando che la densità è il rapporto tra la massa e il volume e che le sue unità di misura sono g/mL, si dovrà semplicemente applicare la formula

$$\% p/V = \% p/p \cdot d$$

MOLARITA' (M)

Indica il numero di moli di soluto in 1 litro di soluzione (n/V):

$$\text{molarità (M)} = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{L di soluzione}}$$

Rapporto peso/volume

NORMALITA' (N)

Indica la concentrazione espressa come equivalenti/L (eq/L) e viene di solito utilizzata per le specie chimiche presenti in soluzione in forma di ioni:

$$\text{normalità (N)} = \frac{\text{numero di equivalenti}}{\text{L di soluzione}}$$

n equivalenti dello ione = n moli · carica dello ione

Rapporto volume/volume

La percentuale volume/volume (%V/V) Indica i mL di soluto presenti in 100 mL di soluzione. È analoga alla percentuale peso/volume, ma il soluto è espresso in millilitri (mL o cc) anziché in grammi:

$$\% V/V = \frac{\text{mL di soluto}}{\text{mL di soluzione}} \cdot 100$$

Diluizioni

- La diluizione consiste nel diminuire la concentrazione di un soluto trasferendone un piccolo volume in un volume più grande di solvente. Per diluire una soluzione si deve semplicemente aggiungere solvente, che può essere lo stesso solvente in cui è inizialmente presente il soluto o un solvente diverso.
- Ciò che **non cambia è la quantità di soluto presente nella soluzione**, mentre cambiano sia il volume sia la concentrazione.

Ponendo Q =quantità di soluto, V =volume della soluzione e C =concentrazione della soluzione, si ha che in una diluizione:

$$Q_{\text{iniziale}} = Q_{\text{finale}}$$

$$V_{\text{iniziale}} < V_{\text{finale}}$$

$$C_{\text{iniziale}} > C_{\text{finale}}$$

Il **fattore di diluizione** (F) è il rapporto tra la concentrazione iniziale e finale della soluzione:

$$F = \frac{\text{concentrazione iniziale } (C_i)}{\text{concentrazione finale } (C_f)}$$

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$V_f = \frac{C_i V_i}{C_f} = V_i \cdot F$$

$$C_f = C_i \cdot \frac{V_i}{V_f} = \frac{C_i}{F}$$

Diluizioni seriali

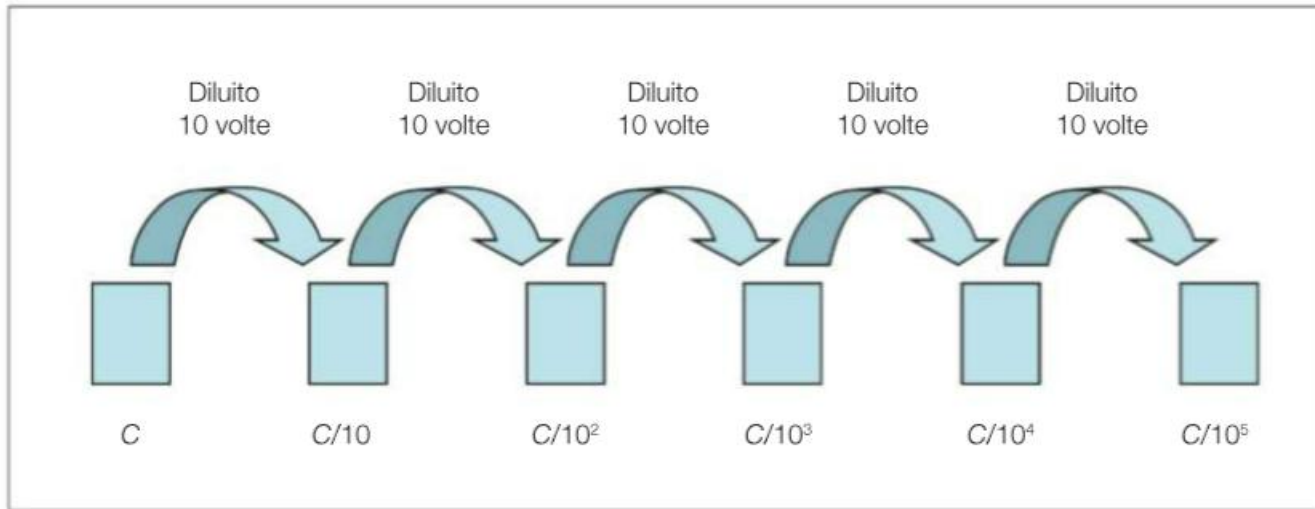


Figura 6.11 Se C è la concentrazione iniziale, con cinque diluizioni seriali si copre un intervallo di concentrazioni di 100 000 volte, da 1 a 0,00001.

Il metodo è molto semplice: si parte dal campione più concentrato (come un siero) e lo si diluisce con un certo fattore di diluizione.

- ❑ Il **metodo delle diluizioni seriali** è usato in medicina per determinare il titolo (concentrazione) di alcune sostanze presenti nel sangue a basse concentrazioni, quali gli anticorpi specifici per alcune malattie.

Gli elettroliti nei fluidi biologici: il concetto di equivalente in ambito medico



- ❑ I fluidi corporei contengono una miscela di vari elettroliti quali Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , e HPO_4^{2-} . Ciascuno ione presente individualmente viene considerato in termini di **equivalenti (Eq)**, che rappresentano la quantità molare di uno ione equivalente a una mole di carica elettrica positiva o negativa.

***Es:** 1 mole di ione Na^+ e di ione HCO_3^- rappresentano ciascuna un equivalente, perché portano entrambe una mole di carica elettrica. Gli ioni con carica $2+$ o $2-$ come gli ioni Ca^{2+} e HPO_4^{2-} , corrispondono a due equivalenti per mole di ione.*

- ❖ *Le concentrazioni di elettroliti presente nei fluidi corporei e nei fluidi intravenosi somministrati a un paziente vengono spesso espresse in **milliequivalenti per litro (mEq/L)** di soluzione. Esempi: la soluzione di lattato di Ringer*

La concentrazione nelle miscele di gas: la legge di Dalton

la concentrazione dei componenti viene sempre riportata come pressione parziale. Per la legge di Dalton la pressione totale è uguale alla somma delle pressioni parziali, quindi in una miscela che contenga i gas A, B e C avremo:

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B + P_C$$

considerando $P_A V = n_A RT$, dall'equazione di stato dei gas avremo

$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT.$$

Dividendo ora le due espressioni si ha:

$$\frac{P_A V}{P_{\text{tot}} V} = \frac{n_A RT}{n_{\text{tot}} RT}$$



$$\frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$$



$$P_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

n_A/n_{tot} è la frazione molare χ_A

la pressione parziale di un componente di una miscela gassosa si ottiene moltiplicando la pressione totale per la frazione molare di tale componente.

L'ARIA E LA SUA COMPOSIZIONE

L'aria secca è composta all'incirca per il 78% di azoto (N_2), per il 21% di ossigeno (O_2), per lo 0,96% di argon (Ar) e per lo 0,04% di diossido di carbonio (CO_2).

L'ossigeno ha un ruolo vitale fondamentale e la carenza di ossigeno a livello dei tessuti (ipossia) porta alla morte cellulare.

La **pressione parziale di ossigeno** cala gradualmente dal gas inspirato ai mitocondri attraverso una serie di passaggi, noti come **cascata dell'ossigeno**.

I passaggi principali sono:

- il trasferimento dei gas inspirati all'alveolo;
- il passaggio dell'ossigeno dall'alveolo al sangue arterioso (cui corrisponde il passaggio inverso del CO_2);
- il trasporto con la circolazione ematica;
- il passaggio dal microcircolo ai mitocondri attraverso l'interstizio.

In medicina, si usa il termine F_{iO_2} (frazione inspirata) per indicare la frazione molare di O_2 , che è 0,21 quando si respira aria ambiente, mentre $F_{iO_2}=1,0$ indica che si respira ossigeno puro.

$$P_{O_2} \text{ inspirata} = \\ = \text{pressione atmosferica} \cdot \text{concentrazione di } O_2 (F_{iO_2})$$

Aria ambiente:	$760 \cdot 0,21 = 160 \text{ mmHg}$
Ossigeno puro:	$760 \cdot 1,0 = 760 \text{ mmHg}$
Camera iperbarica (con ossigeno puro):	$760 \cdot 2,8 = 2128 \text{ mmHg}$

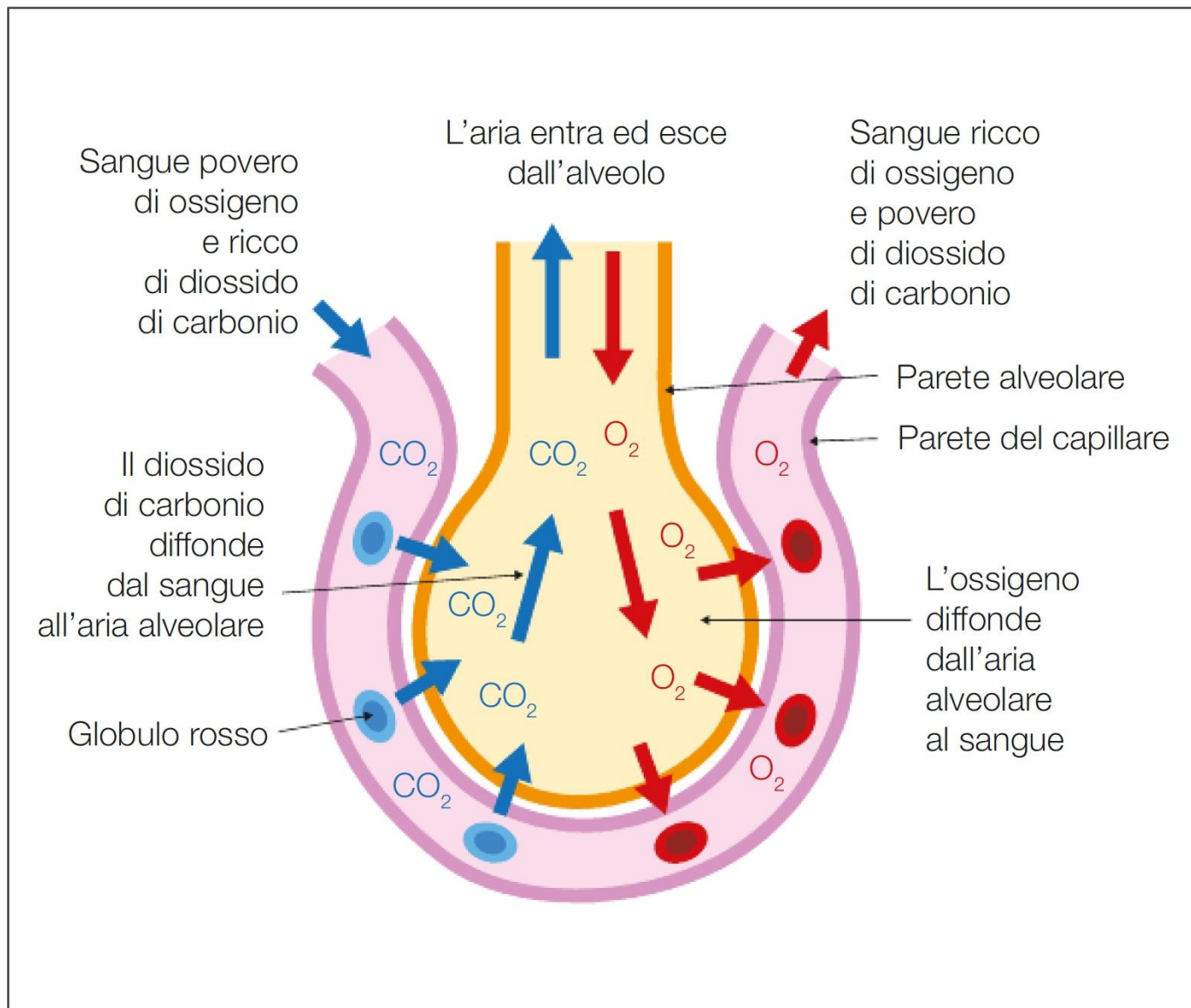


Figura 6.12 Schema degli scambi gassosi negli alveoli.