

## SOLUBILITA'

La solubilità è definita come la capacità di due o più sostanze di formare spontaneamente l'una con l'altra senza reazioni chimiche un composto molecolare omogeneo oppure una dispersione colloidale. Una sostanza, quella presente in minore quantità, si comporta da soluto; l'altra si comporta da solvente. Si rompono i legami tra le molecole di soluto. Si rompono i legami tra le molecole di solvente. Si formano nuovi legami tra le molecole di soluto e le molecole di solvente. Un composto si definisce solubile in un determinato solvente se si scioglie in percentuale superiore al 3%, ricordiamo infatti che l'immiscibilità totale non esiste.

E' una proprietà fondamentale per una grande varietà di applicazioni:

- Solventi appropriati possono favorire una determinata reazione
- I rapporti di solubilità sono alla base di numerosi metodi per l'isolamento, la purificazione e l'identificazione delle sostanze
- L'analisi della solubilità fornisce informazioni sulla purezza delle sostanze e sulla natura e sul grado delle forze intramolecolari
- Le prove di solubilità sono una delle basi dell'analisi qualitativa

*Fattori che influenzano la solubilità.* La solubilità è funzione della temperatura, della purezza del soluto, della purezza del solvente e della costituzione chimica. La pressione gioca un ruolo importante solo nel caso dei gas.

TEMPERATURA. Il passaggio in soluzione può essere definito come un passaggio di stato. Se il processo è endotermico, cioè assorbe calore, all'aumentare della temperatura aumenta la solubilità. Se il processo è esotermico, cioè libera calore, all'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità. Nel caso dei gas, il processo è sempre esotermico, per il principio di Le Chatelier (se in una reazione all'equilibrio sottraiamo uno dei prodotti, la reazione si sposta a favore dei reagenti:  $\text{gas} + \text{solvente liquido} \rightleftharpoons \text{soluzione} + \text{calore}$ ). Anche nel caso di alcuni Sali, come il solfato di calcio o il solfato di sodio, il processo è esotermico, la reazione è così violenta che l'energia cinetica si trasforma in energia termica. Ricordiamo però che noi dobbiamo valutare quello che succede a temperatura ambiente.

PUREZZA DEL SOLUTO E DEL SOLVENTE. La solubilità è funzione della purezza del soluto e della purezza del solvente. In presenza di impurezze, infatti, il valore sperimentale ottenuto sarebbe diverso dal valore riportato in letteratura. Facciamo qualche esempio. Nel calcolare la solubilità del sodio stearato in alcol etilico, sia il soluto che il solvente devono essere assolutamente anidri, dal momento che, anche in presenza di minime quantità di acqua, al raggiungimento dell'equilibrio si avrebbe uno stearato idrato, la cui solubilità è diversa da quella dello stearato anidro. La solubilità dell'acido succinico, un acido dicarbossilico polare, in acetone assoluto a 40° è di 7g\100g, mentre la solubilità in acetone contenente il 5% di acqua, il composto più polare, è di 13g\100g. Considerando che i seguenti composti hanno la seguente scala di polarità decrescente: metanolo > etanolo > propanololo > tetracloruro di carbonio, in acetone contenente il 5% di uno di questi composti, la solubilità varia proporzionalmente.

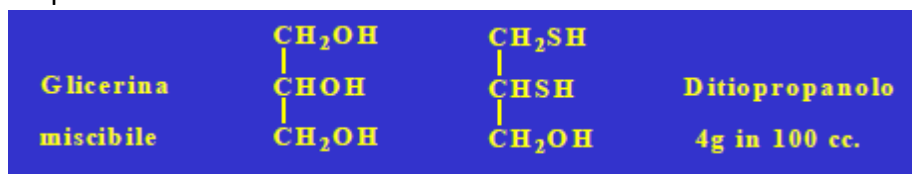
COSTITUZIONE CHIMICA. Si devono tenere presenti al fine della solubilità: il carattere polare della sostanza e l'esistenza o meno di legami a H. Oltre a questi fattori che servono a spiegare i vari tipi di interazione soluto-solvente, si devono tenere presenti anche: variazione del PM in una serie omologa, punto di fusione, polimorfismo ed isomeria strutturale.

Ricordiamo che un composto è più solubile in quel solvente cui è più legato dalle sue proprietà chimico-fisiche. Un composto polare è più solubile in un solvente polare e meno solubile in un solvente non polare. La solubilità dipende dalle forze intermolecolari tra le molecole di soluto e le molecole di solvente, quindi in prima approssimazione possiamo dire che la solubilità è tanto maggiore quanto più simili sono i legami intramolecolari presenti nelle molecole di soluto e nelle molecole di solvente. Questo concetto è espresso dalla legge di Coulomb: la forza di legame è direttamente proporzionale al quadrato delle cariche ed inversamente proporzionale alla costante dielettrica ed al quadrato della distanza tra le cariche.

$$F = \frac{1}{\epsilon} \left[ \frac{q}{r} \right]^2$$

Maggiore è la costante dielettrica, maggiore è la polarità del composto. L'H<sub>2</sub>O per esempio ha una costante dielettrica di 81. Ciò significa che la forza di legame di un composto sciolto in H<sub>2</sub>O, come NaCl, è indebolita di 81 volte. L'etere etilico ha una costante dielettrica di 4. Ciò significa che la forza di legame di un composto sciolto in etere etilico, come NaCl, è indebolito di sole 4 volte. Questo spiega perché NaCl è solubile in acqua ed insolubile in etere etilico.

La glicerina, un composto polare, è solubile in acqua, un solvente polare, per formazione di legami a H. Il ditiopropanolo, un composto meno polare, in cui due gruppi ossidrilici sono stati sostituiti da due gruppi tiolici, è meno solubile in acqua per aumento del PM e per riduzione della forza dei legami a H che si possono formare.



Si distinguono i seguenti tipi di legame.

1. **Legame ionico.** Il legame ionico o eteropolare è la conseguenza di un'attrazione elettrostatica tra due ioni di carica opposta. Si realizza quando i due atomi possiedono un'elevata differenza di elettronegatività, in particolare la differenza di elettronegatività deve essere superiore ad 1,9. E' tipico dei composti inorganici. Nei composti organici, in cui prevale il legame covalente, è presente nei Sali degli acidi e delle basi; in particolare nei Sali metallici degli acidi, dei fenoli e degli enoli, nei Sali delle ammine e di ossonio. L'energia di legame è di circa 5 kcal/mol.
2. **Legame covalente.** Il legame covalente è tipico dei composti organici. E' un legame chimico in cui due atomi mettono in comune delle coppie di elettroni. L'energia di legame varia da 40 a 140 kcal/mol, è quindi il legame più forte. Si distinguono legame covalente puro (o omopolare) e legame covalente polare. Il legame covalente puro si realizza tra atomi dello stesso elemento che hanno quindi la stessa elettronegatività. Il baricentro delle cariche positive e negative coincide e non c'è separazione di carica. Il legame covalente polare si realizza tra atomi che presentano diversa elettronegatività, in particolare la differenza di elettronegatività deve essere inferiore ad 1,9. Il baricentro delle cariche positive e negative non coincide e c'è parziale separazione di carica: sull'atomo più elettronegativo c'è un

addensamento di cariche negative, mentre sull'atomo meno elettronegativo c'è un addensamento di cariche positive. Si forma un dipolo. Un esempio è rappresentato dall'HCl. L'atomo di Cl, più elettronegativo, ha una parziale carica negativa, mentre l'atomo di H, meno elettronegativo, ha una parziale carica positiva. La polarità di questo legame è espressa dalla seguente relazione:  $m = q \times l$ , dove  $m$  è il momento elettrico dipolare,  $q$  è il valore della carica elettrica e  $l$  è la distanza tra le cariche. Maggiore è il momento elettrico dipolare, maggiore è la polarità del legame covalente.

3. **Legame a H.** Il legame a H si realizza quando uno o più atomi di H sono legati covalentemente ad un atomo più elettronegativo. E' necessaria la presenza di un gruppo proton-donatore e di un gruppo proton-accettore, ovvero un gruppo con doppietti elettronici liberi, che devono trovarsi ad una distanza di circa 3 Å. L'energia di legame varia da 1 a 7 kcal/mol. I più comuni sono:



La forza di un legame a H è funzione dell'elettronegatività degli atomi che condividono l'atomo di H. Maggiore è l'elettronegatività, maggiore è la forza del legame. I seguenti atomi presentano il seguente ordine di forza di legame decrescente: F, O, N, Cl. Il F è l'atomo più piccolo e più elettronegativo. A parità di elettronegatività, minore è la dimensione dell'atomo, maggiore è la forza del legame. Questo spiega perché l'atomo di Cl, pur avendo un'elettronegatività paragonabile a quella dell'N, ha una minore capacità di formare legami a H.

*Il legame a H influenza le proprietà chimico-fisiche delle sostanze nelle quali è presente.*

Tra queste proprietà ricordiamo il punto di fusione, il punto di ebollizione, la solubilità, la viscosità e l'acidità. Generalmente, senza prendere in considerazione la presenza di un legame a H, all'aumentare del PM molecolare, aumentano il punto di fusione, il punto di ebollizione e la viscosità per aumento del numero di legami intermolecolari. All'aumentare del PM, diminuisce la solubilità per aumento del numero di legami intermolecolari.

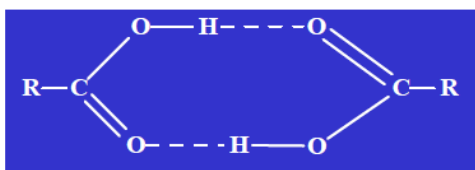
Prendiamo in considerazione la seguente serie omologa: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te. I seguenti composti hanno un PM crescente. Dovremmo aspettarci che il punto di fusione aumenti all'aumentare del PM. In realtà non è così. H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>Se hanno un punto di fusione minore di quello dell'acqua. H<sub>2</sub>Te ha un punto di fusione simile a quello dell'acqua. Questo perché l'O forma legami a H di associazione forti, mentre gli altri atomi considerati no.

Prendiamo in considerazione la seguente serie omologa: acqua, metanolo, etanolo, propanolo. I seguenti composti hanno un PM crescente. Dovremmo aspettarci che il punto di ebollizione aumenti all'aumentare del PM. In realtà non è così. Etanolo, metanolo e propanolo hanno un punto di ebollizione minore di quello dell'acqua perché hanno un minore grado di associazione. Il dimetiletere CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, che ha lo stesso PM dell'etanolo, ha un punto di ebollizione molto più basso perché non forma legami a H.

	Acqua	Metanolo	Etanolo	Propanolo	Dimetil etere
<b>Peso molecolare</b>	18	32	46	60	46
<b>Punto di ebollizione</b>	+100 °C	+65 °C	+78 °C	+97 °C	-25 °C

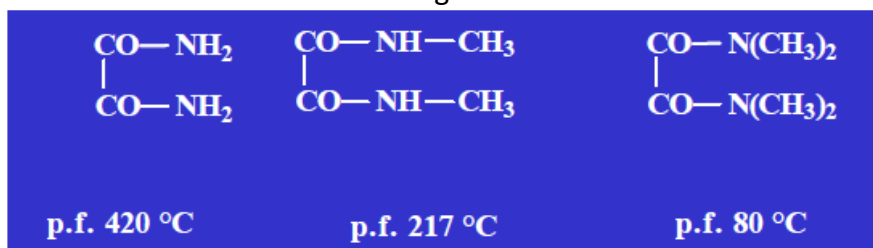
Se escludiamo l'H<sub>2</sub>O dalle serie, la legge è rispettata. Volendo fare un'analisi più approfondita, le molecole di acqua, avendo un maggiore grado di associazione, hanno un PM maggiore di quello reale, per cui in realtà la legge è rispettata.

Prendiamo in considerazione un generico acido carbossilico. Presenta sia un gruppo proton-accettore che un gruppo proton-donatore. Allo stato solido puro, due molecole di acido carbossilico condensano, per formazione di un legame a H di associazione, portando alla formazione di una struttura dimerica ciclica



parzialmente planare molto stabile. I derivati dell'acido carbossilico sostituiti con gruppi non o meno proton-donatori, pur avendo eventualmente un PM più elevato, hanno un minore punto di fusione, punto di ebollizione e viscosità.

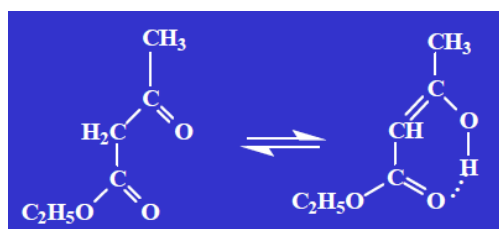
Prendiamo in considerazione i seguenti acidi bicarbossilici:



I seguenti composti hanno un PM crescente. Dovremmo aspettarci che il punto di fusione, il punto di ebollizione e la viscosità aumentino all'aumentare del PM. In realtà non è così. Questo perché passando dalla diammine dell'acido ossalico al derivato tetrasostituito si riduce il numero di legami a H che si possono formare.

Oltre al legame a H intermolecolare di associazione, esiste anche un legame a H intramolecolare di chelazione. Questo legame si realizza quando un composto presenta sia un gruppo proton-accettore che un gruppo proton-donatore, in particolare il gruppo proton-accettore ed il gruppo proton-donatore devono trovarsi ad una distanza ottimale di circa 3 Å, ovvero in posizione β tra loro se consideriamo un composto alifatico ed in posizione orto tra loro se consideriamo un composto aromatico.

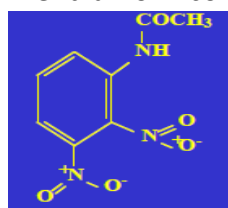
Prendiamo in considerazione l'aceto acetato di etile. È un β-chetoestere che presenta



soltanto gruppi proton-accettori. Ricordano che i chetoni danno la tautomeria cheto-enolica, un H si sposta su un atomo di O portando alla formazione di un composto che presenta sia un gruppo proton-donatore che un gruppo proton-accettore. Si forma un legame a H intramolecolare di

chelazione portando alla formazione di una struttura ciclica parzialmente planare.

Prendiamo in considerazione il 2,3- dinitro acetanilide. Il gruppo acetanilidico proton-

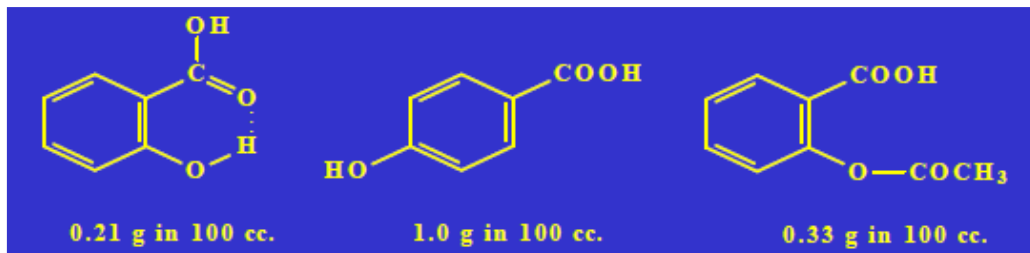


donatore ed il gruppo nitro proton-accettore si trovano in posizione orto tra di loro. Dovremmo aspettarci che si formi un legame a H intramolecolare di chelazione. In realtà non è così. Questo perché i due gruppi nitro, disturbandosi a vicenda, si spostano fuori dal piano rendendo la distanza non ottimale.

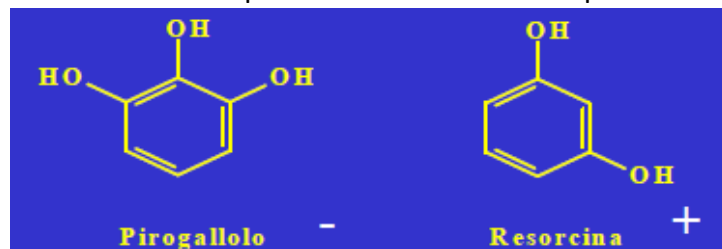
Un legame a H intermolecolare di associazione ha un contenuto energetico più basso di un legame a H intramolecolare di chelazione che porta alla formazione di una struttura dimerica ciclica parzialmente planare molto stabile. L'associazione, rispetto alla chelazione,

aumenta, negli isomeri in cui è presente, il punto di fusione, il punto di ebollizione, la viscosità e la solubilità.

Prendiamo in considerazione i seguenti composti. L'acido orto-idrossibenzoico forma un legame a H intramolecolare di chelazione. L'acido para-idrossibenzoico, un suo isomero di struttura, forma un legame a H intermolecolare di associazione ed è quindi più solubile in H<sub>2</sub>O. L'acido acetil salicilico, pur avendo un PM maggiore, è più solubile dell'acido orto-idrossibenzoico perché non forma il legame ad H intramolecolare di chelazione e meno solubile dell'acido para-idrossibenzoico perché si riduce il numero di legami a H che si possono formare. È importante sottolineare che nessuno dei tre è solubile in H<sub>2</sub>O perché la loro solubilità è inferiore al 3%.



Prendiamo in considerazione i seguenti composti. La resorcina, un difenolo, forma legami a H intermolecolari di associazione. Il pirogallolo, un trifenolo, forma un doppio legame a H intramolecolare di chelazione ed è quindi meno solubile in acqua.



Il legame a H intramolecolare di chelazione, inoltre, può determinare un aumento dell'acidità di un composto. Prendiamo in considerazione i seguenti composti. L'acido orto idrossi-benzoico (o acido salicilico) forma un legame a H intramolecolare di chelazione. L'acido 2,6 diidrossi-benzoico forma un doppio legame a H intramolecolare di chelazione. Entrambi hanno un OH residuo il cui idrogeno può essere facilmente ceduto. Il pKa di questi composti è paragonabile a quello di un acido minerale. L'attrazione del protone da parte dello ione carbossilico è in parte saturata dal legame a H.

4. **Legami di Van der Waals.** I legami di Van der Waals sono forze di natura elettrostatica che spiegano le forze di coesione che si hanno in una determinata sostanza quando essa si trova allo stato liquido o solido. Aumentano all'aumentare del numero atomico o del PM. All'aumentare del PM molecolare, aumentano il punto di fusione, il punto di ebollizione e la viscosità per aumento del numero di legami intermolecolari. All'aumentare del PM, diminuisce la solubilità per aumento del numero di legami intermolecolari. L'energia di legame è di circa 0,5-1 kcal/mol.

Prendiamo in considerazione la seguente serie omologa: glucosio, saccarosio, amido e cellulosa. Questi polimeri del glucosio presentano un PM crescente. Dovremmo aspettarci che essendo costituiti tutti dalla stessa unità monomerica, abbiano la stessa solubilità. In realtà non è così. La solubilità diminuisce all'aumentare del PM per aumento del numero di