

Solubilità e detergenti

Obbiettivi:

- *Studio dei fattori che influenzano i processi di dissoluzione*
- *Solubilità e temperatura: applicazione del metodo della ricristallizzazione*
- *Solubilità e polarità delle molecole: preparazione e studio delle proprietà dei saponi*

Argomenti affrontati:

- meccanismo e termodinamica dei processi di dissoluzione
- polarità delle molecole
- fattori che influenzano la solubilità: temperatura e tipo di solvente
- definizione operativa di solubilità
- meccanismo di azione dei detergenti
- caratterizzazione di un prodotto mediante spettroscopia infrarossa
- utilizzo della Banca Dati Cristallografica di Cambridge per analizzare la struttura molecolare dell'acido acetilsalicilico

Parte sperimentale:

1. Misura della solubilità di PbCl_2 , NaCl , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, acido acetilsalicilico (aspirina) in acqua, etanolo, toluene, cloroformio a 5, 20, 80°C. Raccolta misure e discussione della relazione con l'entalpia di dissoluzione.
2. Utilizzo della differente solubilità a caldo e a freddo dell'acido acetilsalicilico in H_2O per purificarlo mediante ricristallizzazione. Caratterizzazione del prodotto puro mediante spettroscopia infrarossa e punto di fusione. Indagine sulla Cambridge Structural Database per correlare la struttura molecolare con lo spettro infrarosso.
3. Preparazione di sapone a base di K e di Na partendo da grasso alimentare. Confronto della solubilità in H_2O dei due prodotti e di un detergente commerciale. Analisi della solubilità in acqua di rubinetto e in acqua indurita artificialmente. Confronto efficacia dei due saponi e del detergente commerciale.

1. Meccanismo e termodinamica dei processi di dissoluzione

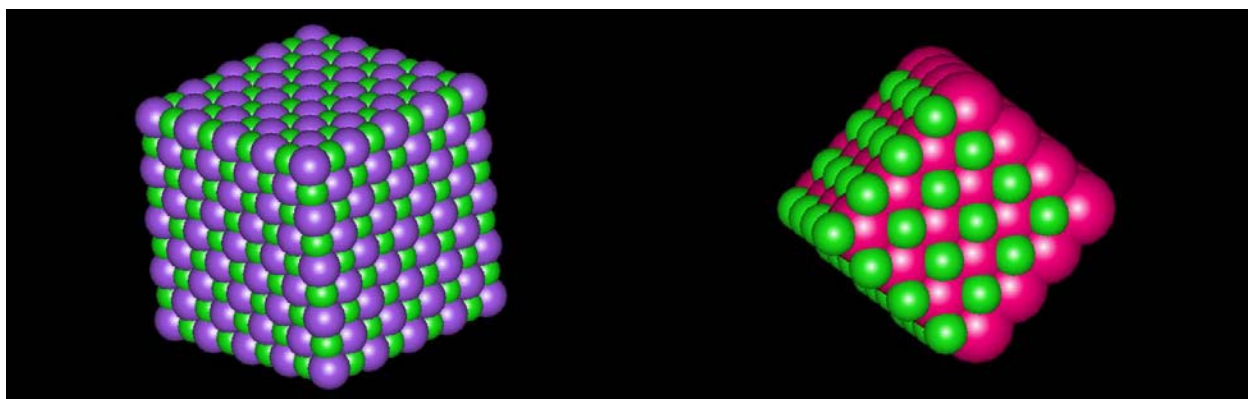
La dissoluzione di un composto solido in un solvente liquido può essere spiegata basandosi sulla conoscenza delle interazioni tra le molecole che costituiscono il solido e quelle che costituiscono il solvente.

I solidi cristallini sono costituiti dall'aggregazione *ordinata* di ioni o molecole; nel primo caso si parla di *cristalli ionici* (es. NaCl), nel secondo caso di *solidi molecolari* (ad es. acido acetilsalicilico, ovvero aspirina). Esistono anche solidi covalenti, dove tutte le molecole sono unite tra loro da una rete di legami covalenti, e quindi il cristallo è come un'unica grande molecola (ad es. il diamante, costituito da atomi di C tutti legati tra loro), e i solidi metallici, dove gli atomi di metallo sono immersi in una specie di nuvola di elettroni, che determina le caratteristiche fisiche tipiche del metallo (ad es. conducibilità, lucentezza). In questa sede ci interesseremo di *solidi ionici* e *solidi molecolari*. Le molecole in questi solidi cristallini sono tenute assieme da forze coesive di natura elettrostatica.

Solidi ionici

Sono costituiti dalla disposizione ordinata nello spazio di cationi ed anioni, in una struttura che si chiama *reticolo cristallino*. Il solido è tenuto assieme dalle forze di attrazione elettrostatica tra cariche positive (cationi) e negative (anioni).

Esistono diversi modi di sistemare cationi ed anioni in modo da riempire lo spazio. La geometria scelta da un particolare composto è quella che ottimizza le interazioni attrattive tra cariche di segno opposto e minimizza quelle repulsive tra cariche di segno uguale. La geometria dipende dalle dimensioni di catione ed anione.



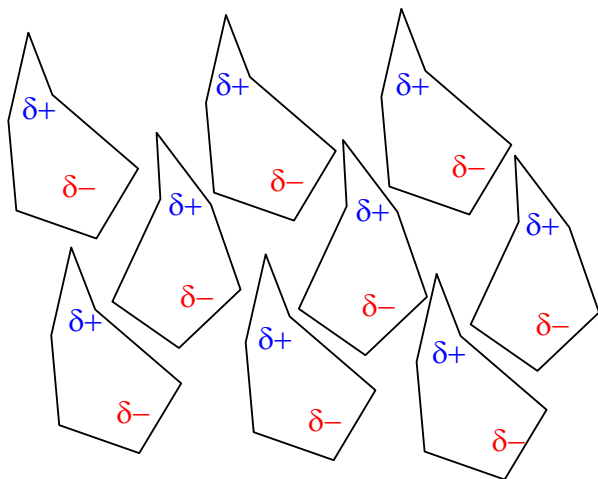
struttura cristallina di NaCl

struttura cristallina di CsCl

↓ = Cl⁻ ↓ = Na⁺ ↓ = Cs⁺

Solidi molecolari

Sono costituiti dalla disposizione regolare nello spazio di molecole discrete. In generale, si possono trovare molecole con zone in cui si ha un addensamento di elettroni, ad es. in prossimità di atomi elettronegativi come l'ossigeno, e zone in cui c'è una scarsità di elettroni, ad es. vicino ad atomi di H. Si dice che la molecola è *polare*, e quindi la sua superficie esterna presenta zone



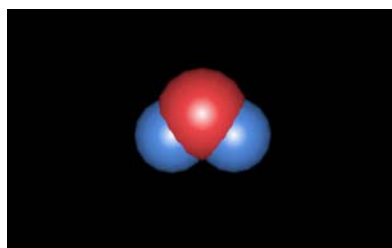
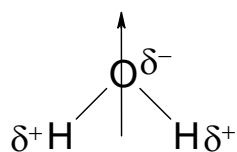
parzialmente cariche **negativamente** e zone parzialmente cariche **positivamente**, anche se nel complesso essa risulta neutra, perchè il bilancio totale di elettroni e protoni degli atomi che la costituiscono si azzera. Nel cristallo le molecole si impacchettano in modo da aderire l'una all'altra, riempiendo lo spazio, e soprattutto in modo da ottimizzare i contatti tra le zone polarizzate con cariche di segno opposto, e minimizzare i contatti tra le zone dello stesso segno.

Certe molecole invece sono costituite da atomi che non hanno una particolare tendenza a creare zone di polarizzazione permanente sulla superficie molecolare. In questo caso la coesione è raggiunta attraverso l'attrazione tra dipoli istantanei creati sulla superficie molecolare dal moto degli elettroni. Queste forze si chiamano *dispersive* e queste molecole si dicono *apolari*.

In entrambi i casi, l'aggregazione allo stato cristallino deriva dall'avvicinamento ordinato e specifico delle molecole per massimizzare l'energia di coesione.

2. Meccanismo di dissoluzione, solventi polari ed apolari

Perchè un solido si sciogla, occorre allontanare le molecole tra loro, rompendo tutte le interazioni attrattive che tengono insieme l'edificio cristallino. Occorre quindi vincere le forze di attrazione tra le molecole, e per far questo bisogna fornire energia. Questa energia deriva in parte dall'azione del solvente: quando un solido si scioglie, significa che le molecole del solvente sono in grado di rimpiazzare le interazioni attrattive soluto-soluto con interazioni soluto-solvente. Questo processo si chiama *solvatazione*.



Ad esempio la molecola d'acqua ha caratteristiche polari, cioè ha delle zone di parziale carica negativa e zone di parziale carica positiva.

Quindi l'acqua può interagire con molecole polari, riuscendo a disgregare l'edificio cristallino. I solidi ionici si dissociano in anioni e cationi, mentre i solidi molecolari polari semplicemente si disperdono nella soluzione.

Inoltre l'acqua come solvente ha una elevata costante dielettrica, cioè è in grado di fare da schermo tra cariche positive e cariche negative del soluto disperso in soluzione, diminuendo la tendenza che le molecole hanno a riassociarsi.

I solventi che si comportano come l'acqua, che cioè hanno la possibilità di associarsi a molecole polari, si dicono *solventi polari*.

Altri solventi (*solventi apolari*) invece sono costituiti da molecole apolari, quindi non riescono ad avvicinarsi favorevolmente ai soluti polari, e quindi non sono in grado di dissolverli perchè non possono dare luogo ad interazioni utili con le molecole di soluto. Questi solventi però possono associarsi ai soluti apolari, e quindi funzionano nella dissoluzione dei solidi apolari.

Quindi:

- solventi polari (es. acqua, etanolo, metanolo, acetone) → soluti polari (sali, molecole organiche semplici con gruppi funzionali polari, come acidi organici)
- solventi apolari (es. benzina, cicloesano, toluene) → soluti apolari (idrocarburi, olio, molecole organiche complicate e senza gruppi polari)

3. Termodinamica della dissoluzione, dipendenza della solubilità dalla temperatura

Nel processo di dissoluzione il solvente deve rompere la coesione dell'edificio cristallino. La coesione è rappresentata dall'*energia reticolare* ($E_{\text{retic.}}$), che è la somma delle interazioni attrattive e repulsive tra tutte le molecole nel cristallo. Quindi per sciogliere un solido bisogna fornire al sistema un'energia pari ad $E_{\text{retic.}}$. Le molecole del solvente interagiscono con cationi ed anioni (nel caso della dissoluzione di un solido ionico) e danno luogo alla solvatazione. Questo implica la formazione di nuove interazioni, e quindi implica la liberazione di energia a favore del sistema: questa energia si chiama energia di solvatazione ($E_{\text{solvat.}}$).

Si possono avere due casi:

$E_{\text{retic}} > E_{\text{solvat}}$ significa che l'energia liberata dalla solvatazione non è sufficiente a disgregare l'edificio cristallino, quindi va integrata con dell'altra energia sotto forma di calore ($\Delta H_{\text{soluz}} > 0$, *processo endotermico*).

$E_{\text{retic}} < E_{\text{solvat}}$ significa che la solvatazione è più forte della coesione del cristallo, quindi l'energia in eccesso viene liberata sotto forma di calore ($\Delta H_{\text{soluz}} < 0$, *processo esotermico*).

Il calore assorbito (>0) o emesso (<0) dal sistema durante il processo di dissoluzione si chiama *entalpia di soluzione* e, per una determinata quantità di sostanza, dipende dal soluto, dal solvente, e dalla temperatura a cui avviene il processo.

$$\Delta H_{\text{soluz}} = E_{\text{retic}} - E_{\text{solvat}}$$

Si verifica che i processi esotermici risultano inibiti da un aumento di temperatura, mentre i processi endotermici risultano favoriti da un aumento della temperatura. Quindi se un sale si scioglie con sviluppo di calore, allora scaldando la soluzione il sale si scioglierà di meno. Viceversa, il caso più comune è quello delle dissoluzioni endotermiche, per cui la dissoluzione avviene con assorbimento di calore, e un aumento della temperatura fa sciogliere una quantità maggiore di composto.

Questo fenomeno può essere sfruttato per purificare sostanze mediante il processo della *ricristallizzazione*: quando un composto è solubile a caldo ma non a freddo, si può separare dalle impurezze (che di solito hanno un comportamento diverso) sciogliendolo a caldo, e poi facendolo riprecipitare raffreddando lentamente. In questo modo le impurezze rimangono disciolte in soluzione, mentre la sostanza purificata si può recuperare per filtrazione. La purezza di un prodotto si controlla con la determinazione del punto di fusione.

4. Definizione operativa di solubilità

Si definisce solubilità (S) di una sostanza la quantità massima di soluto che riesce a sciogliersi in una determinata quantità di solvente ad una certa temperatura. `Quantità massima significa che se si aggiunge ancora sostanza solida, questa non si scioglie più ma si deposita sul fondo del recipiente (corpo di fondo). Si dice che la soluzione è *satura*. Quindi si può definire *la solubilità ad una certa temperatura come la concentrazione della soluzione satura a quella temperatura* (è importante specificare la temperatura perchè, come si è già detto, il processo di dissoluzione è influenzato dalla temperatura). Certe sostanze hanno solubilità bassissime, ad esempio per AgCl $S=1.3 \times 10^{-5}$ mol/l, cioè 0.02 g per litro. La solubilità dipende dal solvente! Ad esempio NaCl non si scioglie nell'olio.

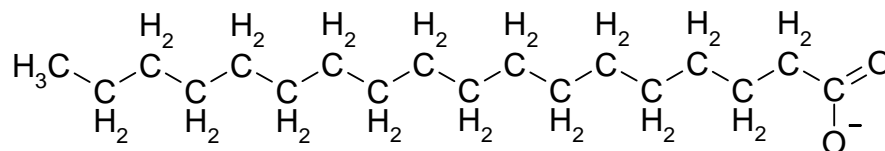
5. I detergenti

Scopo di un detergente è la rimozione dello sporco portandolo in soluzione e quindi lavandolo via. Lo sporco è comunemente costituito da sostanze grasse, come l'olio, che sono apolari e quindi non si possono sciogliere in acqua e non possono venire rimosse da un lavaggio in acqua.

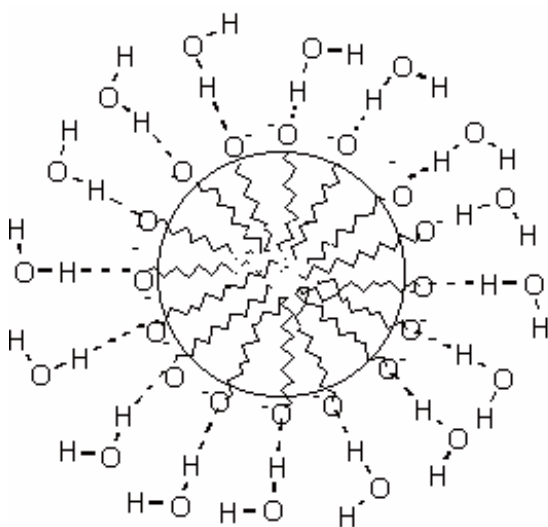
I saponi funzionano da mezzi di trasporto molecolari per le molecole di grasso nell'ambiente acquoso. I saponi infatti sono molecole con una struttura che conferisce loro una doppia

funzionalità: hanno una testa polare, carica negativamente, e quindi possono agevolmente associarsi con le molecole d'acqua.

All'altra estremità della molecola però essi hanno una lunga catena organica, apolare, e quindi possono agganciare le molecole di sporco e trascinarle in acqua.

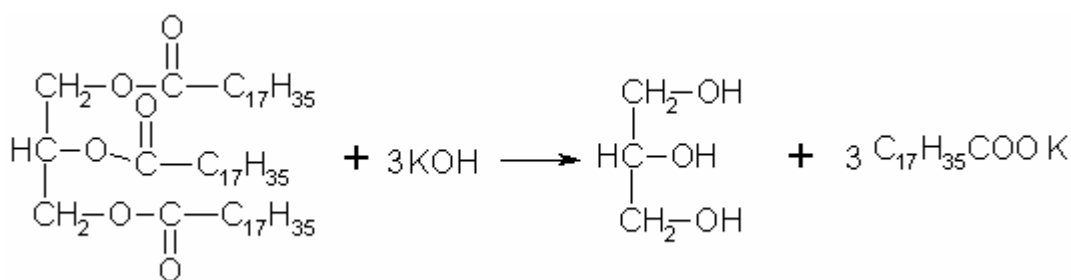


$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^-$ (anione stearato)



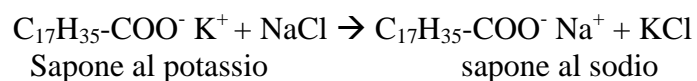
Nell'ambiente acquoso, le molecole di sapone si aggregano in formazioni approssimativamente sferiche, in cui le parti polari stanno sulla superficie, e le parti apolari sono segregate all'interno della sfera, e si associano tra loro. Queste strutture si chiamano *micelle*.

I saponi si possono ottenere dai grassi animali o vegetali, trattandoli con basi forti (es. KOH), mediante una reazione che si chiama saponificazione:



Grasso animale (stearolo)+idrossido di potassio → glicerolo+stearato di potassio (sapone)

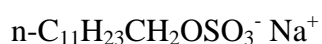
I saponi sono quindi sali inorganici di acidi grassi organici (in questo esempio, dell'acido stearico). Il sapone al potassio può essere convertito in sapone al sodio sostituendo lo ione K^+ con lo ione Na^+ , fornendo un grande eccesso di cloruro di sodio. Il sapone al potassio e al sodio hanno differenti caratteristiche fisiche, e una differente solubilità in acqua.



I sali di calcio e magnesio degli acidi grassi sono molto meno solubili in acqua dei rispettivi sali di sodio e potassio. Quando i saponi vengono messi in una soluzione contenente ioni Ca^{2+} o Mg^{2+} , precipitano i rispettivi sali insolubili e i saponi perdono il loro potere detergente. Per raggiungere lo stesso effetto detergente, bisogna usare più sapone.

I detergenti commerciali funzionano analogamente ai saponi, in quanto sono formati da molecole con una testa polare ed una coda apolare. Sono però stati studiati in modo che i loro sali di calcio e magnesio siano più solubili in acqua, e quindi possono funzionare bene anche in acqua dura.

Esempio: sodio lauril solfato



Procedura sperimentale

1) Misura della solubilità di NaCl, PbCl₂, KAl(SO₄)₂·12H₂O, acido salicilico in acqua, etanolo, toluene, cloroformio a 5, 20, 50, 80 °C.

Per ogni sale, e per ogni solvente, si prepara una provetta contenente 5 mL di solvente. Poi si aggiungono quantità pesate di sale, agitando la soluzione, e attendendo la completa dissoluzione del precipitato. Si prosegue con le aggiunte fino a che non si osserva la comparsa di un corpo di fondo. Si calcola quindi la concentrazione della soluzione satura approssimandola pari a quella determinata dall'ultima aggiunta. Si ripete il procedimento a diverse temperature, utilizzando un bagno maria controllato con un termometro. Al termine del procedimento, si raccolgono i dati in un grafico per confrontare il comportamento dei diversi sistemi.

2) Ricristallizzazione dell'acido salicilico.

Si preleva un campione impuro di acido salicilico, e se ne determina il punto di fusione. Sfruttando la differente solubilità a caldo e a freddo in acqua, si procede alla ricristallizzazione del composto, sciogliendolo a caldo in un becher su piastra con agitatore magnetico. Una volta ottenuta una soluzione limpida, si lascia raffreddare lentamente. Si procede quindi alla filtrazione del precipitato su buchner. Si determina il punto di fusione del prodotto ricristallizzato, e nel caso la procedura sia risultata efficace si registra lo spettro infrarosso del prodotto, che poi verrà commentato ed interpretato confrontandolo con la struttura dell'acido asalicilico visualizzata attraverso la Banca Dati Cristallografica di Cambridge.

3) Preparazione di saponi e studio delle loro proprietà

Sapone al potassio

Introdurre 1.5 di grasso in una provetta. Aggiungere 10 mL di una soluzione al 10% di KOH in etanolo.

Riscaldare ad ebollizione a bagno maria su piastra riscaldante per 15 minuti. Aggiungere di tanto in tanto etanolo al 95% per mantenere il volume costante durante l'ebollizione.

Dopo 15 minuti, verificare se la reazione è completa mettendo in acqua (in un'altra provetta) qualche goccia della miscela di reazione: se si vedono tracce di grasso sulla superficie dell'acqua, bollire per altri 15 minuti. Quando la reazione è completa, versare la miscela di reazione in un becher da 100 mL e fare evaporare tutto l'etanolo scaldando a bagno maria. Il solido che rimane è il sapone al potassio. Scioglierlo in 30 mL di acqua distillata. Osservare la tendenza a dissolversi.

Dividere la soluzione in due parti: (A) soluzione di sapone al K; (B) soluzione per preparare il sapone al sodio.

Sapone al sodio

Aggiungere alla porzione (B) 15 mL di soluzione satura di NaCl. Mescolare vigorosamente fino alla comparsa di un solido (10 minuti). Questo è il sapone al sodio. Filtrare il solido su buchner. Asciugare il sapone su carta da filtro. Disciogliere il sapone in 15 mL di acqua distillata ed osservare la tendenza a dissolversi, confrontandola con quella del sapone al potassio.

Detergente commerciale

Sciogliere circa 1 g di detergente commerciale in 30 mL di acqua distillata. Osservare la solubilità e confrontarla con quelle dei due saponi.

Effetti della durezza dell'acqua

La durezza di un'acqua dipende dal contenuto di ioni calcio e magnesio.

Preparare tre provette di acqua indurita artificialmente (1 mL), mediante aggiunta di CaCl_2 .

Preparare tre provette di acqua del rubinetto (1 mL).

Aggiungere 1 mL di soluzione di sapone al sodio in una provetta contenente acqua indurita artificialmente, e ripetere l'operazione con l'acqua del rubinetto. Registrare le osservazioni e ripetere il procedimento con il sapone di potassio e con il detergente commerciale.

Confronto dell'efficacia dei saponi

Stendere uno strato sottile di grasso su un vetro da orologio e verificare la capacità dei tre saponi di rimuoverlo.

	Sapone al sodio	Sapone al potassio	Detergente commerciale
Acqua distillata			
Acqua di rubinetto			
Acqua indurita artificialmente (CaCl_2)			
Efficacia nello sciogliere grasso solido			