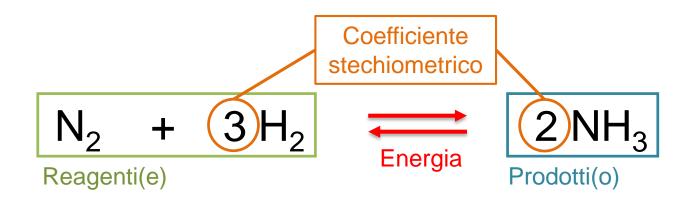
Lezione 3 Reazioni, Cinetica ed Equilibrio, Acidi e Basi

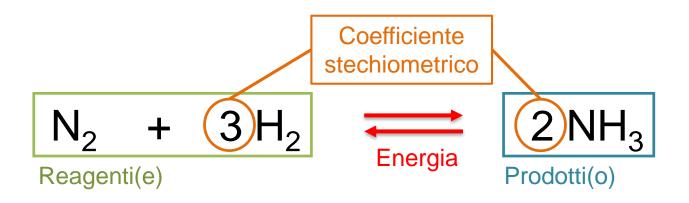


Una reazione chimica è la **trasformazione** di uno o più composti (reagenti) in uno o più composti diversi (prodotti).

Come si scrive una reazione chimica (azoto + idrogeno che danno ammoniaca)



Coefficiente stechiometrico: indica il numero di molecole che partecipano alla reazione (stabilisce il rapporti molari tra i reagenti)

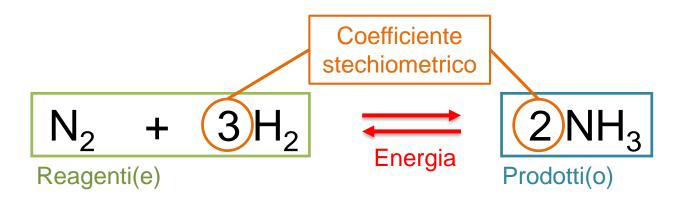


In una reazione chimica si conservano sempre:

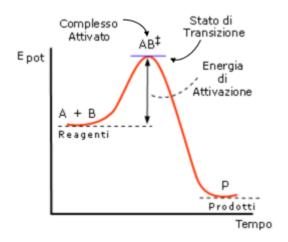
LE MASSE: es. 1 mole di Azoto molecolare (28g) reagisce con 3 moli di idrogeno molecolare (6g) per formare 2 moli di ammoniaca (34g)

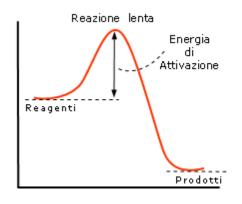
GLI ATOMI: es. 2 atomi di Azoto reagiscono con 6 atomi di idrogeno per formare 2 molecole di ammoniaca che contengono 2 atomi di azoto 6 atomi di idrogeno

LA CARICA ELETTRICA TOTALE: la delle somma cariche reagenti è sempre uguale alla somma delle cariche dei prodotti

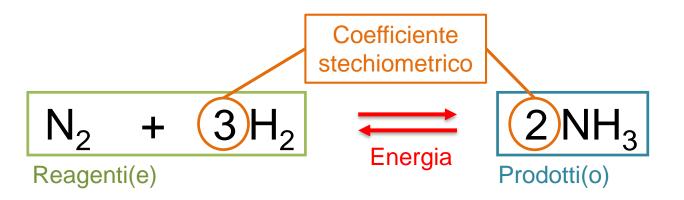


Energia e reversibilità: Le reazioni chimiche cedono o assorbono energia. Tutte le reazioni chimiche sono SEMPRE reversibili (possono essere lette in entrambi i casi: es. ammoniaca che si dissocia in idrogeno e azoto), anche se in alcuni casi la reazione inversa è troppo lenta e può essere trascurata

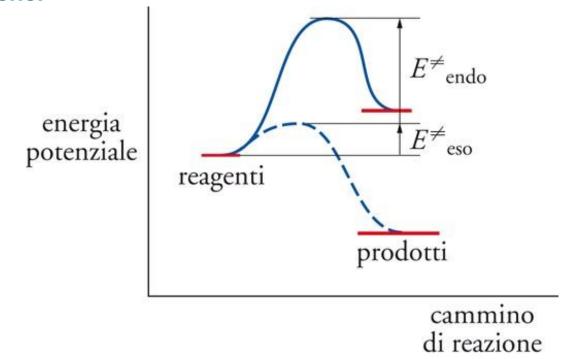








Reazioni ESOtermiche ed ENDOtermiche: Le reazioni chimiche che cedono energia sono dette ESOtermiche, quelle che assorbono energia sono dette ENDOtermiche.



NUMERO DI OSSIDAZIONE

Il numero (o stato) di ossidazione rappresenta la carica formale che si può attribuire a un elemento in un composto, supponendo che i legami siano di tipo ionico, e assegnando gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo

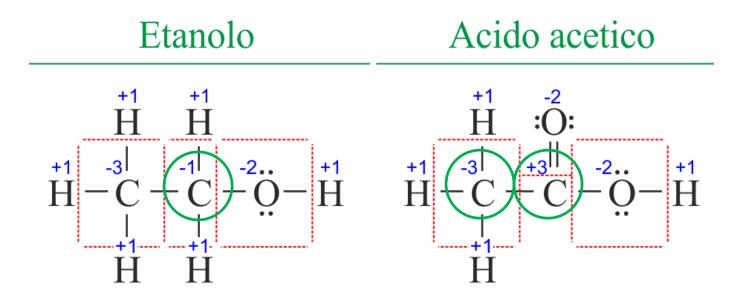
$$N_2$$
 + $3 H_2$ \longrightarrow $2 NH_3$
s.o. Azoto = 0 s.o. Azoto = -3

Nell'esempio l'azoto passa da uno stato di ossidazione 0 a -3 poiché elettronegatività di N > H , per il calcolo dello stato d'ossidazione gli elettroni dei tre legami con l'idrogeno si considerano acquisiti dall'atomo di azoto che diventa = -3

Attenzione !! Gli elettroni non passano veramente all'azoto, ma rimangono negli orbitali molecolari che formano i tre legami covalenti. E' solo un trucco per calcolare facilmente il numero d'ossidazione

NUMERO DI OSSIDAZIONE

Il numero di ossidazione rappresenta la carica formale che si può attribuire a un elemento in un composto, supponendo che i legami siano di tipo ionico, e assegnando gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo



Osserva i tre atomi di carbonio evidenziati e cerca di estrapolare una regola per lo stato di *ossi*dazione del carbonio

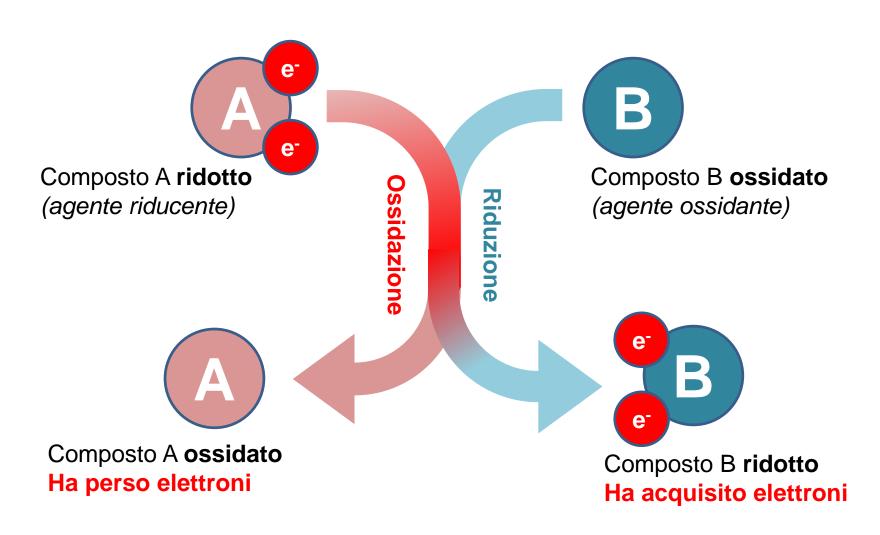


Lo stato d'ossidazione del carbonio:

- aumenta (ossidato) con gli atomi di ossigeno legati
- diminuisce (ridotto) con gli atomi di idrogeno legati

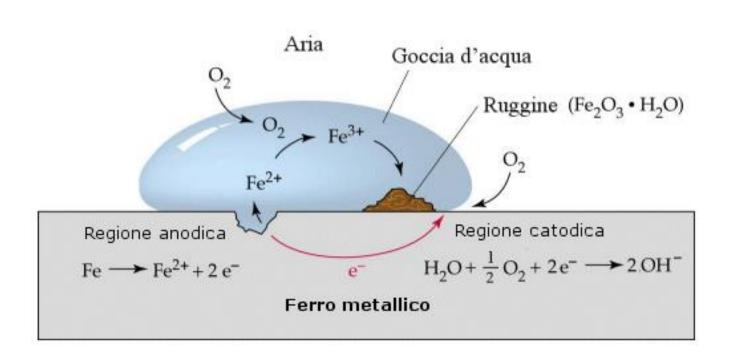
OSSIDORIDUZIONI

Le reazioni di ossidoriduzioni sono caratterizzate dal passaggio di elettroni da una specie all'altra con cambio dello stato d'ossidazione



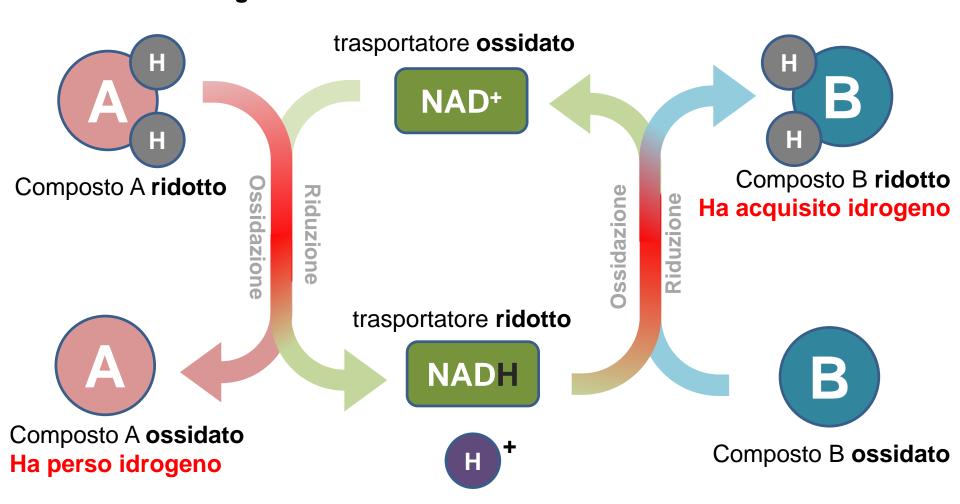
OSSIDORIDUZIONI

Le reazioni di ossidoriduzioni sono caratterizzate dal passaggio di elettroni da una specie all'altra con cambio dello stato d'ossidazione



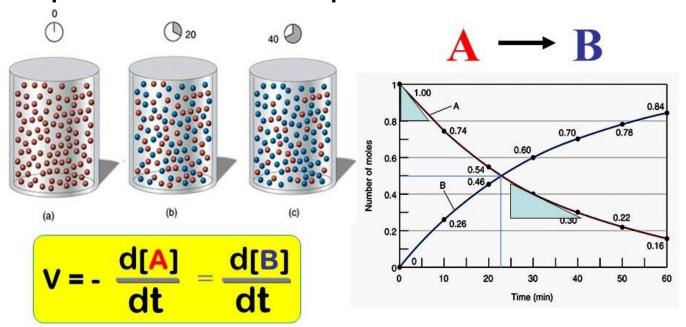
OSSIDORIDUZIONI NEI SISTEMI BIOCHIMICI

Le reazioni di ossidoriduzioni nei sistemi viventi solitamente sono mediate da apposite molecole che funzionano da trasportatori di elettroni associati ad atomi di idrogeno



La CINETICA CHIMICA (da cinetico, dal greco κινητικός, derivazione di κινέω "muovere") è lo studio della velocità a cui avviene una reazione e del meccanismo di reazioni (es. quali legami si rompono e quali si formano, in che ordine etc..). Non dà nessuna informazione sull'equilibrio della reazione.

La velocità di reazione è definita come variazione della concentrazione dei reagenti o prodotti nell'unità di tempo

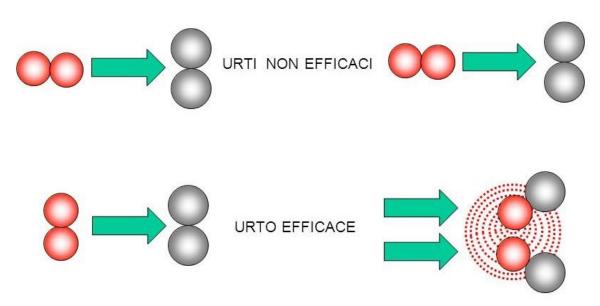


La velocità di reazione al temo t (v_t) è uguale al coefficiente angolare della retta tangente alla curva al tempo t.

A t = 0 la velocità (v_0) è massima. Chiamiamo $t_{1/2}$ il tempo di dimezzamento

La velocità di reazione dipende in modo diretta dai seguenti parametri: Temperatura, Concentrazione dei reagenti, Pressione e in modo inverso dall'Energia di attivazione

È facile razionalizzare questa dipendenza in base alla teoria delle collisioni: le molecole si trovano in costante agitazione termica e si scontrano tra di loro, durante uno scontro possono trasferire una quantità di energia sufficiente a fare avvenire la reazione (collisione produttiva) oppure semplicemente proseguire in direzione diversa dopo lo scontro (collisione non produttiva). Oltre all'energia in gioco anche l'orientamento delle molecole nel momento della collisione gioca un ruolo importante.



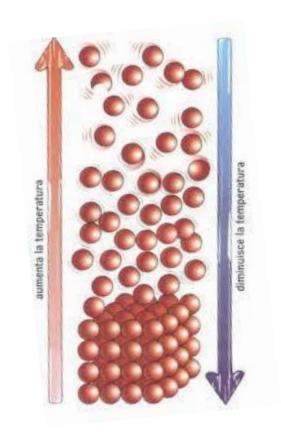
La velocità di reazione dipende in modo diretta dai seguenti parametri:

Temperatura (T), Concentrazione dei reagenti (C), Pressione (P) e in modo inverso dall'Energia di attivazione

Aumentando la Temperatura aumenta l'energia cinetica delle molecole e quindi aumenta:

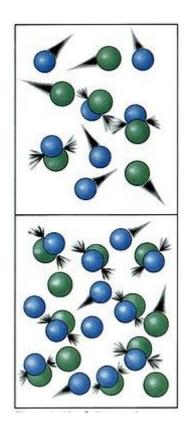
- 1. Il numero di collisioni nell'unità di tempo (perché le molecole si muovono più velocemente)
- 2. La probabilità che avvengano collisioni produttive (perché le molecole hanno più energia da scambiare)

e quindi aumenta la velocità di reazione



La velocità di reazione dipende in modo diretta dai seguenti parametri: Temperatura (T), Concentrazione dei reagenti (C), Pressione (P) e in modo inverso dall'Energia di attivazione

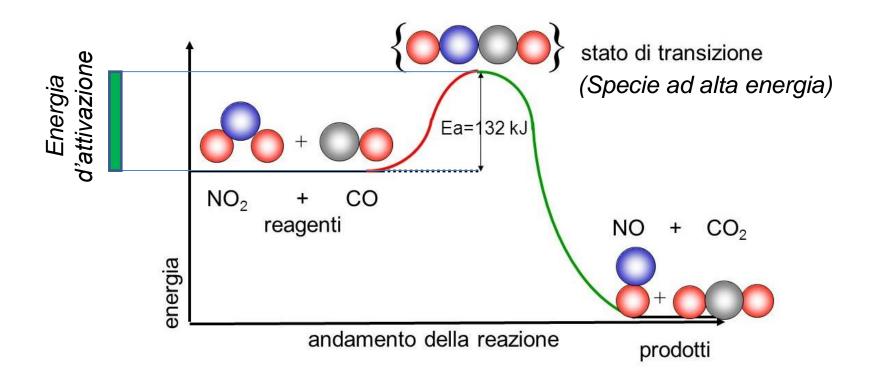
Aumentando sia la **Pressione** che la **Concentrazione** si ha lo stesso effetto: **aumentano il numero di collisioni nell'unità di tempo** (perché le molecole sono in uno spazio più stretto, oppure perché sono di più) e quindi **aumenta la velocità di reazione**



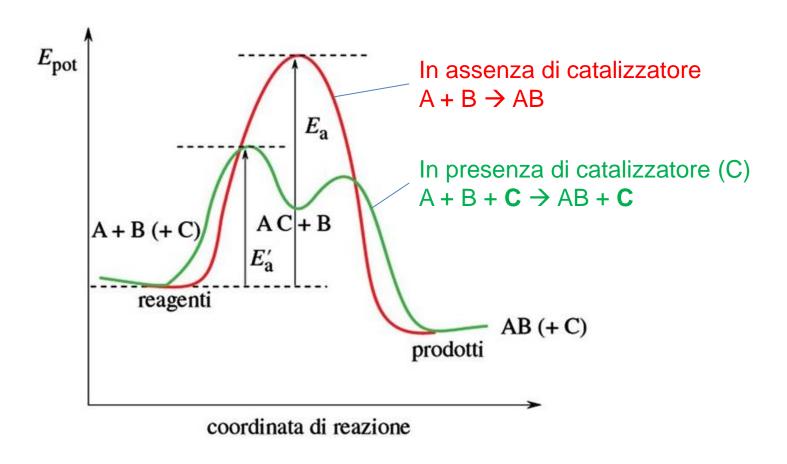
ENERGIA D'ATTIVAZIONE

La velocità di reazione dipende in modo diretta dai seguenti parametri: Temperatura (T), Concentrazione dei reagenti (C), Pressione (P) e in modo inverso dall'Energia di attivazione

L'energia di attivazione (o barriera di attivazione) è l'energia minima che devono scambiarsi due molecole durante la collisione affinché avvenga la reazione. L'energia di attivazione varia da reazione a reazione. Più la barriera energetica è alta e più difficilmente si avranno collisioni produttive.

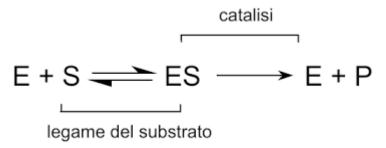


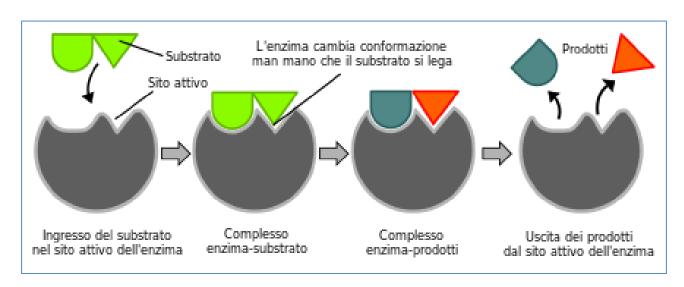
Un catalizzatore è una specie chimica che interviene in una reazione aumentandone la velocità, abbassando l'energia di attivazione, e alla fine rimane inalterato

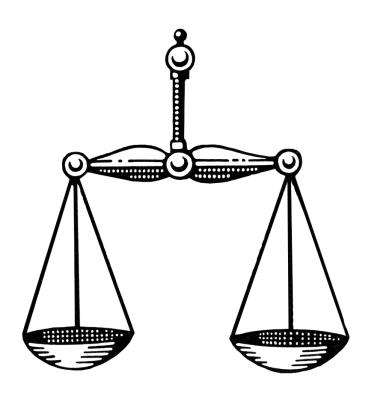


ENZIMI: I CATALIZZATORI BIOLOGICI

i catalizzatori biologici, sono proteine dette ENZIMI. Gli enzimi hanno una altissima specificità per i substrati (reagenti) e aumentano la velocità di reazione anche di 14 ordini di grandezza. Per esempio, la reazione catalizzata dalla orotidina-5'-fosfato decarbossilasi impiega circa 25 millisecondi per processare la stessa quantità di substrato che, in assenza dell'enzima, verrebbe convertita in 78 milioni di anni. Praticamente tutte le reazioni chimiche negli organismi viventi sono catalizzate da enzimi specifici.



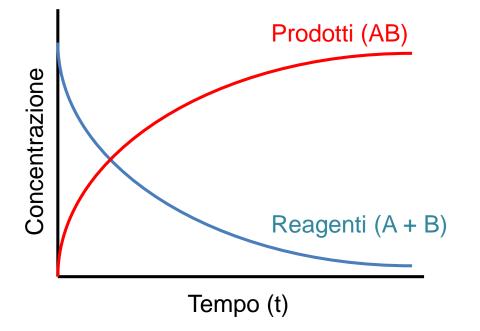


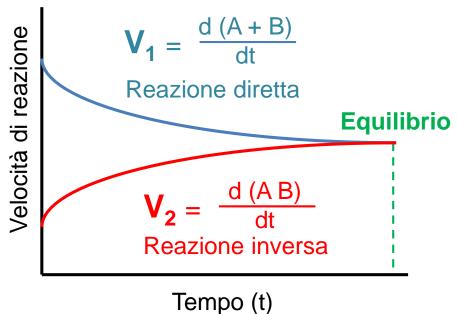


Una reazione chimica si trova all'equilibrio quando la velocità della reazione diretta (v₁) è uguale alla velocità di quella inversa (v₂)

$$A + B \xrightarrow{V_1} AB$$

All'equilibrio
$$v_1 = v_2$$





Data una generica reazione:

$$\alpha A + \beta B \xrightarrow{V_1} \gamma C + \delta D$$
 ($\alpha, \beta \dots$ coeff. Stechiometrici)

(!) Si definisce COSTANTE DI EQUILIBRIO (K_c o K_{eq})

$$K_{eq} = \frac{[C] \gamma [D] \delta}{[A] \alpha [D] \beta}$$
 (dove [A] = conc. Molare di A)

La costante di equilibrio non mi da alcuna informazione sul'meccanismo e sulla cinetica di reazione!!

Data una generica reazione:

$$\alpha A + \beta B \xrightarrow{V_1} \gamma C + \delta D$$

$$K_{eq} = \frac{[C] \gamma [D] \delta}{[A] \alpha [D] \beta}$$

Effetto della variazione di concentrazione delle specie chimiche durante una reazione:

Se aggiungo ad una reazione altri prodotti o altri reagenti, il sistema ritorna all'equilibrio spontaneamente:

- + Reagenti → La reazione si spostata verso i Prodotti
- + Prodotti -> La reazione si spostata verso i Reagenti

PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA E PH

Ora prendiamo in considerazione una importante reazione: La dissociazione ionica dell'acqua e scriviamone la K_c

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^ K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Poiché il numero di molecole d'acqua che si dissociano è molto molto piccolo rispetto al totale, **possiamo considerare [H₂O] costante (55.5M)**, ne deriva che:

$$[H_2O] K_{eq} = [H^+] [OH^-]$$

Definiamo questo prodotto Kw = Prodotto ionico dell'acqua

$$Kw = [H^+][OH^-]$$

ACIDI E BASI

A 25°C
$$KW = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$



Es.

Se in una soluzione [H $^+$] = 10^{-5} , quant'è la concentrazione di [OH $^-$]?

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^{-}] = 10^{-14} / [H^{+}] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} M$$



Una soluzione si definisce:

• ACIDA
$$[H^+] > [OH^-]$$
 $([H^+] > 10^{-7} M)$

!) • NEUTRA

- $[H^+] = [OH^-]$ ($[H^+] = [OH^-] 10^{-7} M$)
- BASICA $[H^+] < [OH^-]$ $([H^+] < 10^{-7} M)$

Definiamo

$$pH = - log_{10}[H^+]$$

$$pOH = -\log_{10}[OH^{-}]$$

[H+] = 1 M

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

allora

$$pH + pOH = 14$$



SEMPRE

[H+] =
$$10^{-7}$$
 M = 0.1 μ M = 0.0000001 M \rightarrow pH = 7
[H+] = 10^{-6} M = 1 μ M = 0.000001 M \rightarrow pH = 6
[H+] = 10^{-5} M = 10 μ M = 0.00001 M \rightarrow pH = 5
[H+] = 10^{-4} M = 100 μ M = 0.0001 M \rightarrow pH = 4
[H+] = 10^{-3} M = 1 mM = 0.001 M \rightarrow pH = 3
[H+] = 10^{-2} M = 10 mM = 0.01 M \rightarrow pH = 2
[H+] = 10^{-1} M = 0.1 M = 0.1 M \rightarrow pH = 1

 \rightarrow pH = 0

Definiamo

$$pH = - log_{10}[H^+]$$

 $pOH = - log_{10}[OH^{-}]$

siccome

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

allora

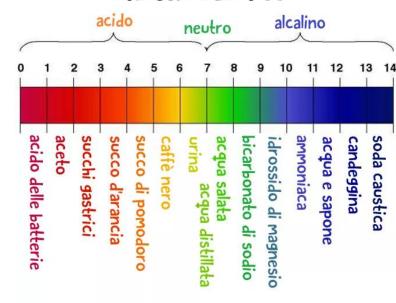
$$pH + pOH = 14$$



SEMPRE

VALORI DEL PH

Nei sistemi biologici è cruciale mantenere il pH costante



pH e pOH

Definiamo

$$pH = - log_{10}[H^+]$$

$$pOH = -\log_{10}[OH^{-}]$$

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$



SEMPRE

Es.

Se [H⁺] = 10 mM, quant'è il pH e il pOH della soluzione?

$$[H^+] = 10 \text{ mM} = 0.01 \text{ M} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = -log_{10} (10^{-2}) = 2$$

$$pH + pOH = 14 \rightarrow pOH = 14 - 2 = 12$$



Definizione di Arrhenius

- Acido: sostanza che dissociandosi in acqua rilascia ioni H⁺ (es. HCl→H⁺ + Cl⁻)
- Base: sostanza che dissociandosi in acqua rilascia ioni OH⁻
 (es. NaOH→ Na⁺ + OH⁻)

Definizione di Brönsted e Lowry

- Acido: sostanza in grado di donare ioni H⁺ ad un'altra
- Base: sostanza in grado di accettare ioni H⁺ da un'altra (es. NH₃ + H⁺ → NH₄⁺)

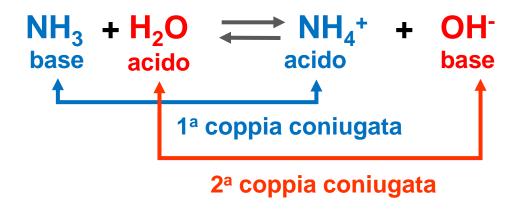
Per capire meglio questa teoria dobbiamo introdurre il concetto di:

Reazione Acido-Base e di coppia Acido/Base

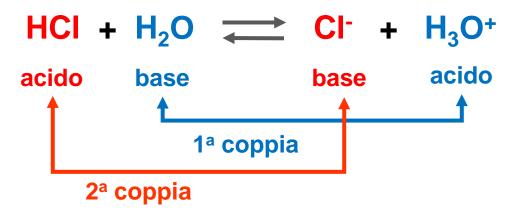
REZIONI ACIDO-BASE

Una REAZIONE ACIDO-BASE è caratterizzata da due coppie coniugate acido-base (specie chimiche che differiscono per un solo protone):

Quindi la reazione NaOH → Na+ + OH- in realtà si dovrebbe scrivere:



Un composto si può comportare da acido o base a seconda della specie chimica con cui reagisce



ACIDI E BASI DI INTERESSE BIOMEDICO

ACIDI

Cloridrico HCl forte, succo gastrico

Nitrico HNO₃ forte, caustico

Solforico H₂SO₄ forte, caustico

Fosforico H₃PO₄ debole, sangue

Borico H₃BO₃ debole, antisettico oftalmico

Carbonico H_2CO_3 debole, nel sangue è in equilibrio con l'anidride carbonica (CO_2)

Acetico CH₃COOH debole

Proprietà generali:

- Attaccano fibre vegetali, animali e sintetiche
- Corrosivi (attaccano tessuti animali)
- Conservanti (acido citrico) per effetto antibatterico
- Acido cloridrico (stomaco) per digestione proteine

ACIDI E BASI DI INTERESSE BIOMEDICO

base forte, caustico

BASI

idrossido di potassio	KOH	base forte, caustico
idrossido di calcio	Ca(OH) ₂	base forte poco solubile, caustico

idrossido di magnesio Mg(OH)₂ base forte poco solubile, antiacido

idrossido di alluminio $AI(OH)_3$ base poco solubile, antiacido

Ammoniaca NH₃ base debole, prodotto metabolismo, tossica

Proprietà generali:

idrossido di sodio

Caustiche → provocano ustioni (attaccano tessuti animali)

NaOH

- Sciolgono i grassi (reagiscono con gli acidi grassi: saponificazione)
- Antiacidi commerciali (maalox-idrossido di alluminio e magnesio)

FORZA RELATIVA DEGLI ACIDI E DELLE BASI

(!) ACIDI E BASI FORTI

In soluzione acquosa si dissociano completamente ($\alpha=1$)

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2 OH^{-}$$

(!) ACIDI E BASI DEBOLI

In soluzione acquosa si dissociano parzialmente (α<1)

$$NH_3$$
 $NH_4^+ + OH^-$

CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI DI ACIDI E BASI

ACIDI E BASI FORTI: poiché gli acidi e le basi forti dissociano completamente, la concentrazione di [H+] o di [OH-] sarà uguale alla concentrazione dell'acido o della base forte aggiunta

$$HA \rightarrow A^{-} + H^{+}$$
 [H⁺] tot = [A⁻] = [AH] aggiunto
BOH \rightarrow B⁺ + OH⁻ [OH⁻] tot = [B⁺] = [BOH] aggiunta

Es. 1 Quale è il pH di una soluzione 30 μM di HCI?

$$[H^+] = [HCI] = 30 \mu M = 0.000 03 M = 3 \times 10^{-5}$$

 $pH = -log_{10} [H+] = -log_{10} (3 \times 10^{-5}) = 4.52$

Es. 2 Quale è il pH di una soluzione 20 mM di Ba(OH)₂?

$$[OH^{-}] = 2 \times (2 \times 10^{-2}) = 4 \times 10^{-2} M$$

 $pOH = -log_{10} (4 \times 10^{-2}) = 1.4$
 $pH = 14 - pOH = 12.6$



CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI DI ACIDI E BASI

ACIDI E BASI DEBOLI: poiché gli acidi e le basi deboli NON dissociano completamente, la concentrazione di [H⁺] o di [OH⁻] sarà uguale alla concentrazione dell'acido o della base debole dissociata → dobbiamo considerare l'equilibrio di dissociazione

CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI DI ACIDI E BASI

ACIDI E BASI DEBOLI: → dobbiamo considerare la costante di dissociazione cioè la K_A o K_B , oltre alla concentrazione molare iniziale dell'acido o della base debole: C_A e C_B

$$[\boldsymbol{H}^{+}] = \sqrt{K_A C_A} \quad [\boldsymbol{O}\boldsymbol{H}^{-}] = \sqrt{K_B C_B}$$

Es. 1 Quale è il pH di una soluzione 0.1M di acido acetico (Ka= 1.8 x 10⁻⁵ M a 25°C)?

[H⁺]=
$$\sqrt{K_A CA}$$
 = $\sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}$ = 1.34 x 10 ⁻³ M
pH = $-\log_{10} (1.34 \times 10^{-3})$ = 2.87

Es. 2 Quale è il pH di una soluzione 0.01M di ammoniaca (Kb= 1.8 x 10⁻⁵ M a 25°C)?

$$[OH^{-}] = \sqrt{K_B C_B} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-2}} = 4.24 \times 10^{-4} M$$

$$pOH = -log_{10} (4.24 \times 10^{-4}) = 3.37$$
 $pH = 14 - pOH = 10.63$

$$pH = 14 - pOH = 10.63$$



MISURE DI PH IN LABORATORIO





Ph-ametro

Misura QUANTITATIVA

Da bancone o portatile: Bisogna sempre calibrarlo prima dell'uso

Cartine tornasole:

Misura SEMI-QUANTITATIVA

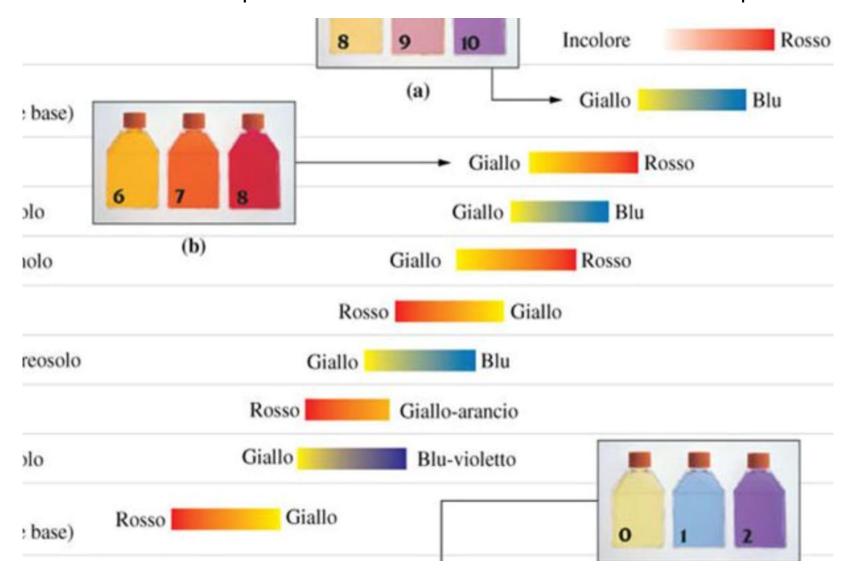
Si colorano diversamente a seconda del pH. Si basano sugli **indicatori di pH**





INDICATORI DI PH

Gli indicatori di pH sono acidi o basi deboli le cui coppie coniugate hanno colori diversi e che qiundi cambiano colore a seconda del valore di pH



INDICATORI DI PH

Consideriamo la reazione di un **generico indicatore**. Esso si comporta da **acido debole**

RH + H₂O
$$\Rightarrow$$
 R⁻ + H₃O⁺
acido
base

Coppia coniugata

 \downarrow Coppia coniugata

 \downarrow Coppia coniugata

Possiamo distinguere 3 casi

$$[R^-] < [RH] \rightarrow pH < pK_{in}$$
 Prevale RH (colore dell'acido)

$$[R^-] > [RH] \rightarrow pH > pK_{in}$$
 Prevale R- (colore della base coniugata)

TITOLAZIONI ACIDO-BASE

Per **titolazione** si intende la determinazione sperimentale del titolo (concentrazione) incognito di una soluzione acida (o basica) mediante l'aggiunta di un volume noto di una base (o acido) a concentrazione nota, in presenza di un indicatore di pH.

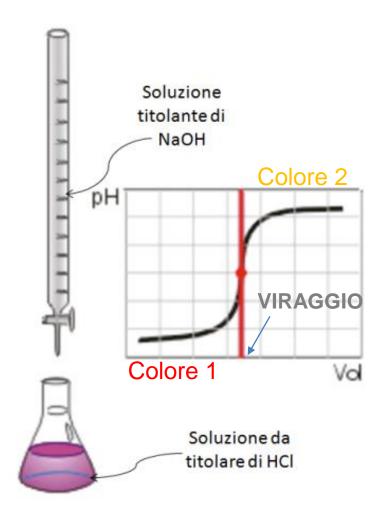
$$RH + BOH \longrightarrow BR + H_2O$$
 acido base sale

Possiamo distinguere 3 casi

$$[BOH] < [RH] \rightarrow pH < pK_{in}$$
 Colore 1

[BOH] = [RH]
$$\rightarrow$$
 pH = pK_{in} VIRAGGIO

$$[BOH] > [RH] \rightarrow pH > pK_{in}$$
 Colore 2



Quando un sale si dissocia gli ioni che lo compongono possono reagire con l'acqua (idrolisi) che può comportarsi da acido o da base donando allo ione un H+ oppure un OH-. In questo caso si parla di idrolisi acida (se lo ione acquista OH-) o basica (se lo ione acquista H+)

$$CD \rightarrow C^{+} + D^{-}$$

$$COH + H^{+} \leftarrow H_{2}O + C^{+}$$

$$D^{-} + H_{2}O \rightarrow DH + OH^{-}$$

C+ lega un ione idrossino (OH⁻) L'idrolisi di C+ provoca un aumento della concentrazione di H+ → IDROLISI ACIDA D⁻ lega un ione idrossino (OH⁻) L'idrolisi di D⁻ provoca un aumento della concentrazione di OH⁻ → IDROLISI BASICA

Quando un sale si dissocia gli ioni che lo compongono possono reagire con l'acqua (idrolisi) che può comportarsi da acido o da base donando allo ione un H+ oppure un OH-. In questo caso si parla di idrolisi acida (se lo ione acquista OH-) o basica (se lo ione acquista H+)

$$CD \rightarrow C^{+} + D^{-}$$

$$COH + H^{+} \leftarrow H_{2}O + C^{+}$$

$$D^{-} + H_{2}O \rightarrow HD + OH^{-}$$

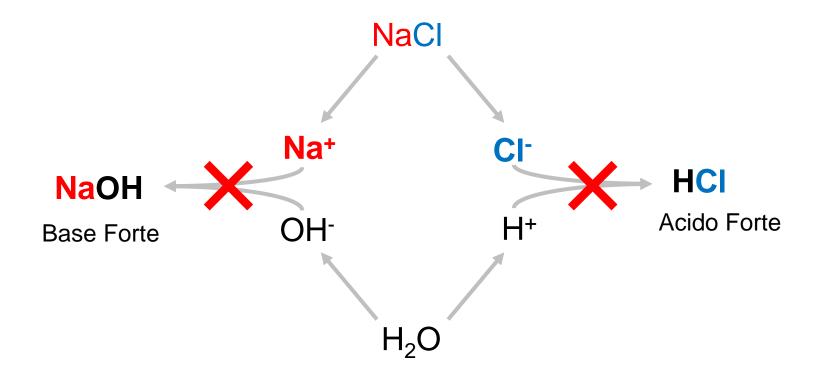
C⁺ e COH come anche D⁻ e HD sono coppie acido-base coniugate:

Per ogni coppia coniugata acido base sussiste la seguente relazione:

Distinguiamo **4 casi possibili** a seconda della forza dell'acido e della base che hanno originato il sale:

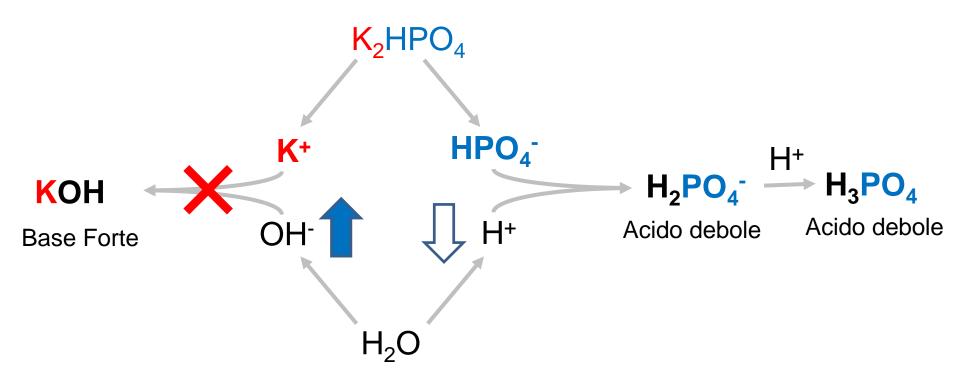


Sale NEUTRO: derivante da acido forte + base forte Nessuna idrolisi → pH invariato



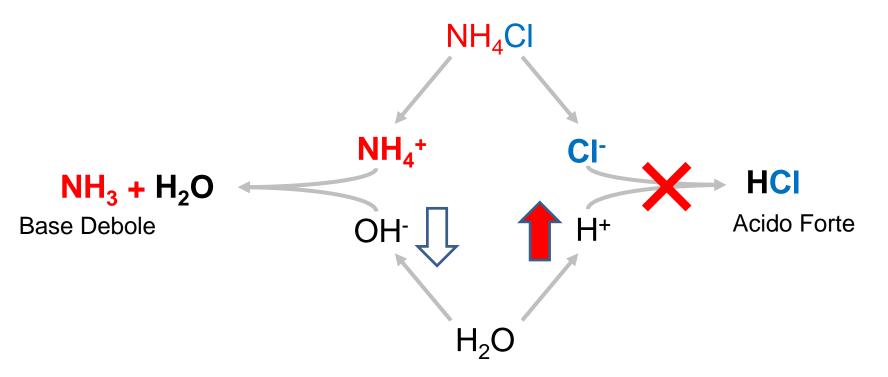
Distinguiamo 4 casi possibili a seconda della forza dell'acido e della base che hanno originato il sale:

Sale BASICO: derivante da acido debole + base forte Idrolisi basica → aumento del pH



Distinguiamo 4 casi possibili a seconda della forza dell'acido e della base che hanno originato il sale:

Sale ACIDO: derivante da acido forte + base debole Idrolisi acida → diminuzione del pH



Distinguiamo 4 casi possibili a seconda della forza dell'acido e della base che hanno originato il sale:



Sale: derivante da acido debole + base debole idrolisi acida o basica a seconda dei valori di Ka e Kb

Alcuni ioni comuni classificati secondo le loro caratteristiche acido-base

Ioni	Neut	ri	Basici		Acidi	
Anioni	nioni Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	NO ₃ ClO ₄ ⁻ SO ₄ ⁻	Ac^{-} F^{-} CO_{3}^{2-} S^{2-} PO_{4}^{3-}	$CN^ NO_2^ HCO_3^ HS^ HPO_4^{2-}$	HSO ₄ ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻	
Cationi	Li ⁺ Na ⁺ K ⁺	Ca ²⁺ Ba ²⁺			Mg ²⁺ NH ₄ ⁺ ioni dei i	Al ³⁺ metalli di transizione