

# Reazioni

- DI PRECIPITAZIONE: Avvengono con la combinazione di ioni solubili per produrre un solido insolubile, ossia un precipitato.
- DI COMBUSTIONE: Avvengono per reazione di qualunque sostanza con ossigeno per produrre una nuova sostanza.
- ACIDO-BASE: Avvengono per trasferimento di uno o più ioni idrogeno tra un acido e una base.
- DI OSSIDORIDUZIONE: Avvengono per trasferimento di elettroni da un reagente all'altro

- Con reazioni di ossido–riduzione si intende una vasta classe di reazioni che implicano un trasferimento elettronico.
- Ad esempio il trasferimento elettronico è evidente nella reazione:



- Per caratterizzare questo tipo di reazioni è stato definito il numero di ossidazione di un atomo in un composto. Questo numero corrisponde ad una carica fittizia dell'atomo in questione nella molecola considerata.
- Nel caso particolare di una specie monoatomica, atomo neutro o ione, lo stato di ossidazione è uguale alla carica:

<b>Specie</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>S<sup>2-</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>
<b>n. ox.</b>	<b>+1</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>

- In generale una reazione di ossido-riduzione è definita come una reazione in cui si ha trasferimento di elettroni fra le specie reagenti o in cui gli atomi variano il loro numero di ossidazione.
- In alcuni casi il trasferimento elettronico è evidente solo quando la reazione è scritta in forma ionica netta. Ad esempio la reazione:

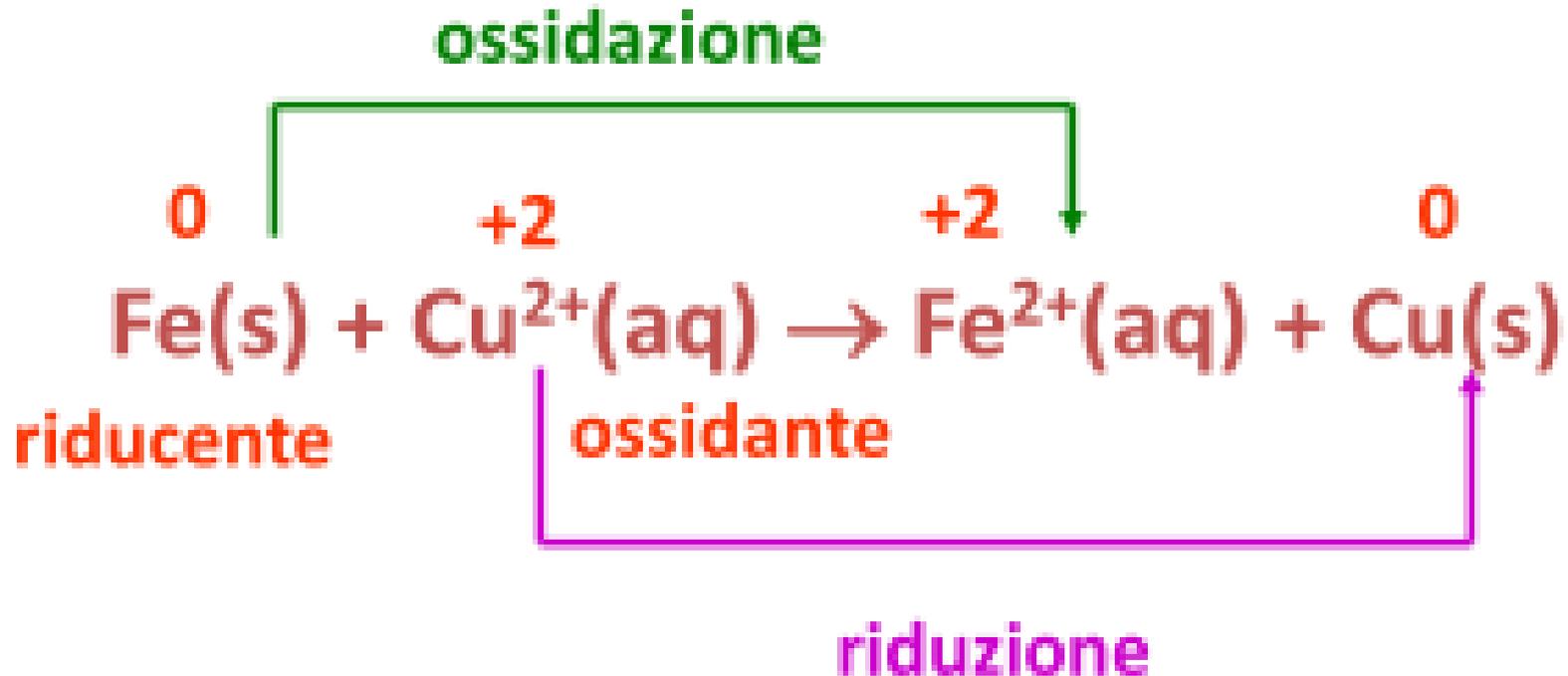


- Una reazione di ossido-riduzione può essere separata in due semireazioni una delle quali implica una perdita di elettroni (ossidazione) mentre l'altra implica un acquisto di elettroni (riduzione).
- Ad esempio per la reazione precedente:



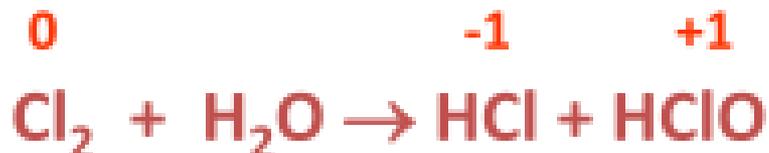
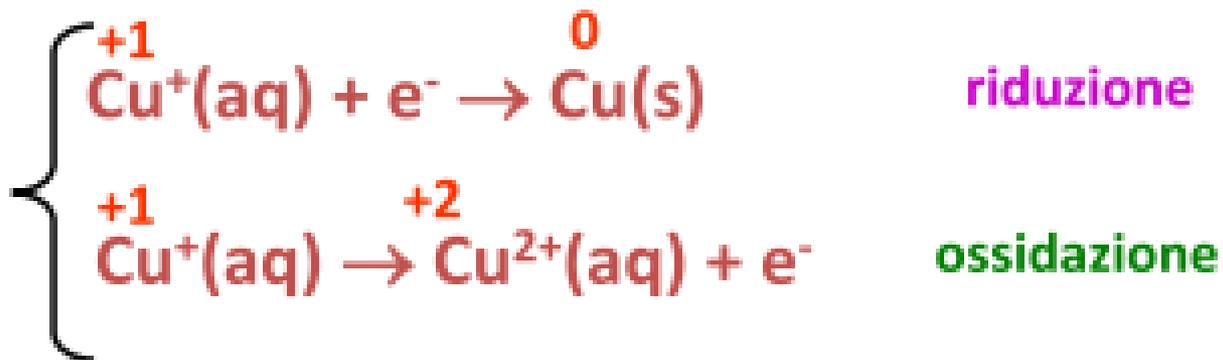
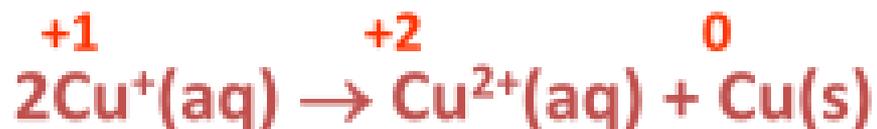
- Nell'ossidazione si ha un aumento del numero di ossidazione, mentre nella riduzione si ha una diminuzione del numero di ossidazione.

- Si definisce ossidante una specie che ossida altre specie e che perciò nella reazione si riduce ( $\text{Cu}^{2+}$ ).
- Si definisce riducente una specie che riduce altre specie e che perciò nella reazione si ossida (Fe).



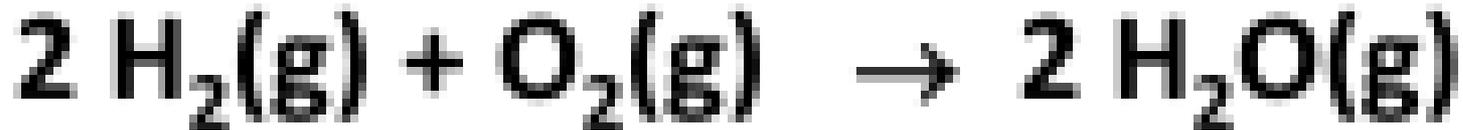
# Reazioni di disproporzionamento o dismutazione

- Sono una classe particolare di reazioni di ossido-riduzione in cui una stessa specie si ossida e si riduce.
- Ad esempio:



# Equilibrio chimico

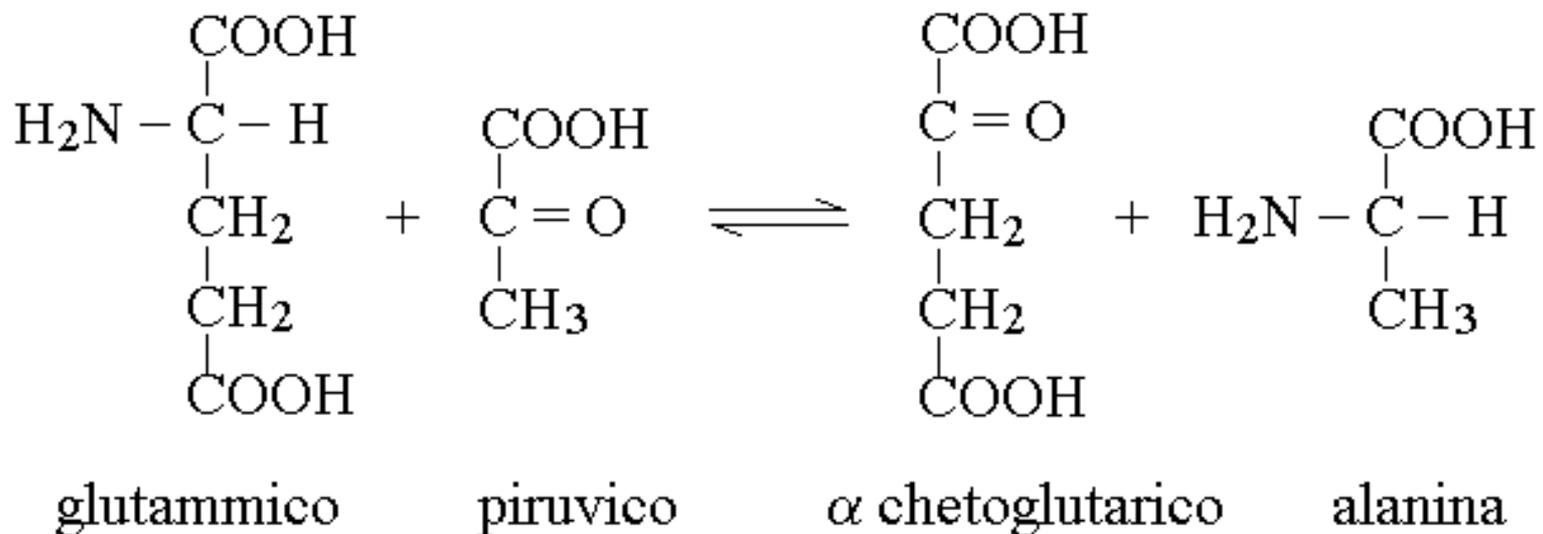
- Abbiamo fino ad ora considerato reazioni che vanno totalmente a compimento, come, ad esempio:



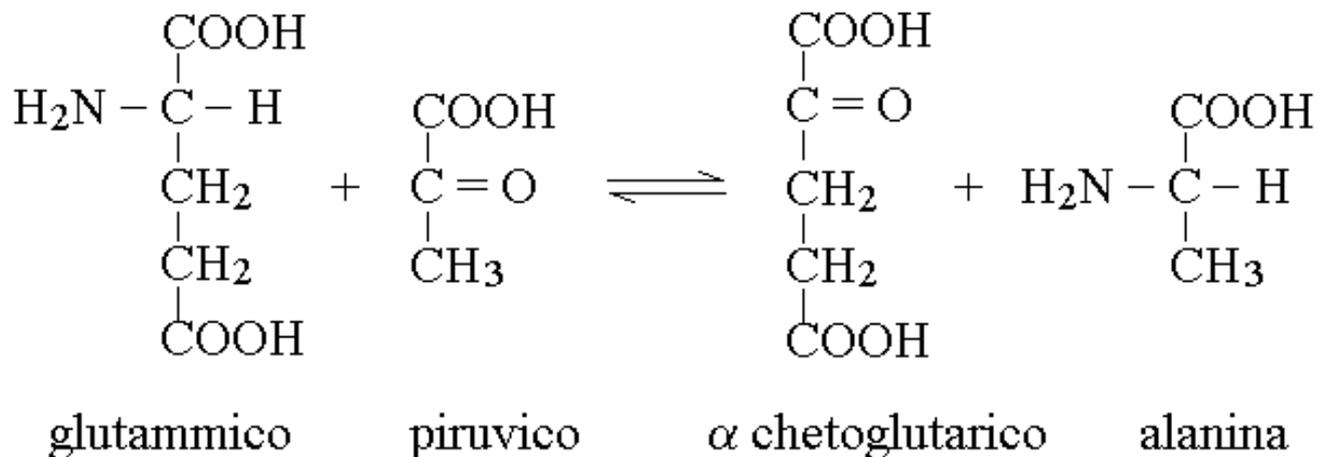
- Se mescoliamo due moli di  $\text{H}_2$  ed una mole di  $\text{O}_2$  alla fine della reazione si ottengono due moli di  $\text{H}_2\text{O}$  mentre sia l'idrogeno che l'ossigeno scompaiono completamente.

# Equilibrio chimico

- Esistono però delle reazioni chimiche che si arrestano prima di giungere a compimento. Tale reazioni sono dette reversibili e sono caratterizzate dal fatto che è possibile non solo la reazione diretta dai reagenti ai prodotti ma anche quella inversa dai prodotti ai reagenti.



- La conseguenza è che, sia nel caso che mettiamo solo i reagenti, che nel caso in cui mettiamo solo i prodotti, nel recipiente di reazione, dopo un certo periodo di tempo si ha la formazione di una miscela di reagenti e prodotti in concentrazioni definite e costanti nel tempo.
- Si dice che la miscela di reazione ha raggiunto l'equilibrio chimico. Tale situazione è un equilibrio dinamico: la reazione diretta e quella inversa continuano ad avvenire con velocità uguali.
- Reazioni di questo tipo sono scritte con una doppia freccia:



**La maggior parte delle reazioni che interessano gli organismi viventi avvengono in soluzione acquosa**

È necessario quindi associare l'energia libera alla concentrazione di un soluto in una soluzione

Viene definito uno stato standard di un soluto,  $i$ , come quello corrispondente ad una soluzione 1 molale (1 mole/Kg  $H_2O$ ) = 1 M per soluzioni diluite

l'energia libera della specie  $i$  in una soluzione a concentrazione  $C_i$  è:

$$G_i = G^\circ_i + RT \cdot \ln C_i$$



Dove  $G^\circ_i$  indica l'energia libera di 1 mole in condizioni standard,  $R$  è la costante dei gas ( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  è la temperatura assoluta

È possibile calcolare le variazioni di energia libera dovute allo spostamento di una mole di  $i$  da una soluzione a concentrazione  $C_1$  ad una di concentrazione  $C_2$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = G^\circ + RT \ln C_2 - (G^\circ + RT \ln C_1) = RT \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right)$$



Se  $C_1 > C_2$ , allora  $\Delta G < 0$  (processo spontaneo)

Se  $C_1 < C_2$ , allora  $\Delta G > 0$  (processo non spontaneo)

# Esercizio

La concentrazione di potassio all'interno della cellula è 155 mM ed all'esterno è 4 mM ( $T = 37^\circ\text{C}$ ).

Calcolare la differenza di energia libera di Gibbs necessaria a trasferire 1 mole di ioni potassio dall'esterno della cellula al suo interno.

La relazione tra l'energia libera e la concentrazione è data da:

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right)$$

Quindi:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \cdot \ln(0.155/0.004) = \\ &= + 9.42 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 9.42 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

# Per una reazione generale



$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$\Delta G = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}} = G_C + G_D - G_A - G_B =$$

$$= G_C^\circ + RT \ln[C] + G_D^\circ + RT \ln[D] -$$

$$- G_A^\circ + RT \ln[A] - G_B^\circ + RT \ln[B]$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

# La costante di equilibrio

- All'equilibrio  $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} = 0$$

- Quindi 
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- All'equilibrio il rapporto  $\frac{[C][D]}{[A][B]}$  è detto costante di equilibrio,  $K_{eq}$

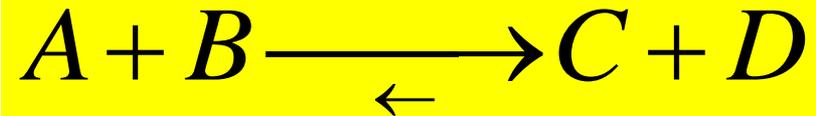
- Allora 
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

# Per ogni reazione



$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

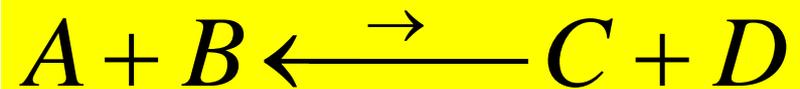
- Se  $K_{eq} > 1$   $\Delta G < 0$



- Se  $K_{eq} = 1$   $\Delta G = 0$



- Se  $K_{eq} < 1$   $\Delta G > 0$



$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 100 \quad \Delta G^{\circ} = -11404 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 10 \quad \Delta G^{\circ} = -5702 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 1 \quad \Delta G^{\circ} = 0 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 0.1 \quad \Delta G^{\circ} = +5702 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 0.01 \quad \Delta G^{\circ} = +11404 \text{ J}$$

# Principio di Le Chatelier

- Si consideri una reazione chimica all'equilibrio. Se le condizioni di reazione vengono modificate la reazione si sposta dall'equilibrio e procede in una direzione o nell'altra fino a raggiungere una nuova condizione di equilibrio.
- La direzione in cui la reazione si sposta può essere prevista usando il **principio di Le Chatelier**:

**Quando un sistema all'equilibrio chimico viene perturbato mediante una variazione delle condizioni di reazione esso modifica la propria composizione all'equilibrio in modo da opporsi a tale variazione.**

- Esistono due modi per perturbare un sistema chimico all'equilibrio:
  1. Variazione delle concentrazioni, ovvero l'allontanamento o l'aggiunta di un reagente o di un prodotto
  2. Variazione della temperatura

# Variazione di concentrazione

- Consideriamo la reazione



- In una miscela all'equilibrio le concentrazioni sono tali che:

$$\frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}}} = K_C$$

- Supponiamo ora di aggiungere HI alla miscela di reazione: la concentrazione di HI aumenta da  $[\text{HI}]_{\text{eq}}$  a  $[\text{HI}]_{\text{tot}} = [\text{HI}]_{\text{eq}} + [\text{HI}]_{\text{agg}} > [\text{HI}]_{\text{eq}}$
- Di conseguenza il quoziente di reazione

$$Q_C = \frac{[\text{HI}]_{\text{tot}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}}} > K_C$$

- diventa maggiore di  $K_C$  e la reazione si sposta verso sinistra di modo che del HI si trasforma in  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ : si noti che in questo modo il sistema si oppone alla perturbazione che tendeva a far aumentare [HI].

- Nel caso invece che HI venga sottratto alla miscela si ha  $[HI]_{\text{tot}} < [HI]_{\text{eq}}$  per cui  $Q_c < K_c$  e la reazione si sposta verso destra.
- Lo stesso criterio può essere applicato per prevedere l'effetto dell'aggiunta o sottrazione di  $H_2$  o  $I_2$  e conduce a risultati esattamente opposti.
- Ovviamente se una reazione ha una costante di equilibrio estremamente piccola all'equilibrio risultano presenti quasi esclusivamente i reagenti e non può essere spostato verso la formazione dei prodotti aggiungendo un eccesso di uno dei reagenti.

# Variazione di temperatura

- La temperatura influenza molto la maggior parte delle reazioni chimiche.
- In genere, la velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura.
- Per quanto riguarda l'equilibrio chimico invece le costanti di equilibrio possono aumentare o diminuire al variare della temperatura.

Per valutare la risposta di una reazione ad una variazione di temperatura, è necessario conoscere la variazione di Entalpia della reazione

- In generale se la temperatura viene aumentata si ha:
  - Se  $\Delta H > 0$  la reazione si sposta verso destra
  - Se  $\Delta H < 0$  la reazione si sposta verso sinistra
  - Se  $\Delta H = 0$  la reazione non varia
- e viceversa se la temperatura diminuisce.
- Questi criteri derivano dal principio di Le Chatelier.
- Ad esempio se aumentiamo la temperatura di una miscela all'equilibrio il sistema varierà in modo da opporsi a tale variazione cioè nella direzione in cui si assorbe calore (in questo modo la temperatura tende a diminuire).