

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

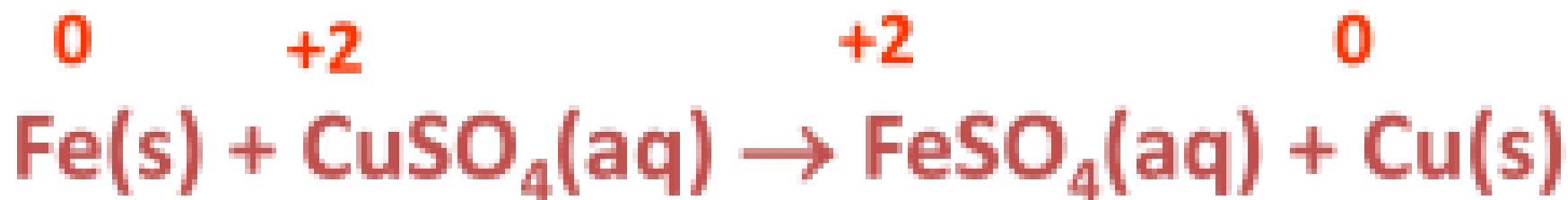
- Con reazioni di ossido–riduzione si intende una vasta classe di reazioni che implicano un trasferimento elettronico.
- Ad esempio il trasferimento elettronico è evidente nella reazione:



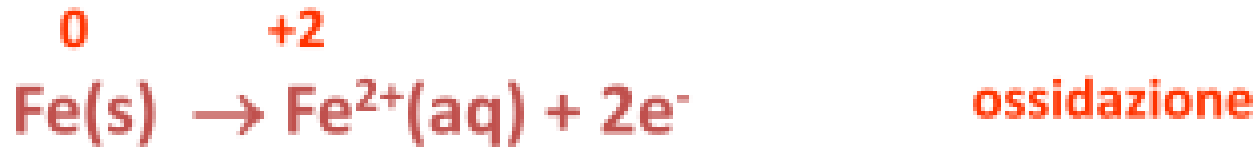
- Per caratterizzare questo tipo di reazioni è stato definito il numero di ossidazione di un atomo in un composto. Questo numero corrisponde ad una carica fittizia dell'atomo in questione nella molecola considerata.
- Nel caso particolare di una specie monoatomica, atomo neutro o ione, lo stato di ossidazione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

Specie	Na⁺	Cl⁻	S²⁻	Fe²⁺	Fe³⁺
n. ox.	+1	-1	-2	+2	+3

- 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:

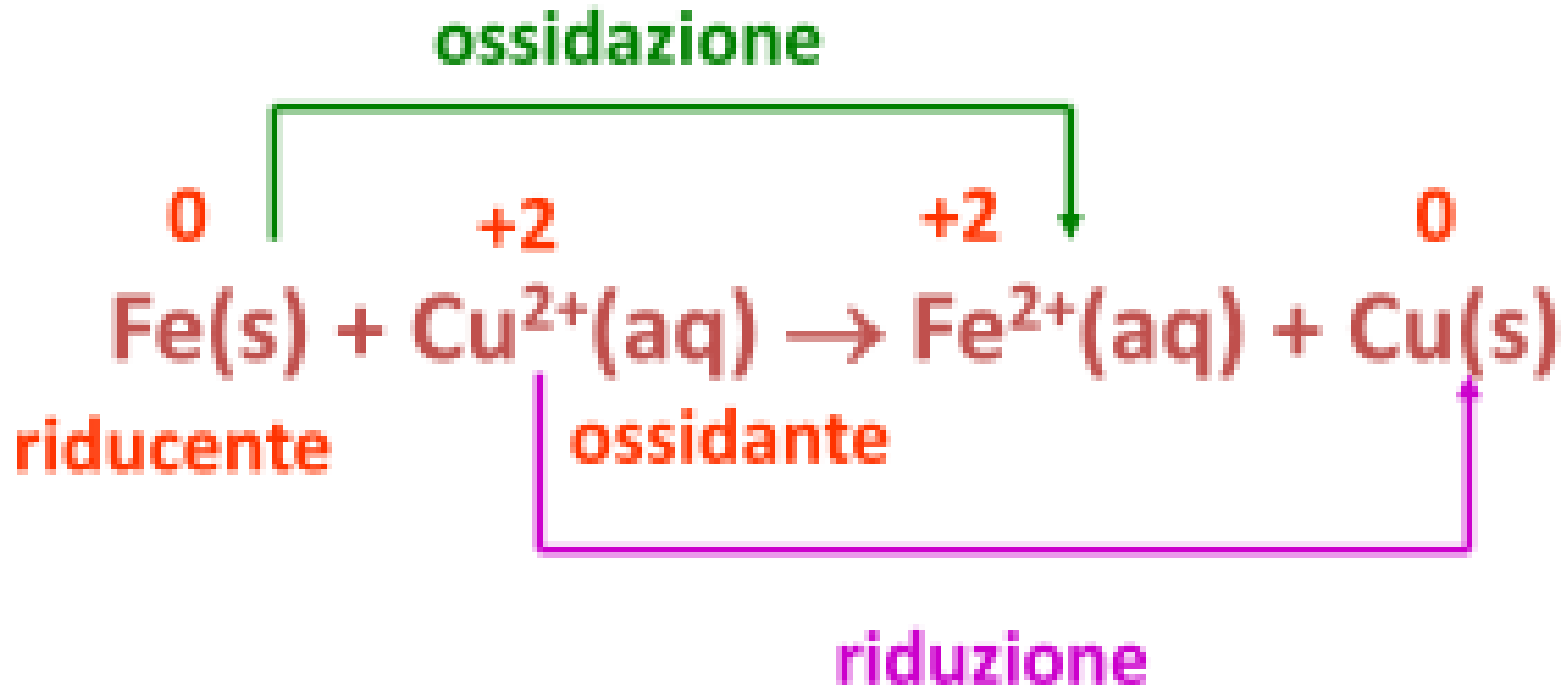


- Una reazione di ossido-riduzione può essere separata in due semireazioni una delle quali implica una perdita di elettroni (ossidazione) mentre l'altra implica un acquisto di elettroni (riduzione).
- Ad esempio per la reazione precedente:



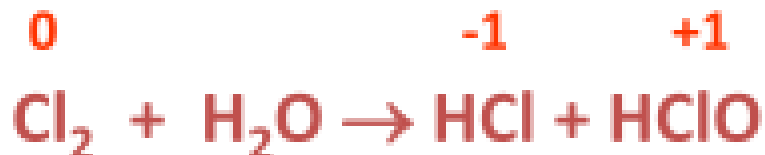
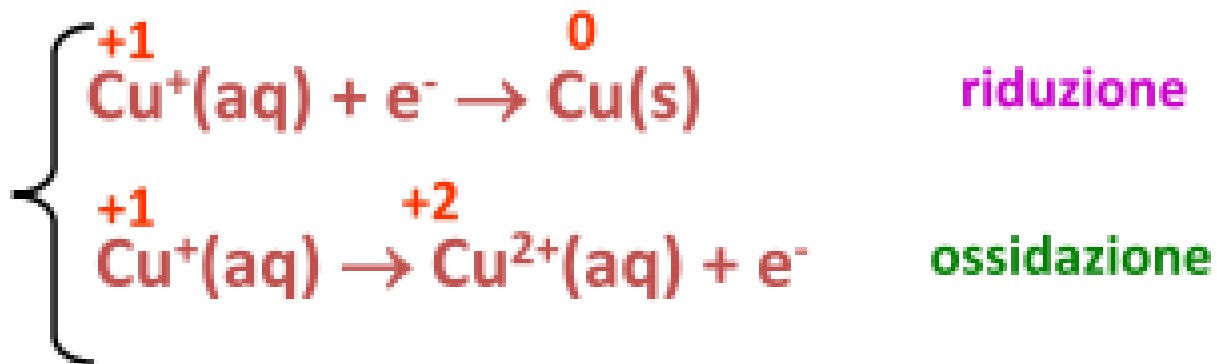
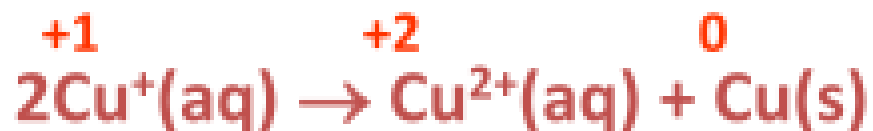
- Nell'ossidazione si ha un aumento del numero di ossidazione, mentre nella riduzione si ha una diminuzione del numero di ossidazione.

- Si definisce ossidante una specie che ossida altre specie e che perciò nella reazione si riduce (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

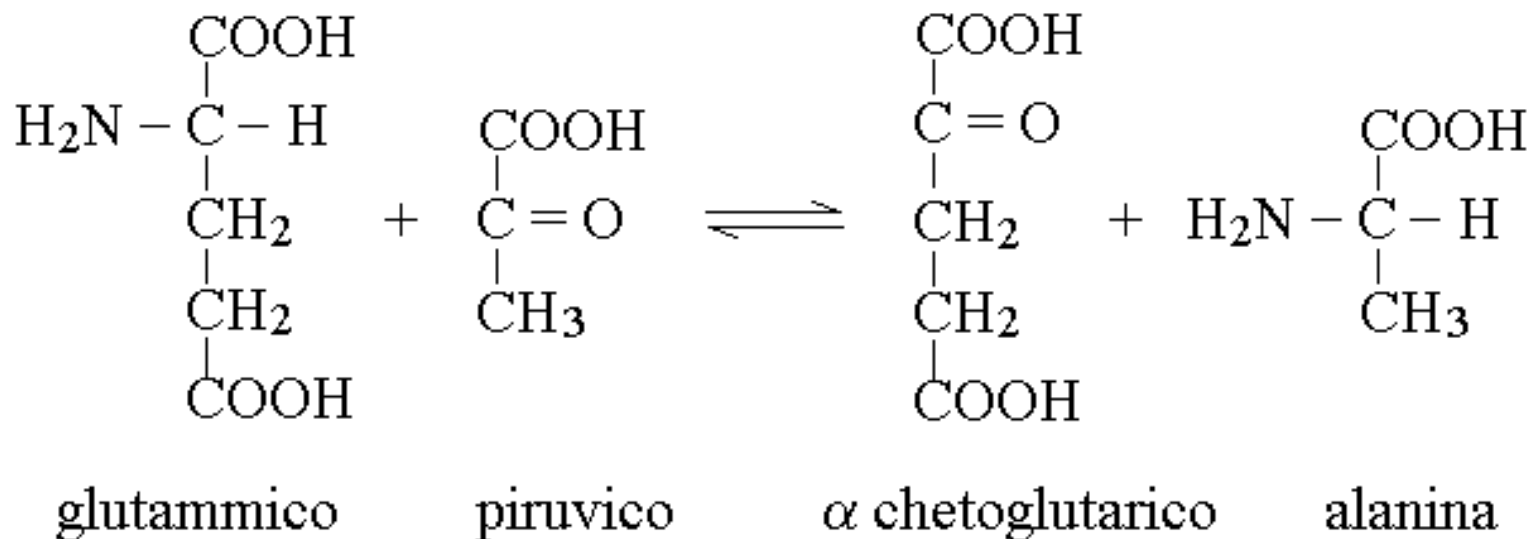
- Abbiamo fino ad ora considerato reazioni che vanno totalmente a compimento, come, ad esempio:



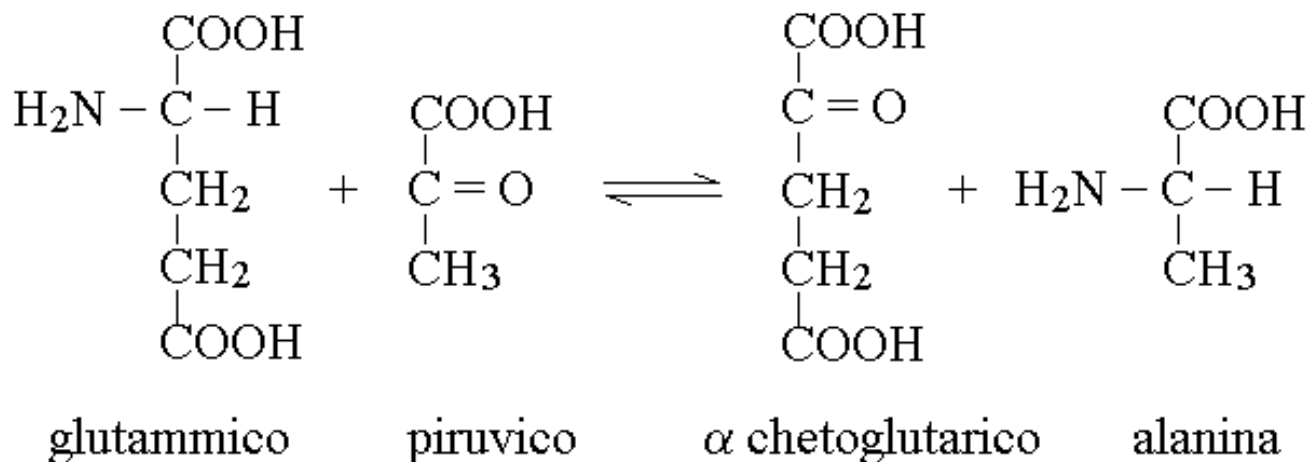
- Se mescoliamo due moli di H_2 ed una mole di O_2 alla fine della reazione si ottengono due moli di H_2O mentre sia l'idrogeno che l'ossigeno scompaiono completamente.

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:

$$G_i = G_i^\circ + RT \cdot \ln C_i$$



Dove G_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.

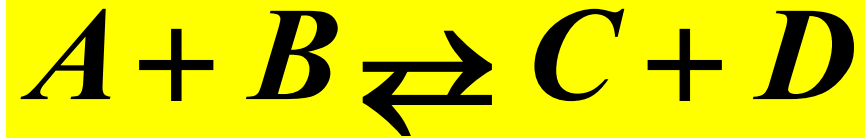
La relazione tra l'energia libera e la concentrazione è data da:

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

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}

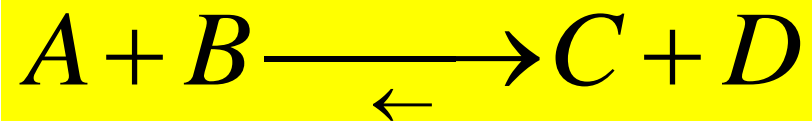
- Allora
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Per ogni reazione

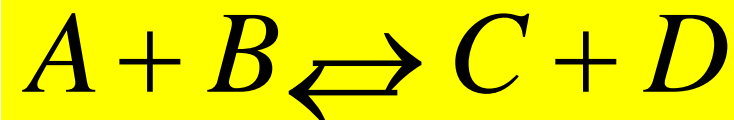


$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

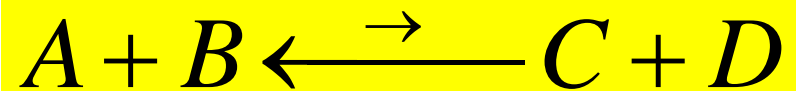
- Se $K_{eq} > 1$ $\Delta G < 0$



- 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 H_2 e 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).