

# Corso: Chimica delle Trasformazioni Alimentari

Docente: Prof. Marcello Mascini  
[mmascini@unite.it](mailto:mmascini@unite.it)

## **Unità didattica (2CFU = 16 ore)**

Equilibrio chimico. Soluzioni acide e basiche. Soluzioni saline. Idrolisi. Soluzioni tampone.

Reazioni redox. Cenni di termodinamica e cinetica

# Le Soluzioni

- ⦿ Quando si mescolano due sostanze differenti si possono formare tre sistemi differenti:
- ⦿ Un sistema eterogeneo
- ⦿ Una dispersione colloidale
- ⦿ Una soluzione

# Le Soluzioni

- ⊙ Sono sistemi omogenei: non solo le componenti sono indistinguibili, ma sono anche non separabili meccanicamente.
- ⊙ Le proprietà delle soluzioni sono identiche in ogni punto.
- ⊙ Le componenti sono identificate:
- ⊙ La sostanza che si scioglie è detta **SOLUTO**
- ⊙ La sostanza che “scioglie” è detta **SOLVENTE**

# La solubilità delle Sostanze

- ⦿ Soluzione non satura: soluzione che contiene quantità di soluto inferiori alla massima quantità dissolvibile.
- ⦿ Soluzione satura: soluzione nella quale è disciolta la massima quantità di soluto possibile.
- ⦿ Soluzione sovrasatura: soluzione instabile che contiene una quantità di soluto superiore alla massima quantità.

# Solubilità

- ⊙ La concentrazione di una soluzione satura all'equilibrio è detta **SOLUBILITÀ**.
- ⊙ La solubilità, che si determina sperimentalmente, in genere è espressa come grammi di soluto per 100 grammi di solvente ad una data temperatura.

# MISURA DELLE CONCENTRAZIONI

Sistema omogeneo di due o più componenti, in particolare le più comuni sono composte da un liquido in forte eccesso chiamato **SOLVENTE** in cui sono sciolte una o più sostanze chiamate **SOLUTI**.

Esistono diversi tipi di modi per esprimere le concentrazioni le più comuni sono:

- Molarità (M) = Moli di soluto per litro di soluzione  $M = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ soluzione (L)}}$
- Molalità (m): Moli di soluto per Kg di SOLVENTE  $m = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{\text{massa solvente (Kg)}}$
- % in peso: rapporto % tra massa di soluto e massa di soluzione  $\%p = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa soluzione}} \cdot 100$
- % in volume: rapporto % tra volume di soluto e volume di soluzione  $\%v = \frac{\text{volume soluto}}{\text{volume soluzione}} \cdot 100$

# Calcolo della Concentrazione

Percentuale in peso =  $\text{g soluto} / \text{g soluzione} \times 100$   
*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%*

Percentuale in volume =  $V \text{ soluto} / V \text{ soluzione} \times 100$   
*Alcol etilico al 12%*

Grammi / Litro (di soluzione)      *15 g NaCl in 10 mL*

Molarità:      **moli di soluto in 1 litro di soluzione**  
*2 moli di HCl in 200 mL di soluzione =  $2/0.200 = 10 M$*

Normalità: **equivalenti di soluto in 1 litro di soluz.**  
*3 eq. di HCl in 150 mL di soluzione =  $3/0.150 = 20 N$*

Molalità:      **moli di soluto in 1 kg di solvente**  
*0.2 moli di glucosio in 2 kg di H<sub>2</sub>O =  $0.2/2 = 0.1 m$*

# Calcolo della Concentrazione

*Es.: Calcolare la Molarità, la frazione molare, la percentuale in peso e la molalità di una soluzione ottenuta sciogliendo 15 g di glucosio ( $C_6H_{12}O_6$ ) in 100 mL di acqua.  $PM(\text{glucosio}) = 174 \text{ g/mole}$ .*

## **Molarità**

$$\begin{aligned} & \text{moli soluto} / \text{litri soluz.} \sim \text{moli soluto} / \text{litri solvente} \\ & = [15\text{g} / 174 \text{ g/mole}] / 0.100 \text{ L} = 0.862 \text{ M} \end{aligned}$$

## **Frazione Molare**

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Glucosio}} &= n_{\text{Glucosio}} / [n_{\text{Glucosio}} + n_{\text{Acqua}}] = \\ & 0.0862 / [0.0862 + 100/18.02] = 0.0153 \end{aligned}$$

## **Percentuale in peso**

$$\begin{aligned} \%_{\text{Glucosio}} &= g_{\text{Glucosio}} / [g_{\text{Glucosio}} + g_{\text{Acqua}}] \times 100 = \\ & 15/115 \times 100 = 13.04 \% \end{aligned}$$

## **Molalità**

$$\text{Moli soluto} / \text{kg solvente} = 0.0862/0.100 = 0.862 \text{ m}$$

## **Grammi su litro**

$$\text{g soluto} / \text{V soluzione} = 15 \text{ g} / 0.100 \text{ L} = 150 \text{ g/l}$$



# Aspetti Molecolari della Solubilità

- ⊙ Soluzioni gas-gas: data la scarsa rilevanza delle interazioni i gas sono tutti solubili tra di loro in ogni rapporto.
- ⊙ Soluzioni solido-solido: i sistemi omogenei nascono da due diverse situazioni.

# Soluzioni in un sistema liquido

- ⦿ Nel caso di un sistema liquido, le interazioni non sono trascurabili ma giocano un ruolo determinante:
- ⦿ **Il simile scioglie il proprio simile**

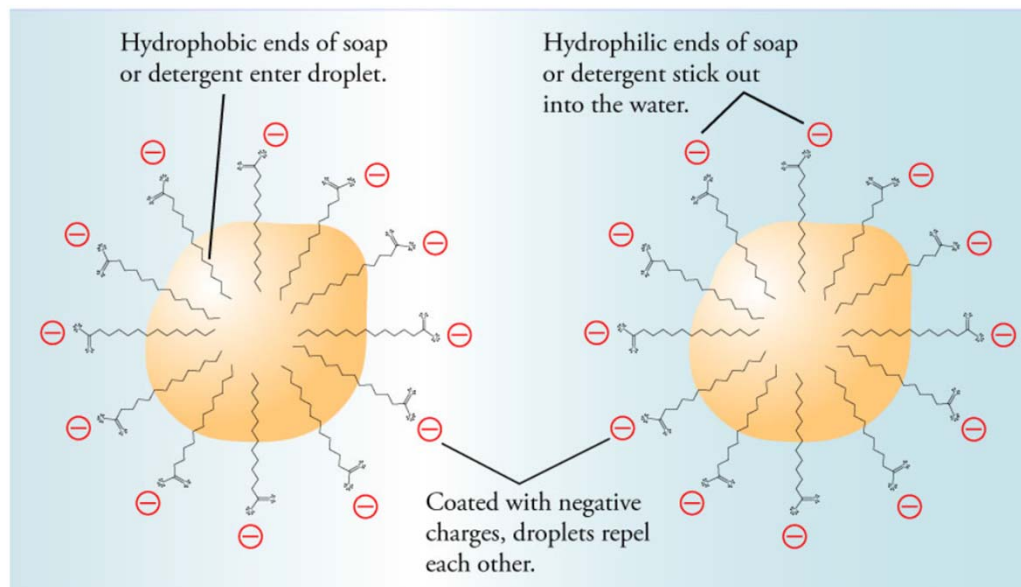
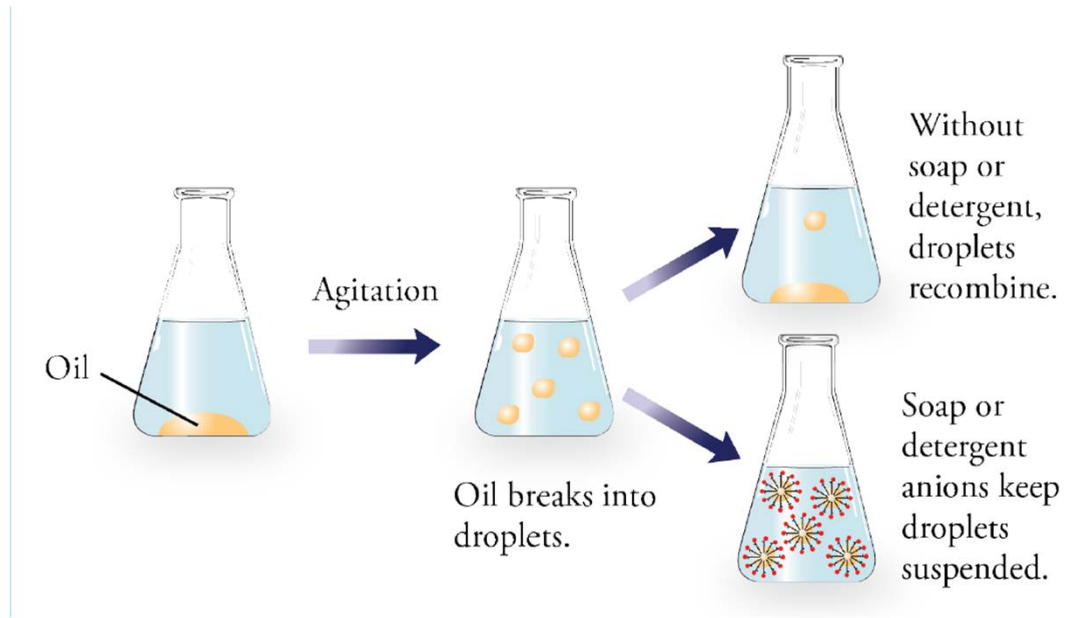
# Solubilità: interazioni simili

- ⊙  $\text{H}_2\text{O}$ : molecola polare
- ⊙ Gruppo  $-\text{CH}_3$ : gruppo non polare
  
- ⊙  $\text{CH}_3\text{-OH}$ : solubile in acqua in ogni rapporto
- ⊙  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ : insolubile in acqua

# Solubilità: interazioni simili

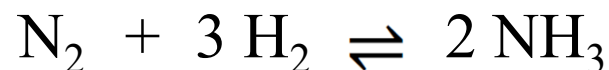
- ⊙  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- ⊙ Molecola apolare: solubile in solventi apolari (Benzene)
- ⊙  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- ⊙ Molecola con parti polari e non polari: solubilità mista

# Solubilità mista



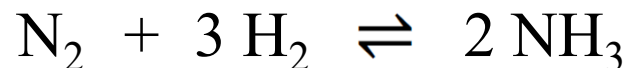
# EQUILIBRIO CHIMICO

Reazione di sintesi dell'ammoniaca:

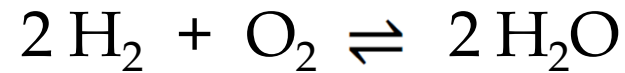


affinché la reazione avvenga è necessario che le molecole di  $\text{N}_2$  e quelle di  $\text{H}_2$  in fase gassosa si urtino e che l'urto sia efficace

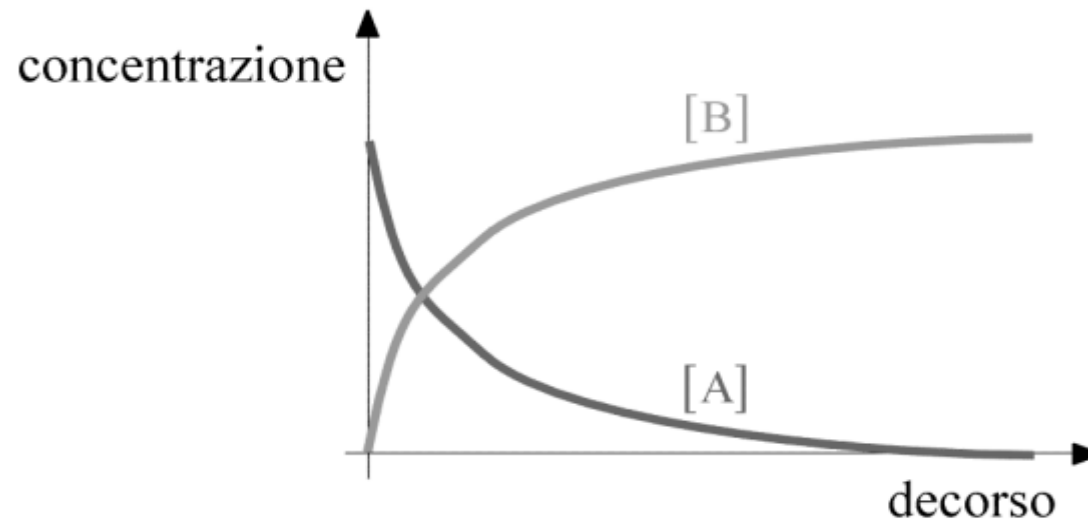
**L'equilibrio di tipo dinamico viene espresso con  $\rightleftharpoons$**



non è semplice stabilire se una miscela di reagenti è effettivamente all'equilibrio, p. es. la reazione diretta



è lentissima e deve essere "innescata", altrimenti  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  possono essere conservati indefinitamente



# REAZIONI DI EQUILIBRIO

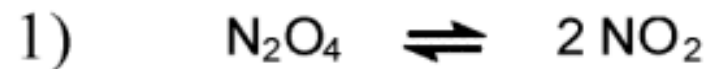
## ● LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA



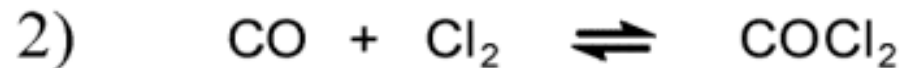
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$



# EQUILIBRI CHIMICI

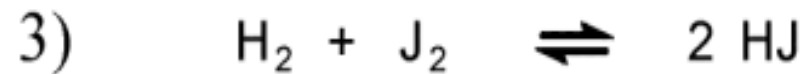


$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \Rightarrow \frac{(\text{moli/L})^2}{(\text{moli/L})} = \text{moli} \cdot \text{L}^{-1}$$

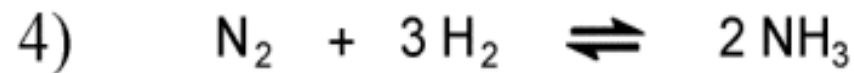


$$K = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} \Rightarrow \frac{(\text{moli/L})}{(\text{moli/L})^2} = \text{moli}^{-1} \cdot \text{L}$$

# EQUILIBRI CHIMICI



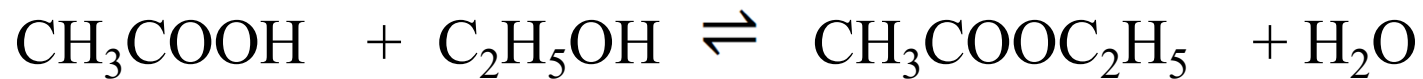
$$K = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]} \Rightarrow \frac{(\text{moli/L})^2}{(\text{moli/L})^2} = \text{adimensionale}$$



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \Rightarrow \frac{(\text{moli/L})^2}{(\text{moli/L})^4} = \text{moli}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

ogni reazione chimica possiede una  $K_c$  caratteristica il cui valore dipende dalla temperatura

Il valore di  $K_c$  permette immediatamente di individuare se in una reazione chimica è favorita la formazione dei reagenti o dei prodotti nel caso che il numero di molecole di reagenti sia uguale a quello dei prodotti

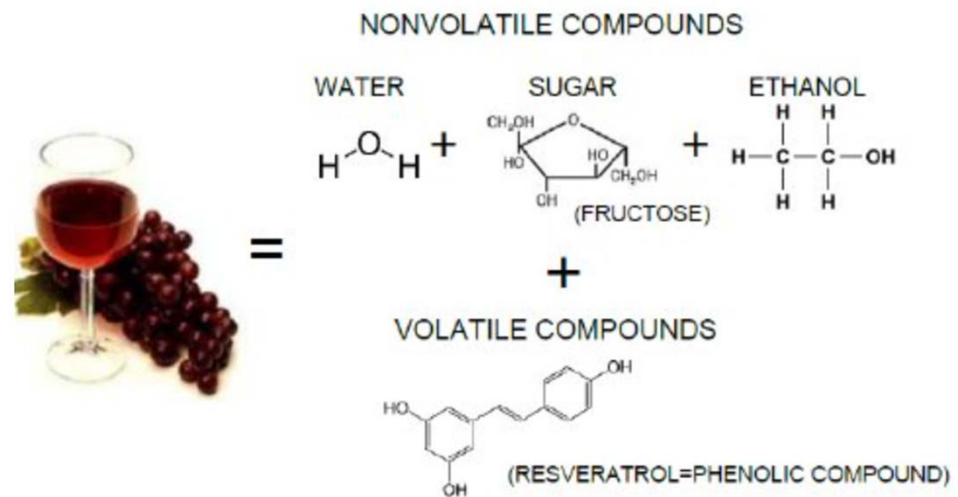


$$K_c = [\text{estere}] [\text{acqua}] / [\text{acido}] [\text{alcol}] = 4$$

# EQUILIBRI OMOGENEI ED ETEROGENEI

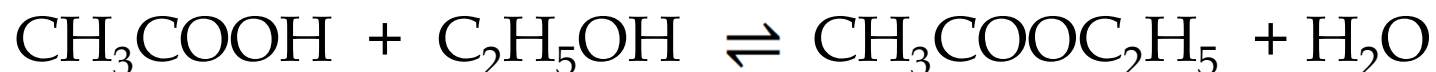
Gli equilibri in cui tutte le specie chimiche che prendono parte alla reazione sono nella stessa fase (p.es. sintesi dell'ammoniaca o esterificazione dell'acido acetico) si definiscono OMOGENEI.

Se almeno una delle specie chimiche si trova in una fase diversa l'equilibrio è detto ETEROGENEO.



## PRINCIPIO DI LE CHATELIER

un equilibrio dinamico tende ad opporsi ad ogni cambiamento delle condizioni dell'equilibrio stesso  
aggiunta di reagenti o prodotti

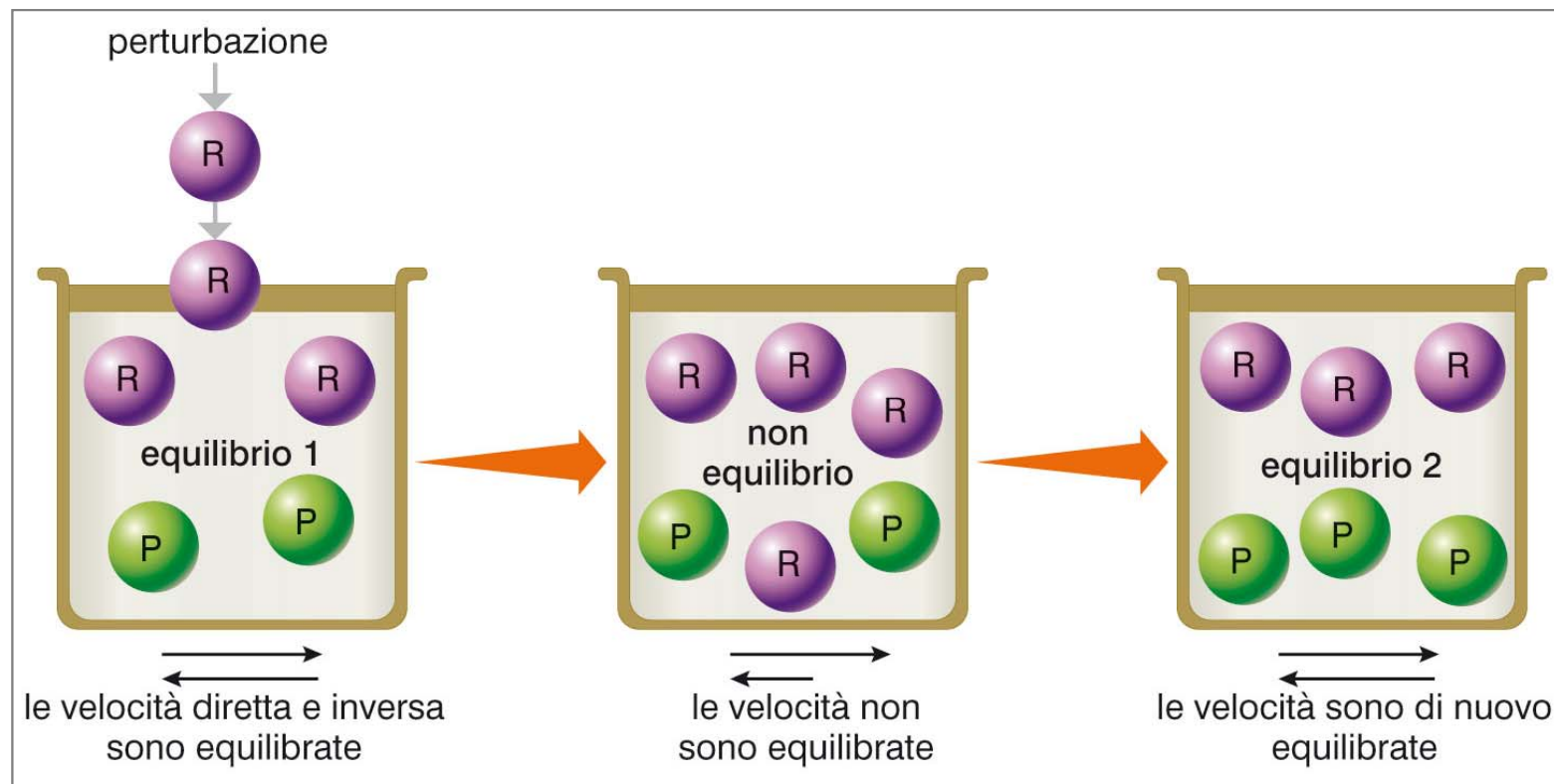


$$K_c = [\text{estere}] [\text{acqua}] / [\text{acido}] [\text{alcol}]$$

Il valore di  $K_c$  è indipendente dalle singole concentrazioni quindi aggiungendo i reagenti aumenterà la velocità di formazione (e la quantità) dei prodotti e viceversa

il principio di Le Chatelier prevede che un aumento di temperatura di una miscela di reazione all'equilibrio tende a causare uno spostamento della composizione della miscela a favore della reazione endotermica

# Il principio di Le Châtelier



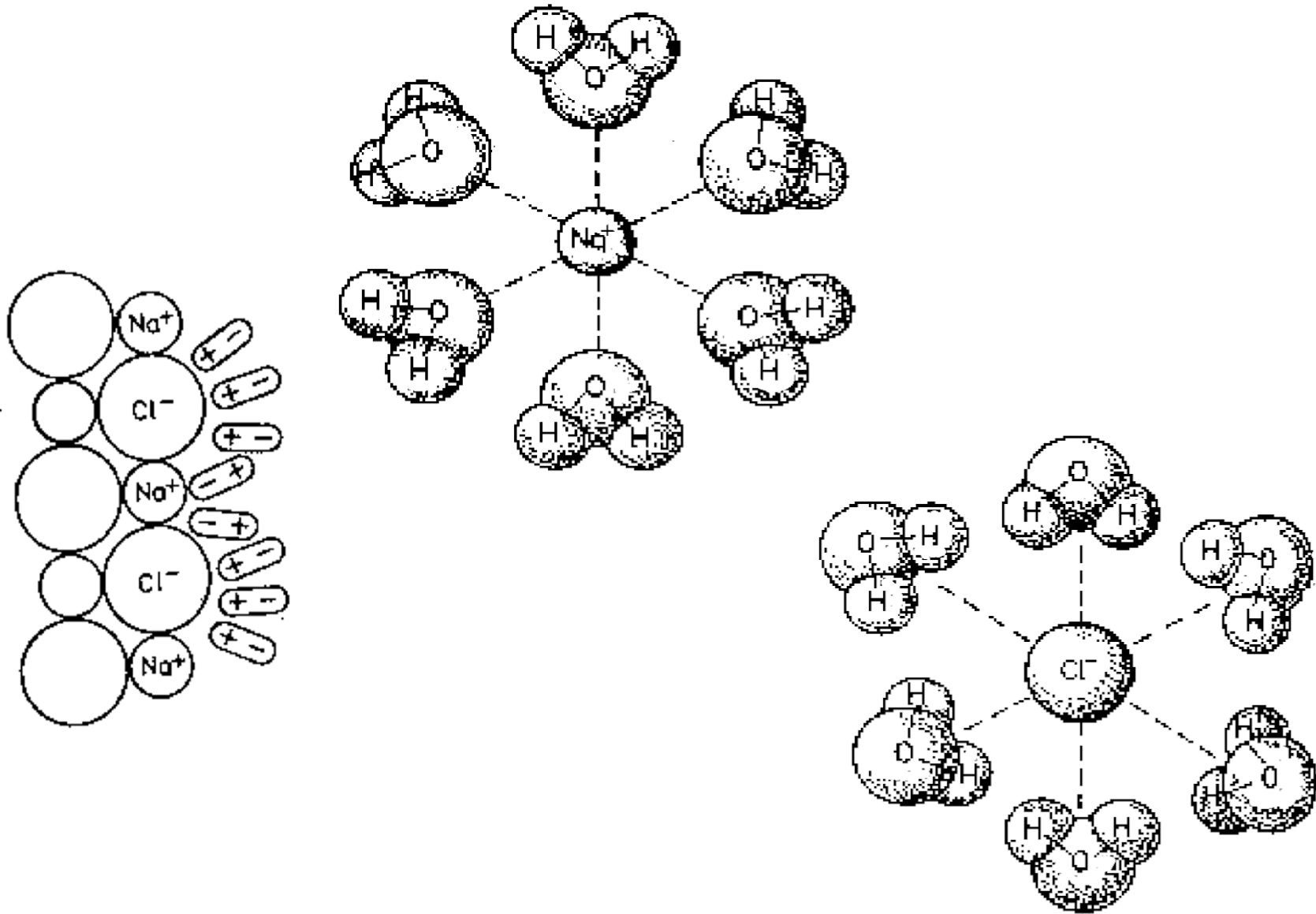
# EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA

## **ELETTROLITA**

composto che in soluzione acquosa  
si frammenta in entità elettricamente cariche,  
chiamate ioni

Elettroliti {  
Acidi  
Basi  
Sali

# EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA





# EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA

## Elettroliti forti

Sostanze che, disciolte, si dissociano completamente

## Elettroliti deboli

Sostanze che, disciolte, si dissociano solo in parte

L'entità della dissociazione è misurata dal grado di dissociazione  $\alpha$ :

grado di dissociazione  $\alpha = N_{\text{diss}}/N$

n. moli dissociate  $N_{\text{diss}} = \alpha N$

n. moli indissociate  $N_{\text{ind}} = N - \alpha N$

# Reazioni acido-base

## Arrhenius

ACIDO : sostanza che in soluzione acquosa libera ioni  $H^+$

BASE : sostanza che in soluzione acquosa libera ioni  $OH^-$

## Brønsted-Lowry

ACIDO : sostanza capace di cedere protoni

BASE : sostanza capace di assumere protoni

## Lewis

ACIDO : sostanza che accetta coppie elettroniche

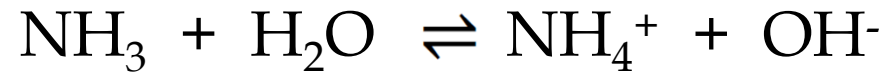
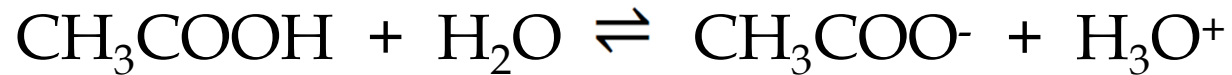
BASE : sostanza che fornisce coppie elettroniche

Secondo la teoria di Bronsted-Lowry ogni molecola o ione che agisce come donatore di protoni è un **acido** ed ogni molecola che agisce come accettore di protoni è una **base**

Secondo questa teoria tutte le reazioni di neutralizzazione tra acidi e basi in ambiente acquoso possono essere ricondotte alla seguente reazione:

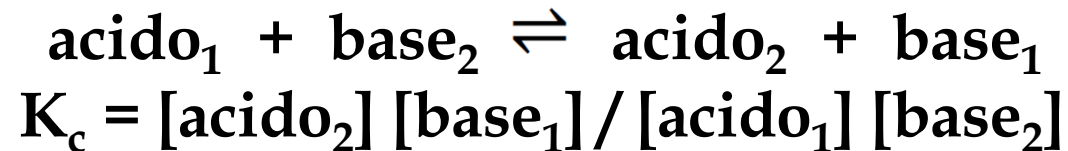


in acqua una molecola di acido produce sempre  $\text{H}_3\text{O}^+$  donando un protone ad  $\text{H}_2\text{O}$  mentre una base produce sempre  $\text{OH}^-$  sottraendo un protone all'acqua questo è stato confermato dalla misura delle entalpie di neutralizzazione che hanno circa lo stesso valore (-57 kJ/mol) per tutte le reazioni acido-base



La formazione di questi 2 equilibri dinamici è molto rapida (frazioni di secondo)

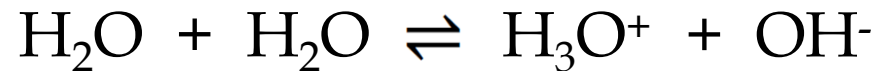
la reazione generale acido base può essere scritta:



una soluzione contenente  $\text{acido}_1$  (p.es. acido acetico) sarà acida, mentre una contenente la base coniugata (ione acetato) sarà basica.

## Autoionizzazione

l' $\text{H}_2\text{O}$  può ricevere o donare un protone (*anfiprotica*) alla reazione



corrisponde l'equilibrio di autoionizzazione

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$[\text{H}_2\text{O}]$  pura può essere considerata costante nella reazione (55.6 mol/L) e quindi:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

per ogni aggiunta di acido o base in soluzione acquosa la  $K_w$  deve essere sempre soddisfatta

le dimostrazioni ed equazioni delle reazioni acido- base possono essere notevolmente semplificate utilizzando i termini logaritmici p.es.

$$-\log K_w = pK_w = -\log(1 \times 10^{-14}) = 14$$

### Costanti di ionizzazione

l'equilibrio di Bronsted per un acido in soluzione acquosa è



possiamo definire una *costante di ionizzazione acida* in questo modo:

$$K_a = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

p.es. per l'acido acetico

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

un acido con un equilibrio di ionizzazione meno favorevole dell'acido acetico presenta una  $K_a$  più piccola e, quindi, una  $\text{p}K_a$  più grande (acido più debole)

analogamente si può definire una *costante di ionizzazione basica*



anche in questo caso la base con  $K_b$  più grande ( $\text{p}K_b$  più piccolo) è un accettore di protoni più forte

Un ACIDO, dopo aver ceduto il protone, diventa base coniugata

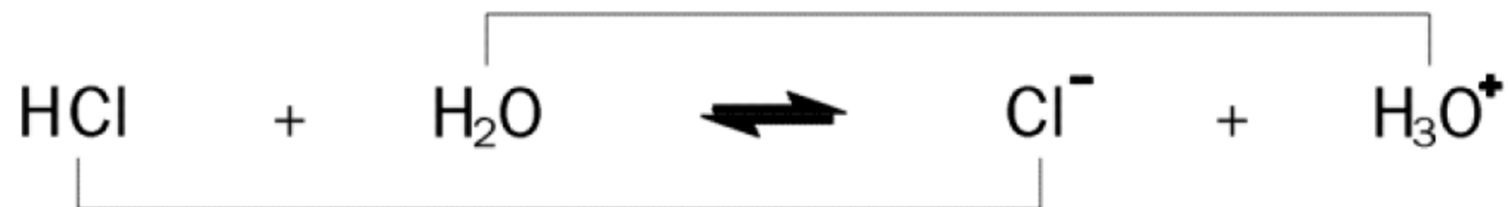
Una BASE, dopo aver ricevuto il protone, diventa acido coniugato

*esempi di coppie coniugate*

ACIDI
HCl/ Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HNO <sub>3</sub> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O/ OH <sup>-</sup>

BASI
OH <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O
CN <sup>-</sup> / HCN
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O/ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
NH <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>



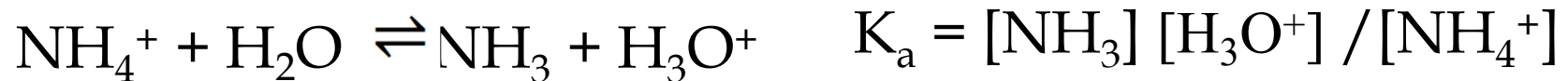
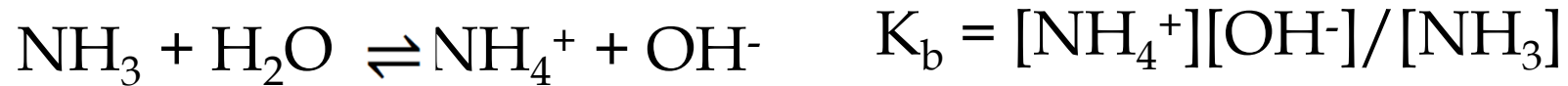


si riconoscono due coppie coniugate

- competizione tra due basi per acquistare il protone ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- confronto tra due acidi per cedere il protone ( $\text{HCl}$ )

La posizione dell'equilibrio è determinata dalla forza relativa delle due coppie coniugate

equilibri di una base (ammoniaca) ed del suo acido coniugato (ione ammonio)



$$\begin{aligned} K_a \times K_b &= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \left( \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right) \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \end{aligned}$$

tanto più una base è forte tanto più è debole il suo acido coniugato, il  $pK_b$  dell'ammoniaca è 4.75 quindi il  $pK_a$  dello ione ammonio è dato da

$$K_a \times K_b = K_w \quad pK_a + pK_b = pK_w$$

$$pK_a = 14 - 4.75 = 9.25$$

## definizione di pH

la concentrazione idrogenionica viene espressa sempre in termini di pH definito come

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

introdotto da Soerensen nel 1909 per il controllo di qualità nella produzione della birra è di fondamentale importanza in chimica, biochimica, chimica, geologia, chimica industriale, agricoltura, etc.

p.es. il pH del succo d'arancia fresco è 3.5 quindi  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.5} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ , il pH del succo di limone e' invece 2.8 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) per questo il sapore è più aspro!

il pH dell'acqua pura a 25 °C è 7 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ ) ed preso come punto di demarcazione tra gli acidi ( $\text{pH} < 7$ ) e le basi ( $\text{pH} > 7$ )

$K_w$  a 37°C =  $2.5 \times 10^{-14}$ ,  $\text{p}K_w = 13.60$ , il pH di una soluzione neutra è  $13.60/2 = 6.80!$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

il pH di una soluzione di acido forte o di base forte si calcola considerando la dissociazione completa

$$\text{HCl } 0.2 \text{ M}; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \times 10^{-1} = 0.7$$

$$\text{Ba(OH)}_2 \text{ } 0.01 \text{ M}; \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 2 \times 10^{-2} = 1.7$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

per conoscere il pH di un acido (o di una base) debole  
bisogna  
tenere conto di quanto è dissociato

CH<sub>3</sub>COOH 0.1 M;

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \\ (1.8 \times 10^{-5} \text{ M}) &= \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)} \end{aligned}$$

perché la quantità (x) è molto piccola

$$K_a = (x)^2 / 0.1 \quad \text{e} \quad (x) = \sqrt{(0.1 \times K_a)} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-3} = 2.9$$

nel caso di acidi poliprotici (con più protoni) il primo equilibrio di ionizzazione ha una  $K_a$  più elevata degli equilibri successivi

p es.  $H_3PO_4$   $pK_{a1} = 2.12$ ;  $pK_{a2} = 7.21$  ;  $pK_{a3} = 12.67$

$H_2SO_4$   $pK_{a1} = \text{forte}$ ;  $pK_{a2} = 1.92$

### pH di soluzioni di Sali

dipendentemente dalla loro solubilità i sali in acqua si dissociano fornendo ioni carichi positivamente e negativamente, se questi hanno caratteristiche di acidi o basi variano il pH della soluzione

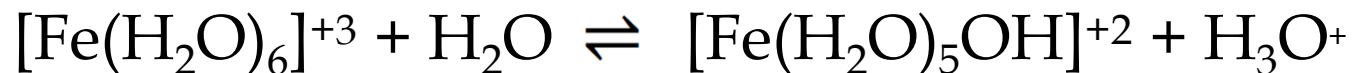
✓ se aggiungo NaCl in acqua il pH della soluzione è neutro perchè Cl<sup>-</sup> è una base molto debole (base coniugata dell'acido forte HCl) e Na<sup>+</sup> è uno ione a *carattere neutro*

✓ se aggiungo NH<sub>4</sub>Cl la soluzione è acida perché lo ione ammonio è un acido debole

✓ se aggiungo CH<sub>3</sub>COONa la soluzione è basica perché lo ione acetato è una base forte

✓ se aggiungo CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> la soluzione è basica

✓ se aggiungo FeCl<sub>3</sub> la soluzione è acida perché Fe<sup>3+</sup> è uno ione a *carattere acido* e si instaura l'equilibrio (pK<sub>a</sub> = 2.2)





## EFFETTO TAMPONE

durante la **titolazione** di un acido o di una base debole è possibile notare come a valori pH vicini al  $pK_a$  (o  $pK_b$ ) una aggiunta di titolante provoca solo una variazione di pH molto meno marcata

ciò può essere spiegato se consideriamo che quando abbiamo il 50% dell'acido e della base coniugata l'aggiunta di acido o di base alla soluzione viene **tamponata** dalla trasformazione di una delle specie nell'altra come previsto dalla equazione di Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_a - \log [acido] / [base]$$

la zona tampone è efficace nell'intervallo di  $\pm 1$  unità di pH dal valore di  $pK_a$

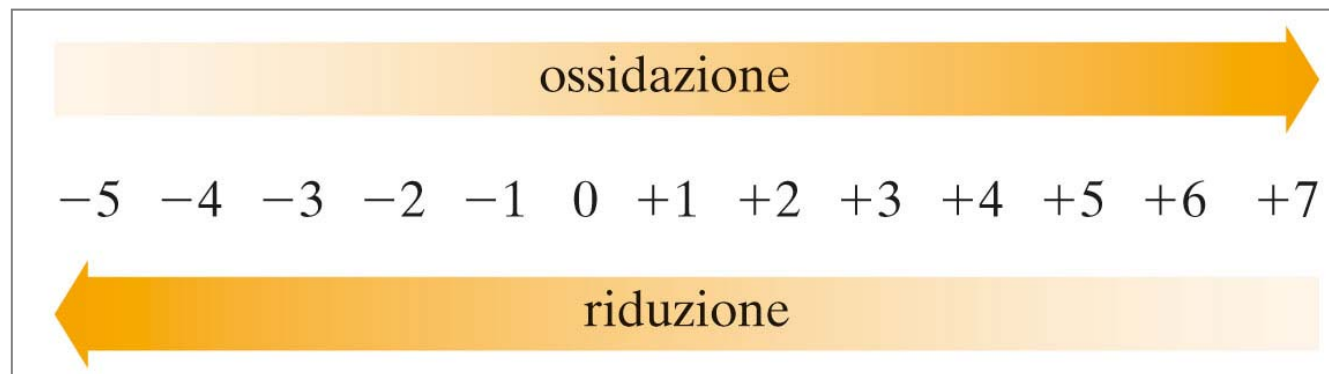
una soluzione di acido acetico ha maggiore potere tamponante nell'intervallo di pH 3.8-5.8 ( $pK_a = 4.76$ ) cioè quando il rapporto [acido] / [base] è tra 10:1 e 1:10

per *capacità* di un tampone si intende la quantità di acido o di base che può essere aggiunta senza che il tampone perda la sua proprietà di opporsi alle variazioni di pH la capacità dipende quindi dal pH della soluzione e dalla concentrazione delle specie tamponanti

# Ossidazioni e riduzioni: che cosa sono e come si riconoscono

L'**ossidazione** provoca un aumento del numero di ossidazione di una specie.

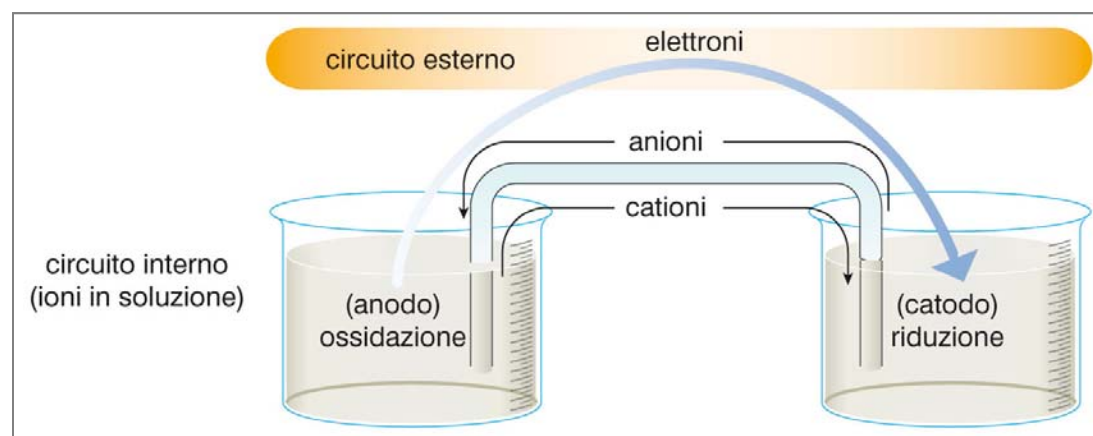
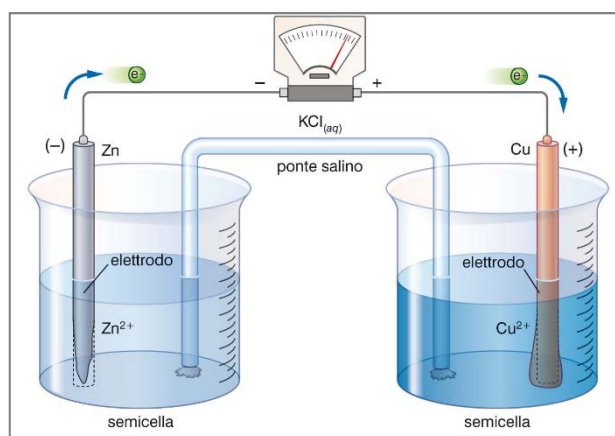
La **riduzione** provoca la diminuzione del numero di ossidazione di una specie.



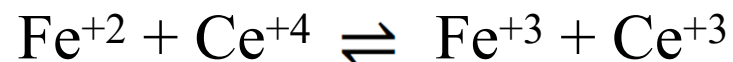
I processi di ossidazione e riduzione avvengono contemporaneamente; in una reazione di ossido-riduzione variano i numeri di ossidazione delle specie coinvolte.

La specie che si ossida è un agente **riducente** perché ossidandosi induce la riduzione dell'altra specie.

La specie che si riduce è un agente **ossidante** perché riducendosi induce l'ossidazione dell'altra specie.



## Esempio di reazione REDOX



La reazione avviene con scambio di elettroni lo ione ferro(II) ne perde uno e si *ossida* e lo ione cerio(IV) lo acquista e si *riduce*.

Lo ione cerio(IV) è un **ossidante** e lo ione ferro(II) è un **riducente**

$\text{Fe}^{+2}$  ha *numero di ossidazione* +2

$\text{Ce}^{+4}$  ha *numero di ossidazione* +4

$\text{Fe}^{+3}$  ha *numero di ossidazione* +3

$\text{Ce}^{+3}$  ha *numero di ossidazione* +3

## REGOLE PER LA DETERMINAZIONE DEL N.O.

Atomi e molecole allo stato elementare ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He,  $\text{S}_8$ ) = 0

Elementi del gruppo I = +1 ; Elementi del Gruppo II = +2

Idrogeno = +1, tranne che negli idruri del I e II gruppo ( $\text{LiH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ) dove n.o. = -1

Ossigeno = -2, tranne che nei perossidi (-1), superossidi (-1/2) e in  $\text{F}_2\text{O}$  (+2)

Alogeni (gruppo VII) nei composti binari = -1

Qualsiasi ione monoatomico = carica dello ione

La somma dei n.o. in una molecola neutra  $\Sigma \text{n.o.} = 0$ , in uno ione poliatomico  $\Sigma \text{n.o.} = \text{carica dello ione}$

Reazione redox:



Il valore di potenziale (E) misurato in una cella galvanica è una misura della tendenza della reazione ad avvenire.

Prendere come *riferimento* la coppia redox  $\text{H}_2/\text{H}^+$  significa che il potenziale redox di una coppia viene misurato nei confronti dell'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno. Questa è una semicella (elettrodo) costituita da un filo di Pt ricoperto di nero di platino immerso in una soluzione acquosa di ioni  $\text{H}^+$  con concentrazione unitaria (circa 1 M) su cui viene gorgogliato  $\text{H}_2$  alla pressione di 1 atm.

Per convenzione IUPAC (international union of pure and applied chemistry) le semireazioni si scrivono nel verso della riduzione e il segno del potenziale è uguale alla carica dell'elettrodo confrontato con SHE

Il segno in pratica indica se la riduzione è spontanea rispetto a SHE

Tabella 15-1  
Potenziali elettrodi standard\*

Reazioni	$E^0$ a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(acq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.763

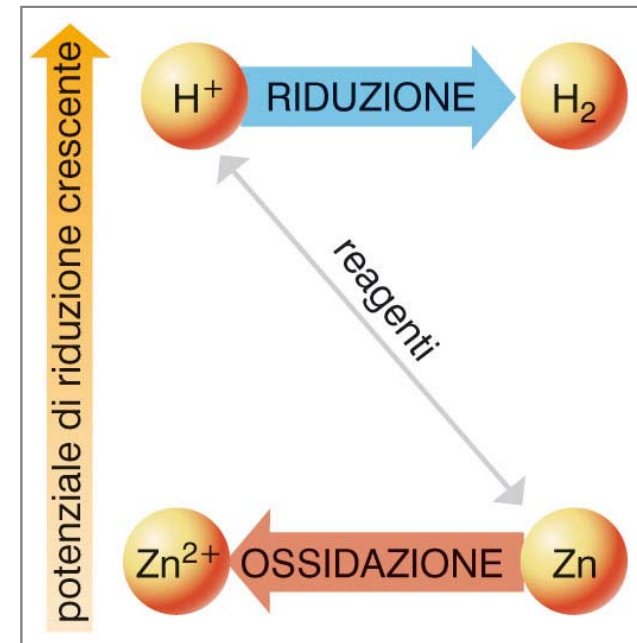
\* Vedi Appendice 4 per un elenco più esteso.



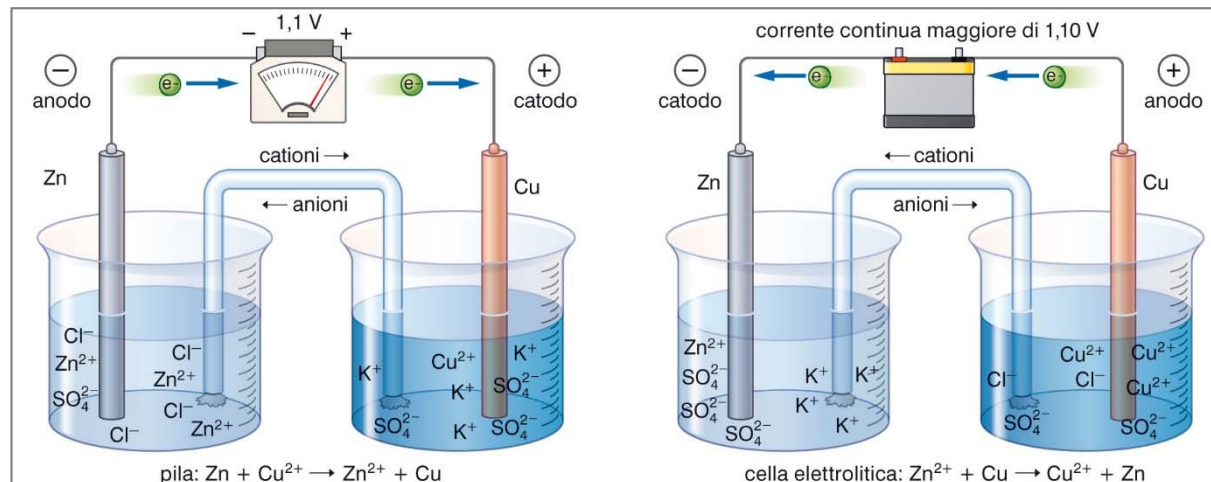
# La scala dei potenziali standard di riduzione

Per le redox più semplici si deduce quale reazione è spontanea basandosi sull'elettronegatività degli elementi

- il meno elettronegativo è il donatore di elettroni (catodo);
- il più elettronegativo è l'accettore di elettroni (anodo).



# L'elettrolisi e la cella elettrolitica



**Pila (cella galvanica)**

**Cella elettrolitica**

## Le somiglianze

Il catodo è sede della riduzione.

L'anodo è sede dell'ossidazione.

I cationi migrano verso il catodo e gli anioni verso l'anodo.

## Le differenze

Ospita una redox spontanea.

Ospita una redox non spontanea.

Converte energia chimica in energia elettrica.

Converte energia elettrica in energia chimica.

È un generatore di corrente continua.

Necessita di un generatore di corrente continua.

Il catodo è il polo positivo.

Il catodo è il polo negativo.

L'anodo è il polo negativo.

L'anodo è il polo positivo.

Una reazione chimica spontanea viene sfruttata per produrre energia elettrica.

Una reazione chimica non spontanea viene resa possibile grazie a energia elettrica.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

In ogni reazione chimica c'è almeno un minimo scambio di **energia** con l'ambiente.

La **termodinamica** è il ramo della fisica che si occupa delle trasformazioni della materia associate agli scambi di energia nei sistemi.

La **termodinamica chimica** o **termochimica** descrive le reazioni chimiche da un punto di vista energetico e si occupa degli scambi di energia che si verificano nel corso dei processi chimici.

L'**energia** è una quantità di lavoro che un sistema ha la possibilità di compiere.

L'unità di misura nel Sistema Internazionale è il **joule**.

L'energia può trovarsi in varie forme:

- potenziale elettrica
- cinetica
- calore

L'**energia potenziale elettrica** è l'energia che una carica elettrica possiede quando si trova in prossimità di altre cariche.

**Energia cinetica**: i corpi in movimento possiedono una quantità di energia che corrisponde al lavoro necessario per portarli da fermi alla velocità del loro moto.

Il **calore** si può definire solo nel corso di una trasformazione nella quale un corpo innalza o diminuisce la propria temperatura (calore sensibile) o varia il proprio stato fisico (calore latente).

L'**energia chimica** è la somma dell'energia potenziale e dell'energia cinetica delle particelle che costituiscono un sistema chimico.

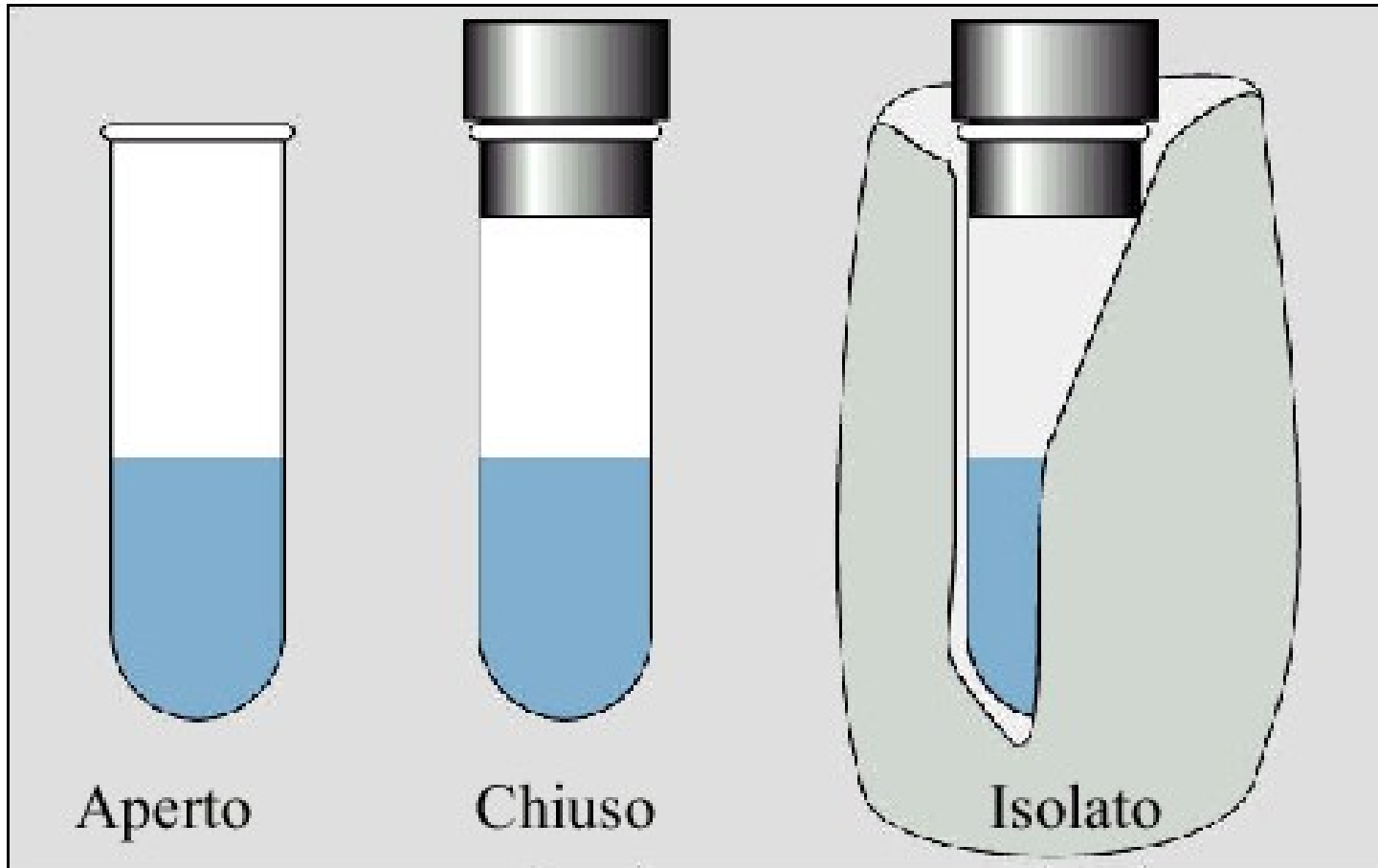
L'energia potenziale è dovuta al fatto che le cariche elettriche opposte si mantengono distanti tra loro, mentre l'energia cinetica è dovuta ai movimenti delle particelle e dipende essenzialmente dalla temperatura.

Ogni sostanza ha un contenuto energetico diverso a parità di temperatura e pressione.

# TERMODINAMICA

Studia quale è la forza propulsiva delle reazioni chimiche valutando le proprietà macroscopiche di un sistema. Si può in tale modo sapere se una reazione procede spontaneamente.

Si occupa di sistemi all'equilibrio.



Un sistema **aperto** scambia con l'ambiente materia ed energia, un sistema **chiuso** scambia con l'ambiente solo energia, ma non materia, un sistema **isolato** non scambia con l'ambiente né energia né materia.



# Trasformazioni di stato

Si può dire che un sistema si trova in EQUILIBRIO TERMODYNAMICO quando i valori di tutte le variabili che lo descrivono NON cambiano nel tempo.

Viceversa, se i valori cambiano nel tempo, il sistema subisce una TRASFORMAZIONE DI STATO.

Il CAMMINO (o percorso) della trasformazione è costituito dall'insieme degli stati intermedi attraverso i quali passa il sistema per passare dallo stato iniziale a quello finale.

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI: sono rappresentabili in un diagramma di stato

TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI: non sono rappresentabili in un diagramma di stato

Le T. reversibili sono ideali, e possono essere approssimate nella realtà solo da processi infinitamente lenti (trasformazioni *quasi statiche*) che avvengono per effetto di gradienti molto piccoli infinitesimali.

Le trasformazioni reali, che avvengono in tempi finiti sono IRREVERSIBILI

# ENERGIA, CALORE E LAVORO

Energia, possiamo definirla come la capacità che ha un sistema di compiere lavoro o di fornire calore.

La legge di conservazione dell'energia afferma che l'energia non può essere creata né distrutta, ma solo trasformata da una forma all'altra.

Joule, dimostrò l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

# PRIMO PRINCIPIO Della TERMODINAMICA

La variazione, positiva o negativa, dell'energia di un qualunque sistema chiuso, durante una trasformazione, è uguale all'energia di qualsiasi tipo che il sistema riceve dall'ambiente o che cede ad esso.

Se il sistema è isolato, la variazione dell'energia è nulla.

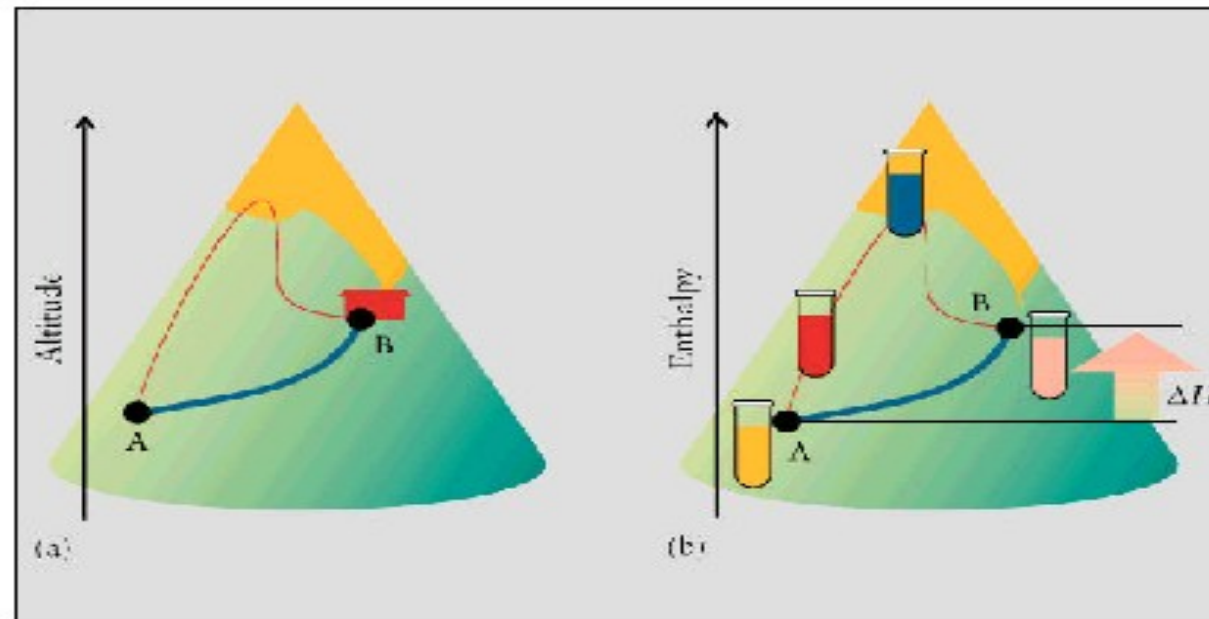
$$\Delta E = E_F - E_I = Q + L$$

**E** assume il significato di ENERGIA INTERNA del sistema termodinamico.

L'energia interna è una FUNZIONE DI STATO, mentre il lavoro e il calore non lo sono.

Quindi il valore di  $E$  non dipende dal percorso seguito durante la trasformazione, ma solo dallo stato INIZIALE e dal quello FINALE.

I valori di  $Q$  e  $L$  invece dipendono da come avviene la trasformazione.



## Calore di reazione

Il lavoro dipende dal tipo di trasformazione che il sistema compie.

L è massimo nelle trasformazioni reversibili.

Per le trasformazioni reali,  $L_{\text{irr}} < L_{\text{rev}}$ .

Nelle reazioni chimiche

$$L = P \Delta V \quad \text{e quindi} \quad \Delta E = Q_p + P \Delta V$$

Se il volume è costante

$$\Delta E = Q_v$$

Q = calore di reazione

Il Calore di reazione è definito come l'effetto Termico che accompagna una data reazione chimica.

Reazioni endotermiche: calore di reazione positivo

Reazione esotermiche: calore di reazione negativo

# ENTALPIA

**H = entalpia = contenuto termico di un sistema**

$$\mathbf{H = E + P V}$$

$$\mathbf{\Delta E = Q_p + P \Delta V \quad \text{quindi}}$$

$$\mathbf{\Delta H = Q_p}$$



298 K, 1 atm

Equazione stechiometrica, insieme all'indicazione del calore di reazione, delle condizioni di temperatura e pressione nelle quali la reazione è stata osservata

L'entalpia di reazione dipende dalla pressione, dalla temperatura e dallo stato in cui trovano reagenti e prodotti.

# ENTALPIE STANDARD DI REAZIONE

E' perciò conveniente definire uno stato convenzionale di riferimento o STATO STANDARD a cui riportare i dati termochimici.

Per i gas, lo stato standard è definito come: gas puro,  $P = 1 \text{ atm}$  e comportamento ideale;

Per i liquidi: liquido puro e  $P = 1 \text{ atm}$ ;

Per un soluto in soluzione: concentrazione  $1 \text{ mol/l}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ;

Per i solidi: solido puro e  $P = 1 \text{ atm}$ .

Per i solidi polimorfi (allotropi) è importante precisare anche la forma

ENTALPIE STANDARD DI REAZIONE =  $\Delta H^\circ$

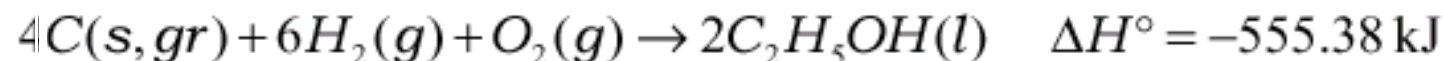
Normalmente sono riferite a  $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$

Se riferite ad una mole, si chiamano più propriamente

ENTALPIE MOLARI STANDARD DI REAZIONE

# ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE

Sono le entalpie delle reazioni di formazione dei composti a partire dagli elementi che le compongono.



Se consideriamo la formazione di una mole di etanolo,

$$\Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) = \frac{-555.38 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -277.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Chiamata **entalpia molare standard di formazione**

L'Entalpia di formazione degli elementi nella loro forma più stabile (Na, Ca, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) è presa per convenzione uguale a zero!



# TRASFORMAZIONI SPONTANEE

L'entalpia di reazione non è sufficiente, da sola, per prevedere se una reazione potrà procedere spontaneamente oppure no.

Trasformazioni endotermiche possono avvenire spontaneamente, p.es fusione di un pezzo di ghiaccio, evaporazione dell'acqua, solubilizzazione di Sali con raffreddamento della soluzione.

Energia e materia tendono a diventare più disordinate:

un gas si espande spontaneamente, un blocco di metallo caldo si raffredda e cede il calore all'ambiente.

I processi inversi possono sì avvenire, ma deve esserci l'intervento di un agente esterno!

Una misura del disordine di un sistema termodinamico è l'ENTROPIA (S).

La seconda legge afferma che “l'entropia tende ad aumentare”

## 2° PRINCIPIO della TERMODINAMICA

In un sistema isolato le trasformazioni spontanee avvengono con un aumento di entropia mentre quelle reversibili avvengono con entropia invariata. Quindi:

trasformazioni spontanee:  $dS > 0$

equilibrio termodinamico:  $dS = 0$

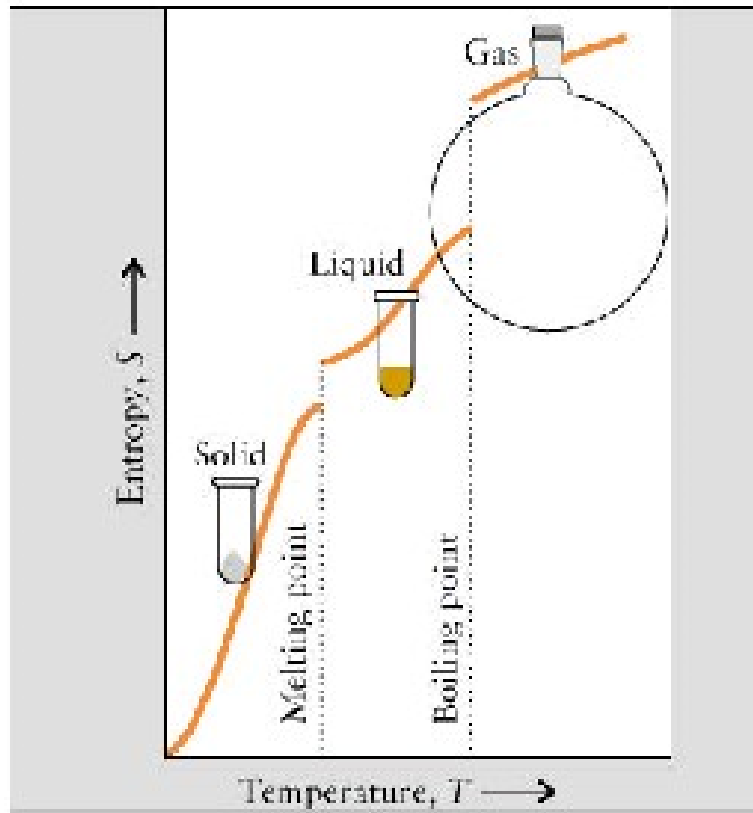
Riscaldando un sistema aumenta la sua entropia, così come aumenta quando le molecole possono assumere un numero maggiore di disposizioni. Aumentando la temperatura, aumenta l'entropia che pertanto assume sempre valori positivi.

$$dQ_{\text{irr}}/T < 0$$

$$dQ_{\text{rev}}/T = 0$$

$$dQ_{\text{rev}}/T = dS$$

# ENTROPIA E DISORDINE



Entropia molare standard  
per l'acqua a temperature  
diverse (in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

- solido a 0 K 3.4
- solido a 273 K 43.2
- liquido a 273 K 65.2
- liquido a 373 K 86.8
- vapore a 373 K 196.9

### 3° PRINCIPIO della TERMODINAMICA

- Al tendere della temperatura allo zero assoluto (0 K), l'entropia di ogni specie chimica tende ad un valore costante, indipendente dalla pressione, che diventa zero per le sostanze cristalline che siano cristalli perfetti.

# ENERGIA LIBERA

ENTALPIA ED ENTROPIA DETERMINANO SE UN  
EVENTO FISICO O CHIMICO E' SPONTANEO

ENERGIA LIBERA DI GIBBS:

$$G = H - T S$$

TRASFORMAZIONE a P e T COSTANTE:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

TRASFORMAZIONE SPONTANEA SOLO SE  $\Delta G$  E'  
NEGATIVO

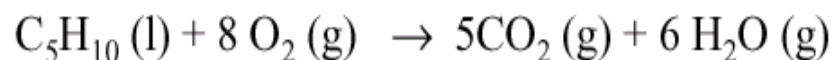
EQUILIBRIO TERMODINAMICO SE  $\Delta G=0$

ENERGIE LIBERE STANDARD = 298 K e 1 atm

# Reazioni e $\Delta G$

Reazioni per cui  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$

Es. reazioni di combustione di combustibili solidi e liquidi

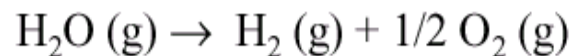


Procedono spontaneamente a qualsiasi temperatura

Reazioni per cui  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0$

La reazione procede spontaneamente al di sopra di una certa temperatura, quando

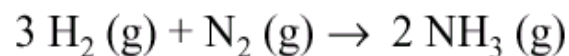
$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$



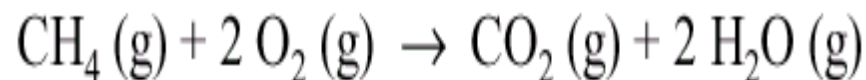
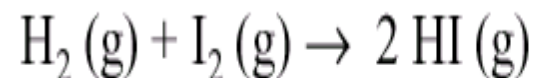
Reazioni per cui  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$

La reazione procede spontaneamente in un intervallo di temperature fino a quando

$$T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$



Reazioni per cui  $\Delta S \cong 0$ ; risulta determinante  $\Delta H$



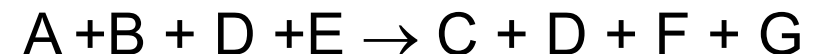
# Reazioni accoppiate

REAZIONI BIOCHIMICHE DI SINTESI DI MACROMOLECOLE (PROTEINE) HANNO  $\Delta G$  POSITIVO PERO' AVVENGONO

IN TERMINI GENERICI AVVIENE:



REAZIONE TOTALE:



$$\Delta G^\circ = +3,1 \text{ kcal}$$



$$\Delta G^\circ = -7,7 \text{ kcal}$$

# La cinetica chimica

La **cinetica chimica** studia la velocità di reazione e tutti i fattori che la determinano.

La **velocità di reazione** ( $v$ ) esprime quanto rapidamente i reagenti scompaiono per lasciare posto ai prodotti. È definita come la variazione nel tempo della quantità di un reagente o di un prodotto.

Poiché molte reazioni avvengono in soluzione, nell'espressione più comune della velocità di reazione le quantità di sostanza sono espresse in concentrazioni molari.



velocità di reazione

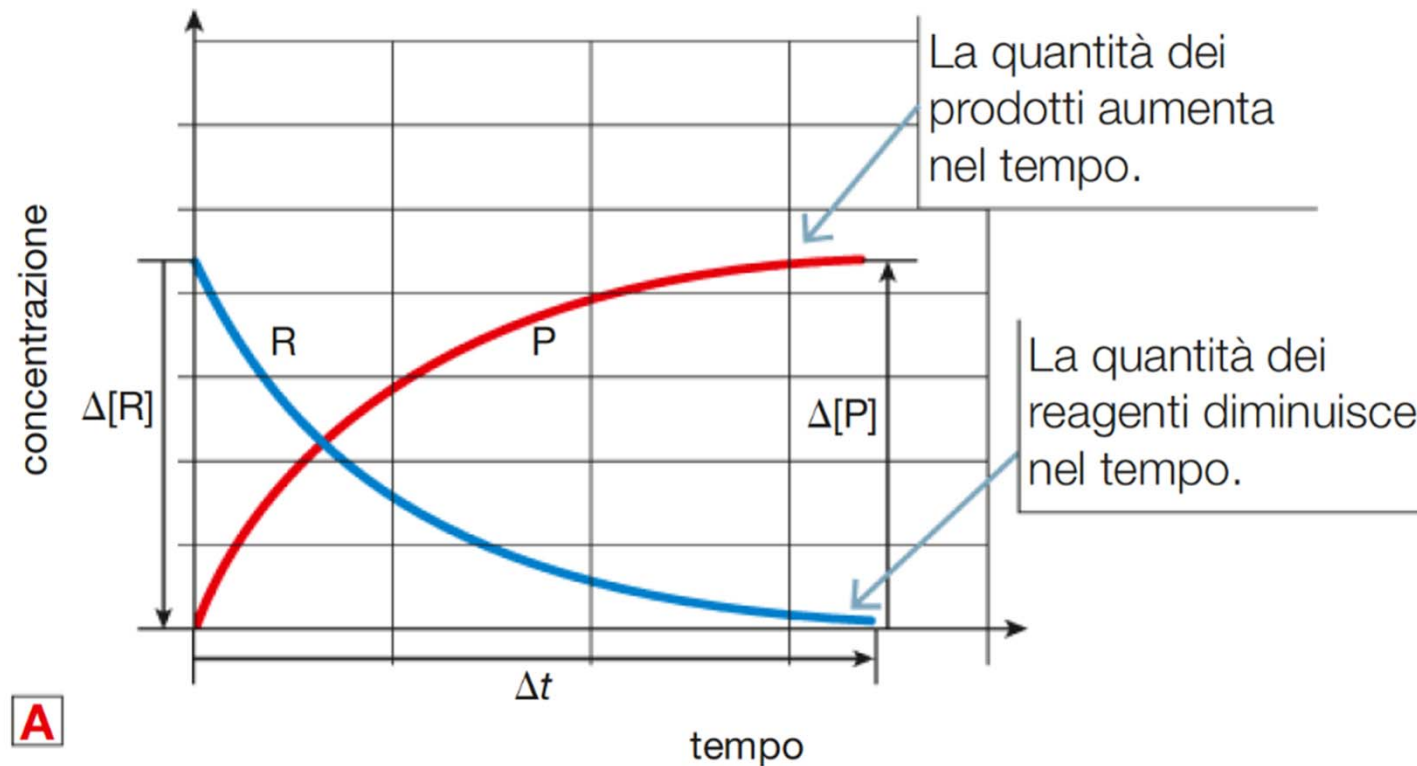
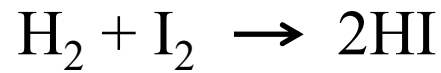
variazione della concentrazione  
molare del reagente  
nell'intervallo di tempo  
considerato

$$v = - \frac{\Delta[\text{reagente}]}{\Delta t}$$

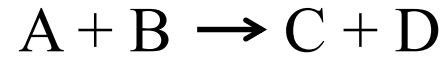
intervallo di  
tempo in cui  
si verifica la  
variazione

Poiché  $\Delta$  [reagente] ha sempre un valore negativo, si scrive il segno meno davanti all'espressione affinché la velocità abbia valore positivo.

Il grafico riporta l'andamento delle concentrazioni di reagenti e prodotti in funzione del tempo trascorso dall'inizio del processo nella reazione di formazione dello ioduro di idrogeno:



Per un equazione chimica generica:



l'equazione di velocità è:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

- $k$  è detta **costante di velocità**
- gli esponenti  $a$  e  $b$  numeri determinati sperimentalmente.

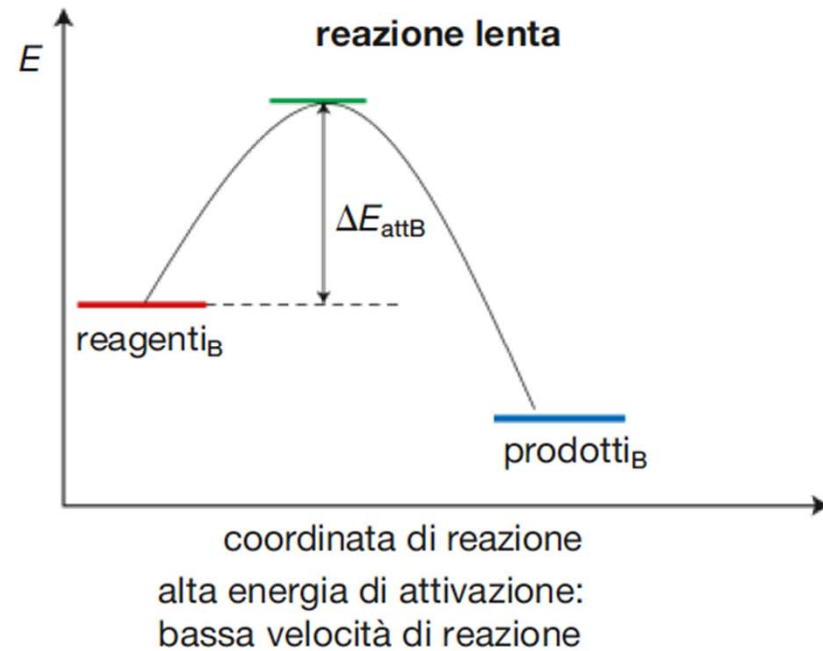
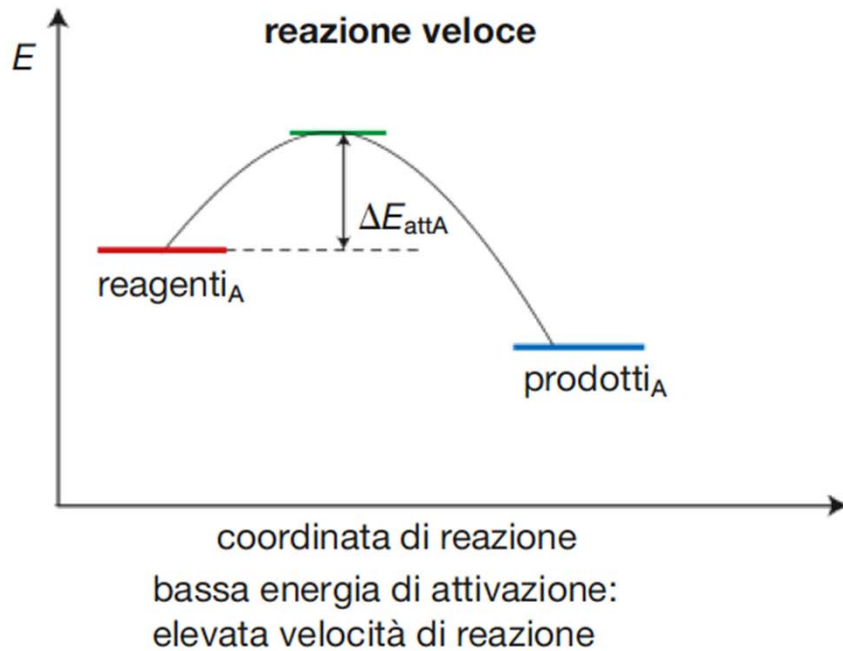
La somma degli esponenti  $a + b$  è detta **ordine di reazione**.

L'**energia di attivazione**  $E_A$  è l'energia che deve essere fornita ai reagenti in ogni processo chimico per avviare la reazione.

È sempre acquisita dal sistema e pertanto ha valore positivo.

Nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e concentrazione, le reazioni più veloci sono quelle che hanno bisogno di minore energia di attivazione.

Maggiore sarà l' $E_A$ , minore sarà la velocità con cui i reagenti si trasformano nei prodotti.

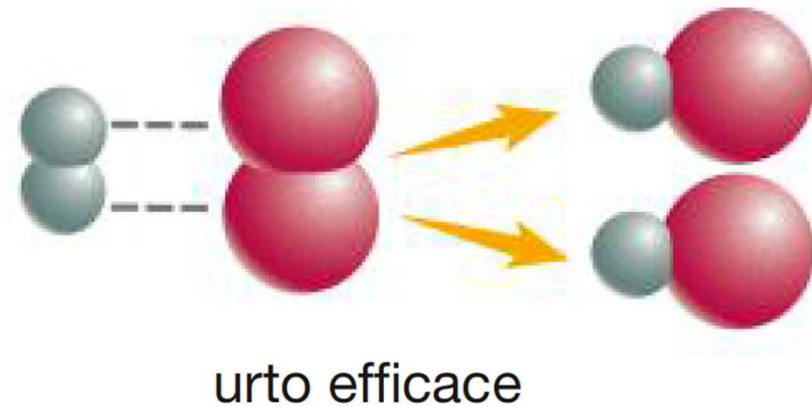
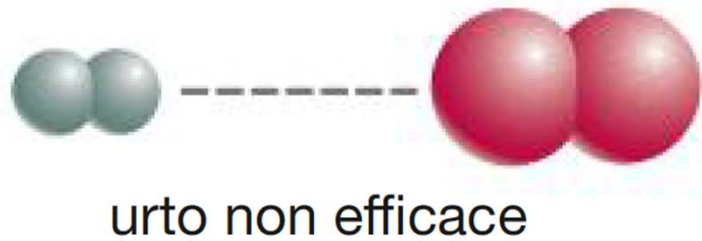


La **teoria delle collisioni** (o **degli urti**) spiega le reazioni dal punto di vista microscopico:

- affinché avvenga una reazione è necessario che le molecole dei reagenti si urtino tra loro
- urtandosi, le particelle scambiano energia cinetica e una parte di tale energia è impiegata nella scissione dei legami
- gli **urti efficaci**, ossia quelli capaci di promuovere la scissione dei legami, sono solo una parte del numero di urti complessivo.

Gli **urti non efficaci** sono quelli:

- fra molecole che non hanno sufficiente energia cinetica
- quelli che avvengono in posizioni sfavorevoli alla scissione dei legami.



La velocità di reazione dipende da diversi fattori seguenti, che si possono spiegare attraverso la teoria delle collisioni:

- la natura dei reagenti
- la temperatura
- il grado di dispersione dei reagenti
- la concentrazione dei reagenti
- la presenza di catalizzatori.



## La natura dei reagenti

Nelle molecole con legami più forti, la frazione di urti efficaci è minore che in quelle con legami più deboli. Pertanto le velocità di reazione sono minori.

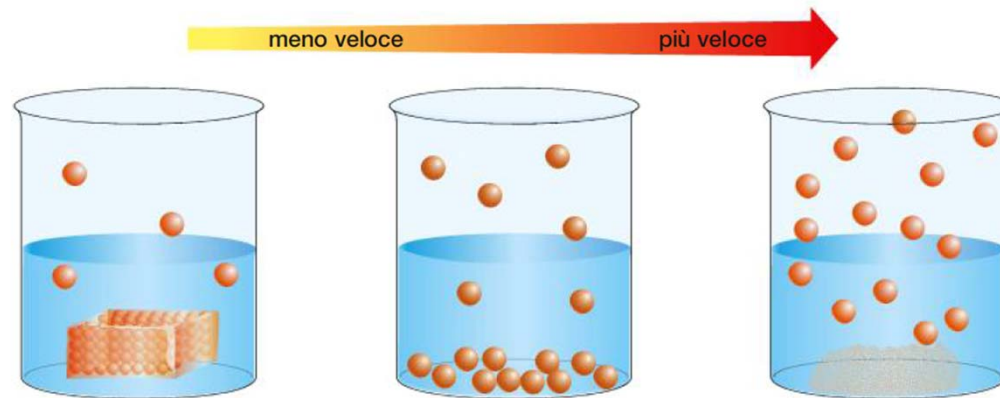
Anche le sostanze con elevata complessità molecolare reagiscono più lentamente poiché è bassa la quantità di urti che avviene nella posizione giusta.

# Temperatura

Un aumento di temperatura rende più veloce qualsiasi reazione, in quanto fa aumentare il numero di molecole che hanno l'energia cinetica sufficiente per promuovere la scissione dei legami.

## Il grado di dispersione dei reagenti

I solidi reagiscono più lentamente di liquidi e gas. L'unico modo per renderli più reattivi è frammentarli in polveri sottili. In tal modo le superfici di contatto tra i reagenti aumentano di estensione incrementando il numero di urti che può avvenire.



## Le concentrazioni dei reagenti

Per le reazioni che avvengono in soluzione l'aumento della concentrazione dei reagenti rende disponibile un maggior numero di molecole che possono urtarsi.

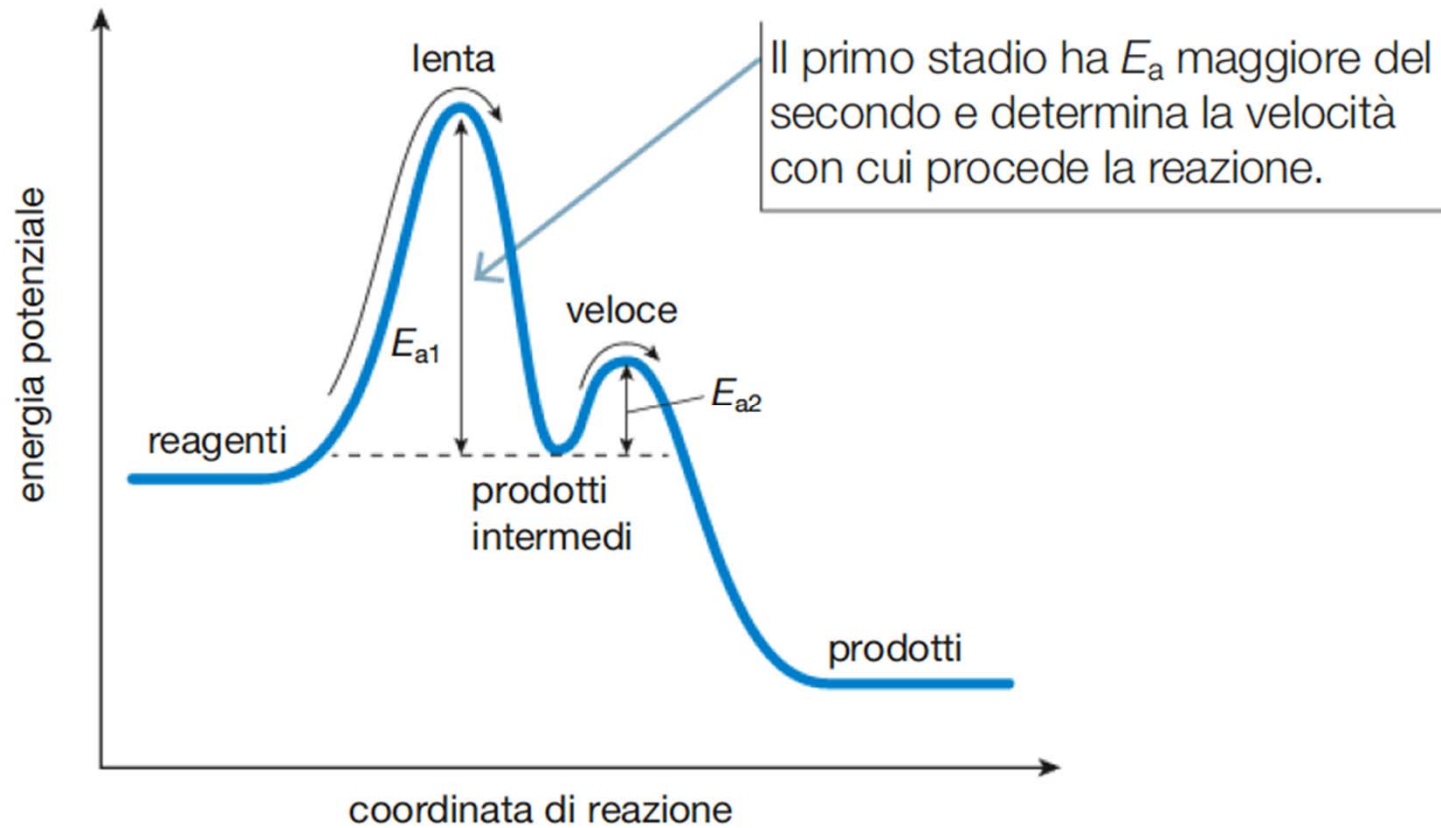
Vi è quindi un incremento delle collisioni e un innalzamento della velocità di reazione.

## La presenza di catalizzatori

I catalizzatori agiscono in modi diversi, ma in generale fanno diminuire l'energia di attivazione della reazione rendendola più veloce.

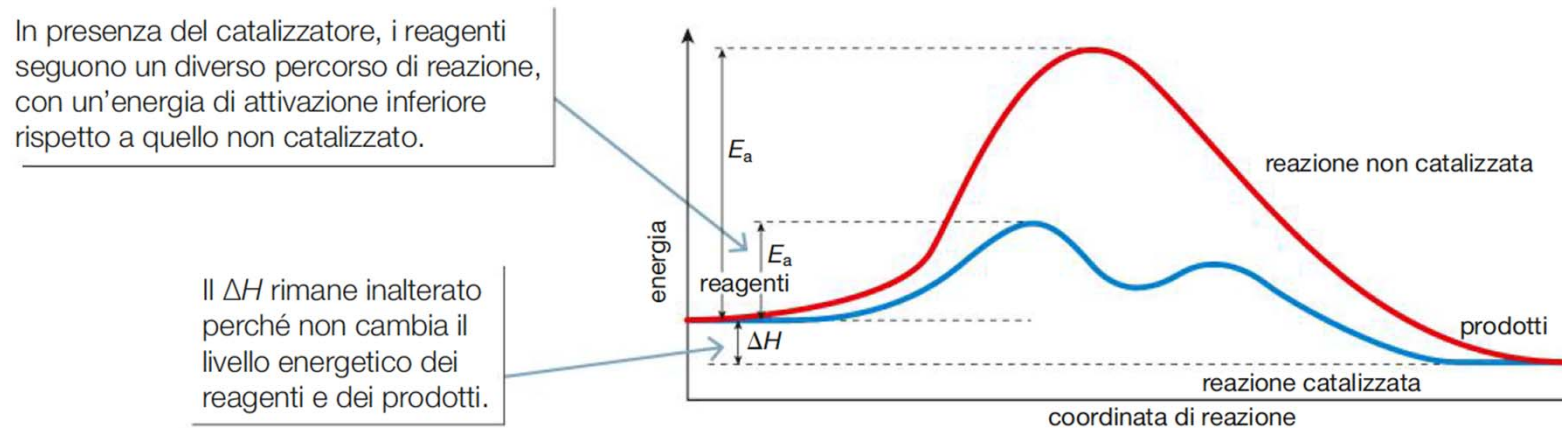
Quando i reagenti si sono trasformati nei prodotti, i catalizzatori ritornano inalterati, pronti per agire su altre molecole.

Nei processi chimici che avvengono in più fasi successive la velocità di reazione complessiva è determinata dal processo più lento.



# I catalizzatori

I **catalizzatori** sono sostanze che velocizzano le reazioni senza subire trasformazioni.



Sono **omogenei** se agiscono miscelati con i reagenti in soluzione o **eterogenei** se sono in fase diversa.

# I catalizzatori

Quasi tutti gli **enzimi** conosciuti sono **proteine** che catalizzano le trasformazioni chimiche nei sistemi biologici.

Le molecole biologiche sono molto complesse e in assenza di catalizzatori le loro reazioni sarebbero talmente lente da essere incompatibili con la vita stessa.

La macromolecola proteica di un enzima ha una regione, detta **sito attivo**, nella quale trovano alloggio specifico le molecole che devono reagire tra loro, chiamate **substrato**.



# I catalizzatori

È fondamentale la forma del sito attivo che deve essere complementare a quella del substrato, come una chiave nella sua serratura.

Si parla infatti di **modello chiave-serratura** per spiegare l'elevata specificità tra enzima e substrato.

