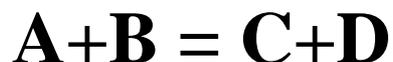


Cinetica chimica

E' la disciplina che studia la velocità e il meccanismo delle reazioni chimiche

La velocità di una reazione chimica è la variazione della concentrazione dei reagenti o prodotti nell'unità di tempo

Consideriamo una reazione chimica:



A e B vengono chiamati reagenti

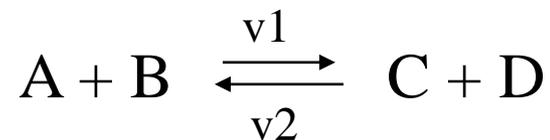
C e D vengono chiamati prodotti

Perché questa reazione avvenga, le molecole dei reagenti si devono urtare con un orientamento corretto e i prodotti devono avere una **energia minore dei reagenti.**

Esperimenti in laboratorio hanno determinato che **la velocità di una reazione (v) dipende in modo diretto dalla concentrazione dei reagenti.**

Una reazione chimica può essere reversibile: i prodotti si possono ritrasformare in reagenti.

In questo modo, può raggiungere una condizione definita di **equilibrio**: la velocità di trasformazione reagenti → prodotti (v1) è uguale alla velocità della reazione inversa prodotti → reagenti (v2).



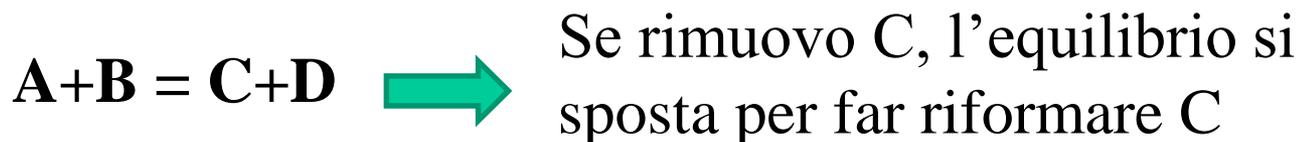
$v_1 = v_2 \rightarrow$ condizione di equilibrio.

Alla condizione di equilibrio (dinamico) **le concentrazioni dei reagenti e prodotti restano costanti.**

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

Questo implica che:

- 1) Si riesce a determinare una **costante** detta **di equilibrio** (K_{eq}) che dipende dalle concentrazioni dei prodotti e dei reagenti (e da altre condizioni come temperatura, e pressione nel caso dei gas), **tipica di ogni reazione reversibile.**
- 2) Dal valore della K_{eq} si può determinare se una reazione favorisce la formazione dei prodotti o dei reagenti.
- 3) Una reazione all'equilibrio tende a modificarsi per ripristinare le condizioni di equilibrio stesso (principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier).



Esempio biologico

Consideriamo la reazione:



L'anidride carbonica è un prodotto di scarto delle nostre cellule e quando viene a contatto con il sangue viene trasformata in acido carbonico (H_2CO_3).

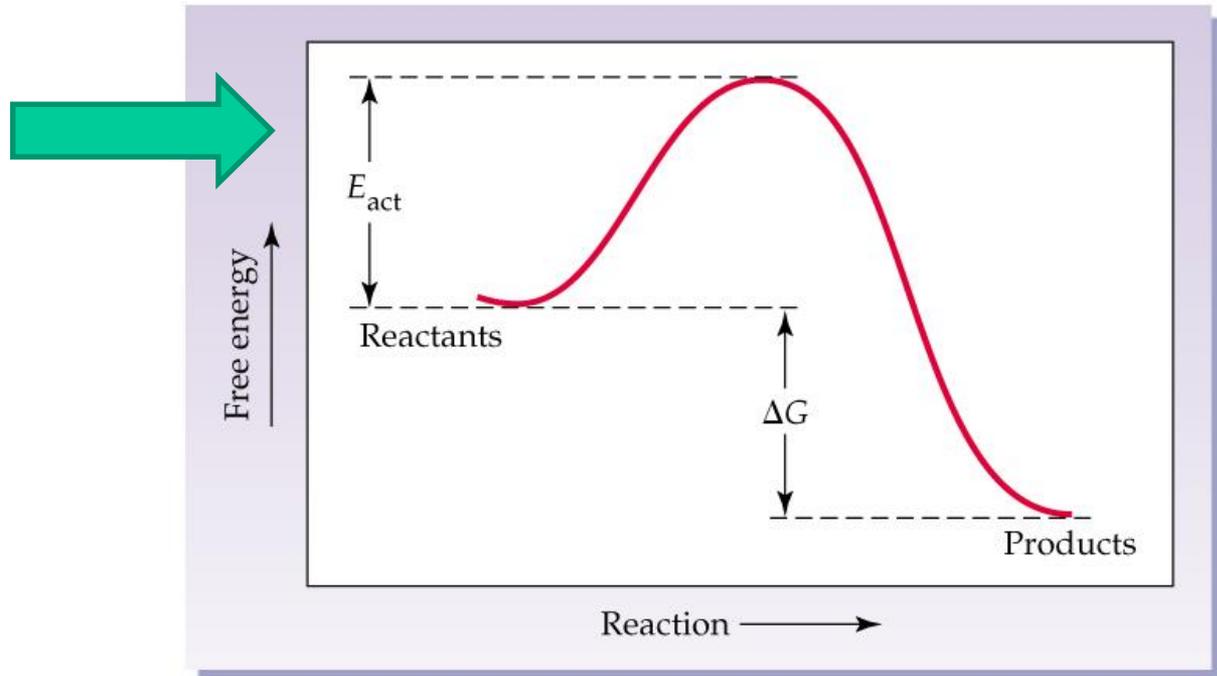
Man mano che il sangue circola la concentrazione di CO_2 aumenta: in base al principio dell'Equilibrio mobile, l'equilibrio si sposta verso la formazione dei prodotti con aumento dell'acido carbonico.

Nei polmoni dove la CO_2 viene eliminata l'equilibrio si sposta la formazione di CO_2 (reagente).

I CATALIZZATORI

Ogni reazione è caratterizzata da un particolare valore di energia, detta **energia di attivazione (E_a)**, che corrisponde alla barriera energetica che deve essere superata perché la reazione avvenga.

E_a = energia
che corrisponde
al massimo nel
grafico

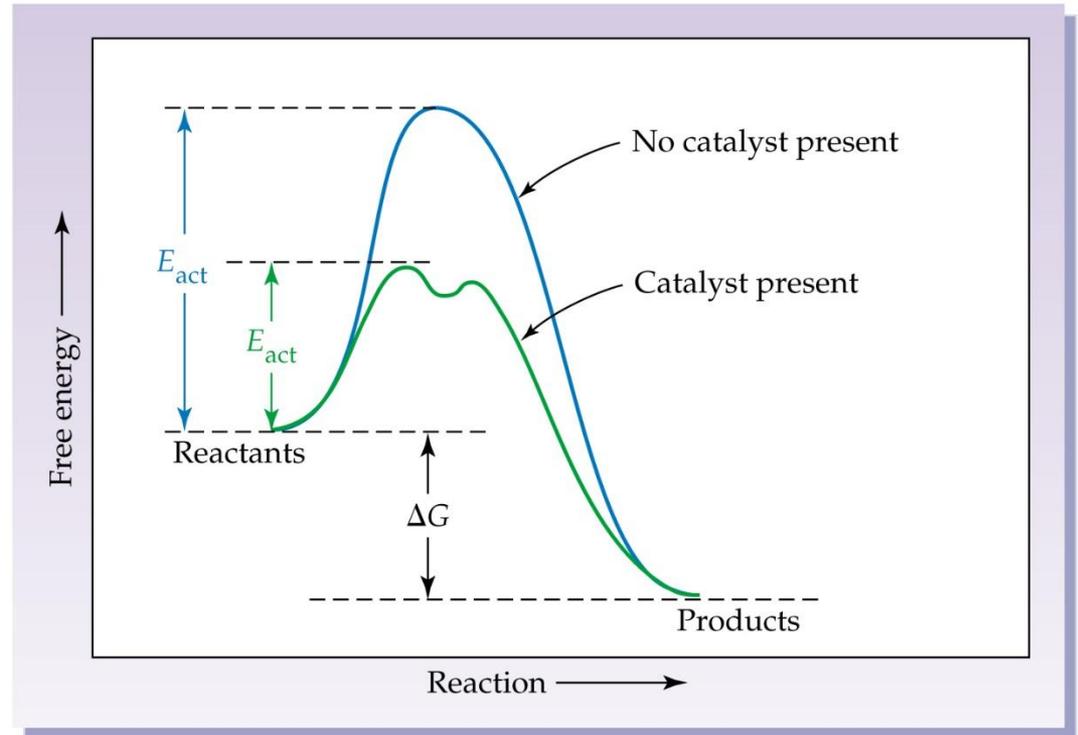


I **catalizzatori** sono sostanze che **accelerano la velocità di una reazione chimica**, abbassando la barriera energetica E_a che deve essere superata.

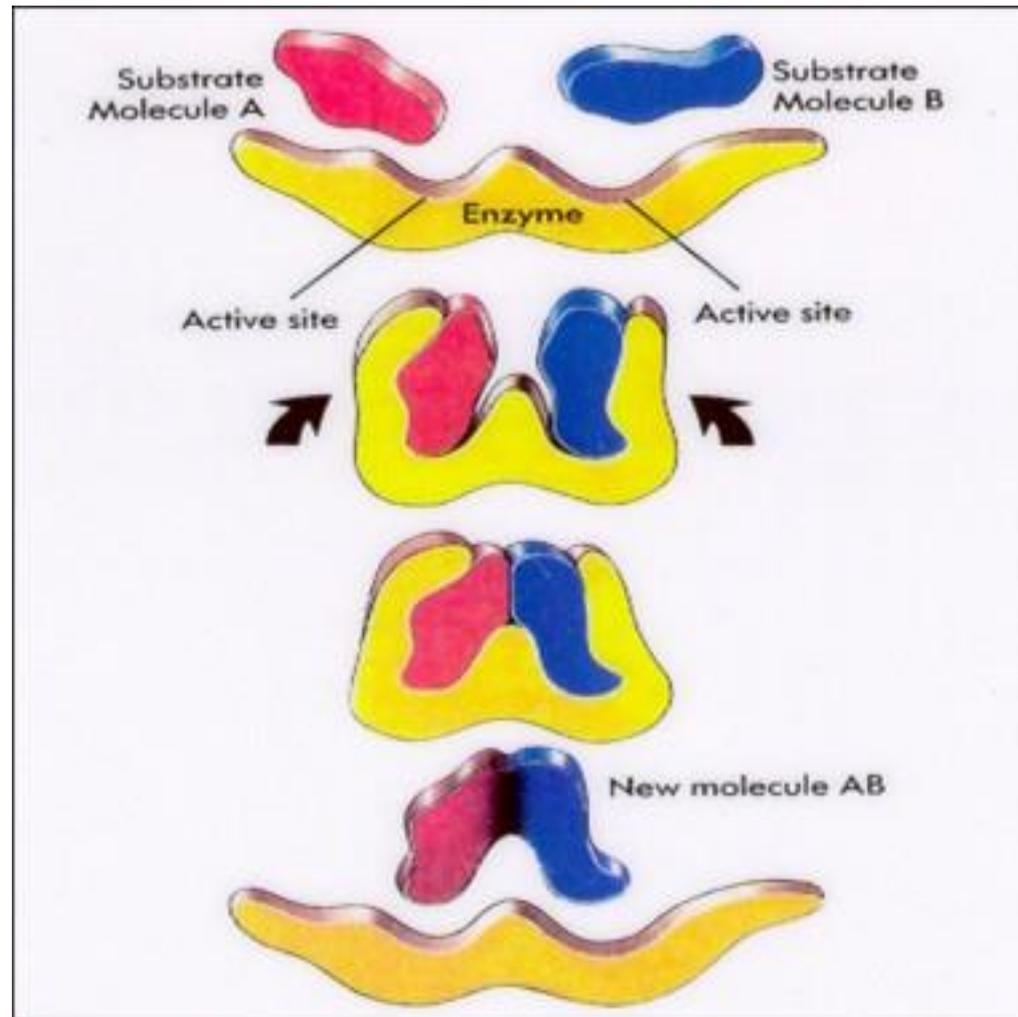
Per fare questo, alterano il percorso di una reazione oppure favoriscono l'orientamento delle molecole o la loro interazione.

Sono sostanze che:

- Non spostano l'equilibrio della reazione
- Vengono usate in quantità non stechiometriche (basse)
- Non vengono consumate nella reazione
- Non compaiono tra i reagenti e i prodotti



Esempio di catalizzatori biologici: Gli enzimi



Enzima (dal greco = fermento). E' una sostanza proteica che accelera in maniera specifica certe reazioni chimiche, in substrati particolari, senza partecipare alle reazioni stesse.

Il **substrato-molecola A** deve unirsi al **substrato-molecola B**. L'**enzima specifico** per questo tipo di reazione chimica interviene unendo la molecola **A** e la molecola **B**. Le lascia unite e poi si ritira, pronto per una nuova reazione su substrati dello stesso tipo

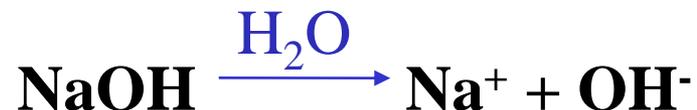
Gli acidi e le basi

Secondo la teoria di Arrhenius:

Le sostanze che dissociandosi in acqua danno ioni idrogeno sono acide



Le sostanze che dissociandosi in acqua danno ioni idrossido sono basiche



Secondo la teoria di Brønsted-Lowry :

La teoria di Arrhenius, però, non è completa...

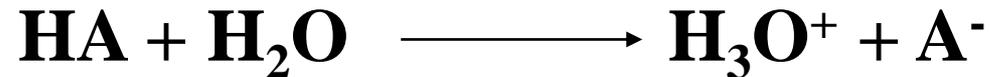
Un **acido** è una qualunque sostanza che è **capace di donare uno ione idrogeno (protone)** ad un'altra sostanza in una reazione chimica

Una **base** è una sostanza che **accetta lo ione idrogeno** dall'acido

Questa definizione non è vincolata alla presenza del solvente; una reazione acido-base (trasferimento di 1 protone) può avvenire quindi in un solvente qualunque, in assenza di solvente ed in qualunque stato di aggregazione delle sostanze.

Gli equilibri acido-base: K_a , K_b

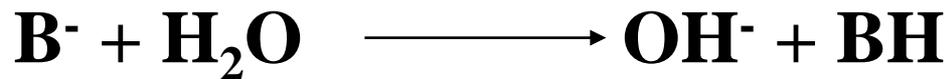
La costante di equilibrio per una reazione di dissociazione di un acido vale...



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

La costante di dissociazione di un acido (K_a) (sarebbe la costante di equilibrio dell'acido) **esprime la tendenza dell'acido a dissociarsi e quindi anche la sua forza (ricordare !!che un acido è forte se si dissocia molto, è debole se si dissocia poco)**

Analogamente, la costante di equilibrio per una base è data da...



$$\mathbf{K_b = \frac{[OH^-] [BH]}{[B^-]}}$$

La costante di dissociazione di una base (K_b) (sarebbe la costante di equilibrio della base) **esprime la tendenza della base a dissociarsi e quindi anche la sua forza (una base è forte se si dissocia molto, è debole se si dissocia poco)**

Se l'acido è forte la K_a , o la K_b per le basi, ha valori grandi. Se l'acido (o la base) è debole avrà valori piccoli. Per ovviare a numeri con potenze negative, introduciamo il logaritmo (log) negativo, avendo:

$$\mathbf{pK_a = - \log K_a}$$

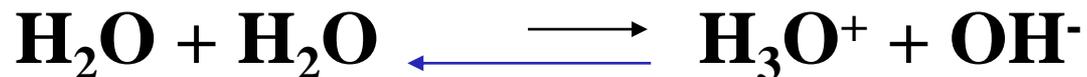
più piccolo è il valore del pK più forte è l'acido

$$\mathbf{pK_b = - \log K_b}$$

più piccolo è il valore del pK più forte è la base

Il Prodotto ionico dell'acqua

L'acqua pura ha deboli proprietà elettrolitiche ed è parzialmente dissociata secondo l'equilibrio:



Il prodotto della concentrazione di OH^- per quella dello ione H_3O^+ in una qualunque soluzione acquosa è costante a temperatura costante.

Esso corrisponde alla costante dell'equilibrio dell'acqua che a 25°C è uguale a 1.0×10^{-14} .

$$\mathbf{K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}}$$

Se si aggiunge all'acqua una sostanza che fa aumentare la $[H^+]$ (ad esempio un acido), la $[OH^-]$ diminuisce in misura tale da mantenere costante il prodotto $[H^+][OH^-]$.

Accade esattamente il contrario, se si aggiunge una sostanza (ad esempio una base) che fa aumentare la $[OH^-]$.

Il prodotto ionico dell'acqua indica anche che nell'acqua "pura" (neutra) la $[H^+]$ è uguale alla $[OH^-]$. Poiché il prodotto di queste due concentrazioni è 10^{-14} , risulterà che:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

- **Quando la $[H^+]$ è maggiore di 10^{-7} , si parla di soluzione acida.**
- **Quando la $[H^+]$ è minore di 10^{-7} , si parla di soluzione basica.**

Per evitare di esprimersi in termini di numeri estremamente piccoli o di potenze di 10, è stato introdotto **l'uso di una scala logaritmica per definire la $[H^+]$, ovvero il pH:**

$$\mathbf{pH = -\log[H^+]}$$

Analogamente, si può definire il pOH come:

$$\mathbf{pOH = -\log[OH^-]}$$

Poiché $K_w=10^{-14}$ dovrà pertanto risultare che:

$$pH + pOH = 14$$

Quando in una soluzione la $[H^+]$ è $> 10^{-7}$, il pH è minore di 7 e la soluzione si dice acida;

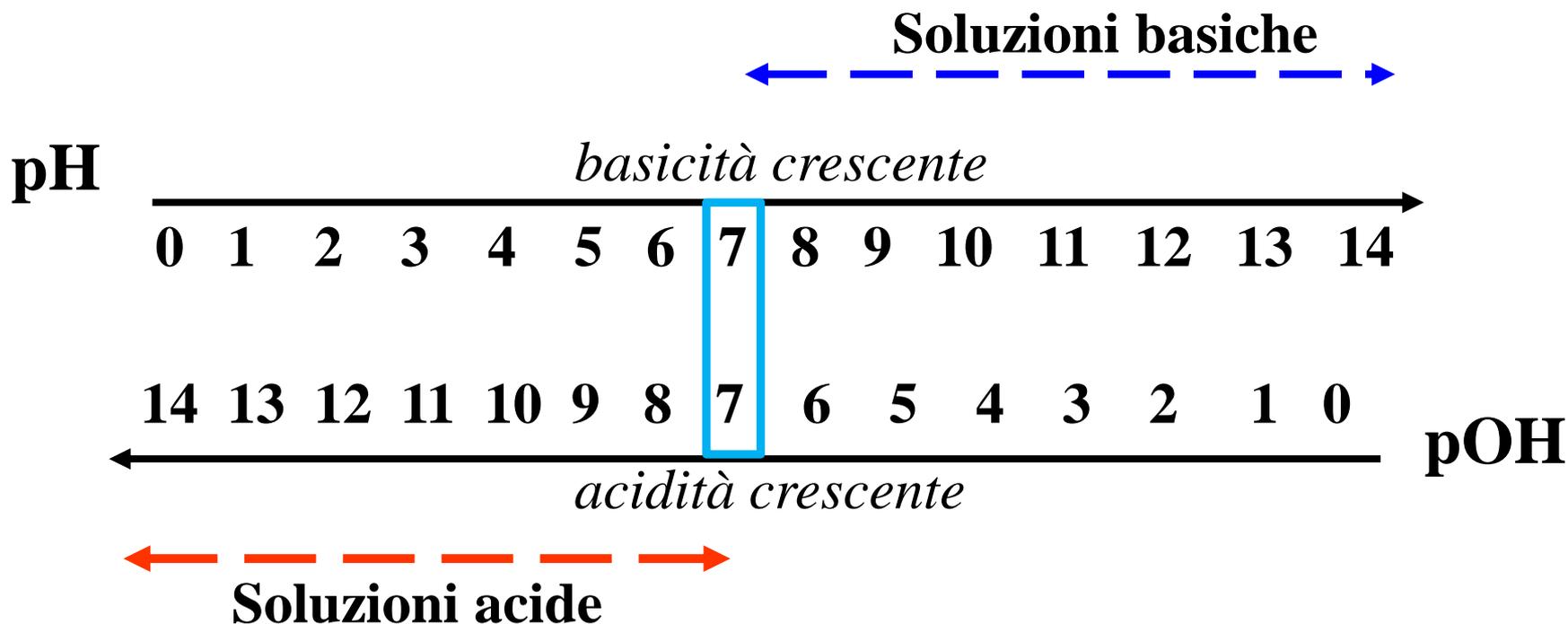
quando invece la $[H^+]$ è $< 10^{-7}$, il pH è maggiore di 7 e la soluzione si dice basica (o, secondo una vecchia terminologia, alcalina).

Il pH e la sua scala

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

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

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



Il calcolo del pH (acidi forti)

Si calcoli il pH di una soluzione di 0.1 M di HCl

HCl è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H_2O si dissocia completamente:

$[H_3O^+]$ derivante dall'acido = $[HCl] = 0.1 \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log 0.1 = 10^{-1} = 1$$

Il pH risultante è acido

Il calcolo del pH (basi forti)

Si calcoli il pH di una soluzione di 0.1 M di NaOH

NaOH è una base forte con quindi in H₂O si dissocia completamente:

[OH⁻] derivante dalla base = [NaOH] = 0.1 M

$$\text{pOH} = -\log 0.1 = 10^{-1} = 1$$

Quindi poiché **pH + pOH = 14**

$$\text{Il pH} = 14 - 1 = 13$$

Il pH risultante è basico

Esercizi

- 1. Calcolare il pH di una soluzione di HCl 0.01 M**
- 2. Calcolare il pH di una soluzione di HCl 0.0001 M**
- 3. Calcolare il pH di una soluzione di NaOH 0.01 M**
- 4. Calcolare il pH di una soluzione di NaOH 0.001 M**
- 5. Qual'è la concentrazione molare di una soluzione di HCl a pH=3**
- 6. Qual'è la concentrazione molare di una soluzione di HCl a pH=5**
- 7. Qual'è la concentrazione molare di una soluzione di NaOH a pH=9**
- 8. Qual'è la concentrazione molare di una soluzione di NaOH a pH=7**
- 9. Calcolare il pH di una soluzione di HCl 10^{-8}**

IDROLISI SALINA

IDROLISI DEI SALI o idrolisi salina

(reazioni acido-base degli ioni formati per dissociazione elettrolitica)



in acqua non dà
reazioni acido-base

Cl⁻ è la base coniugata di HCl, ma quest'ultimo è un acido così forte che Cl⁻ è una base con forza praticamente nulla

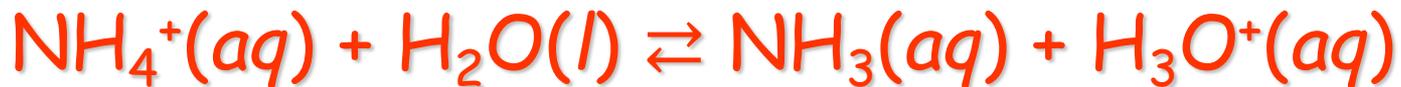


NH_4^+ è l'acido coniugato di NH_3 ,
e quest'ultimo è una base debole
quindi...

Equilibrio di dissociazione dell'ammoniaca



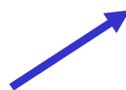
Reazione di idrolisi di NH_4^+



IDROLISI ACIDA



Bicarbonato di sodio



HCO_3^- è la base coniugata di H_2CO_3 , che è un acido debole quindi... la base coniugata sarà forte pertanto avremo

IDROLISI BASICA

Infatti a cosa serve il bicarbonato di sodio?

ANTI-ACIDI PIU' COMUNI

Bicarbonato di sodio (**Alka Seltzer**)



Carbonato di calcio (**Di-Gel**)



Idrossido di alluminio (**Amphogel**)



Idrossido di alluminio + idrossido di magnesio (**Maalox**)

