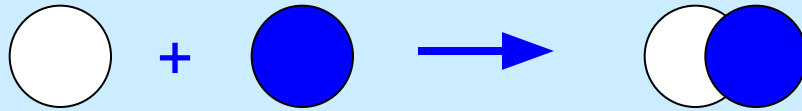
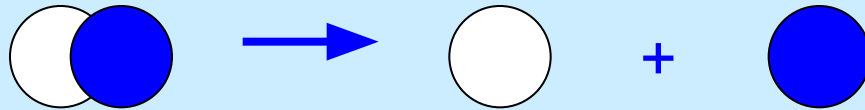


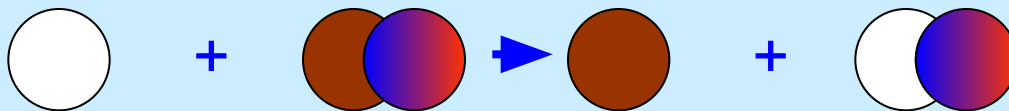
Tipi di reazioni chimiche



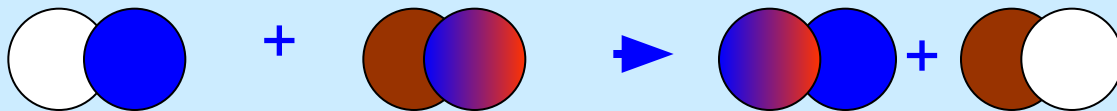
SINTESI



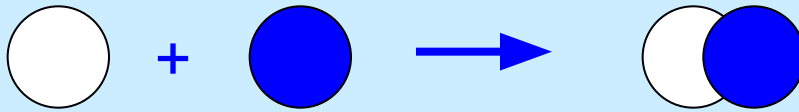
DECOMPOSIZIONE



SPOSTAMENTO

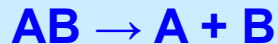
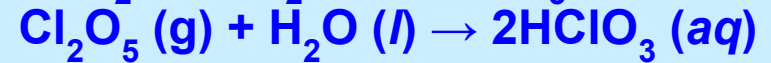
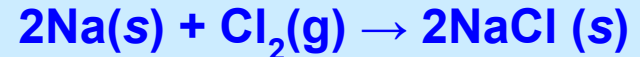
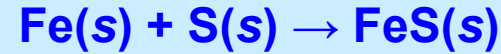


DOPPIO SCAMBIO



Particolarmente importante nelle cellule;
numerosi gli esempi biologici di sintesi

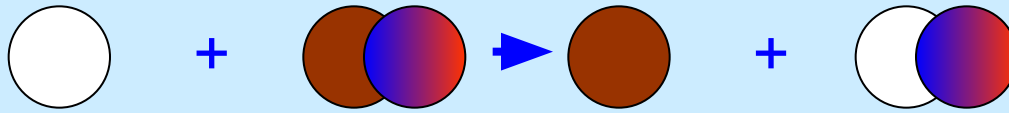
SINTESI



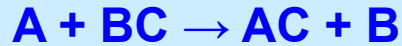
Particolarmente importante nelle cellule;
numerosi gli esempi biologici di degradazione
è tipica del decadimento dei radioisotopi

DECOMPOSIZIONE

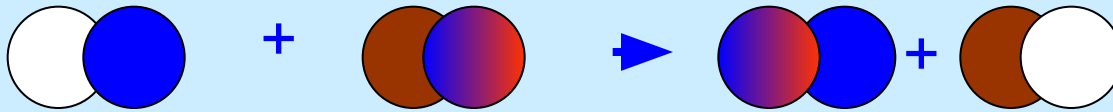
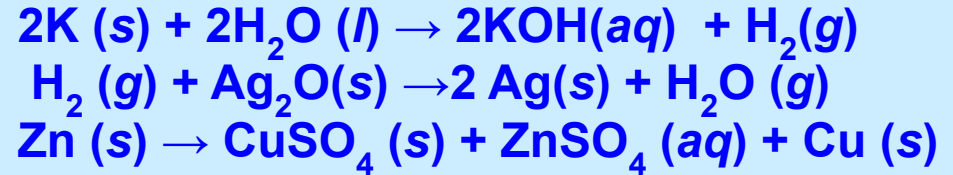




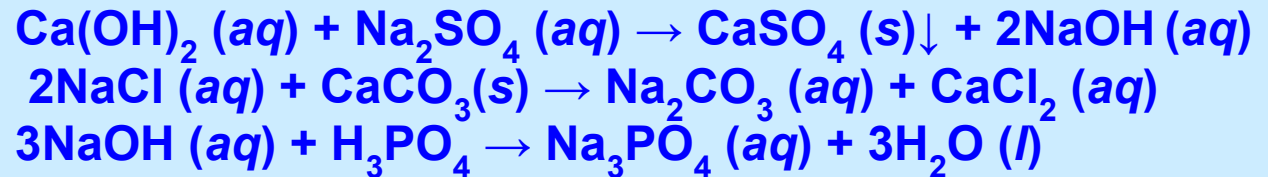
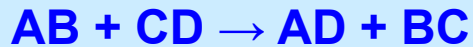
SPOSTAMENTO



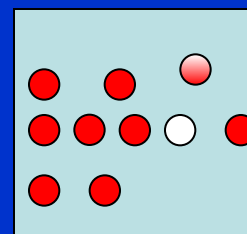
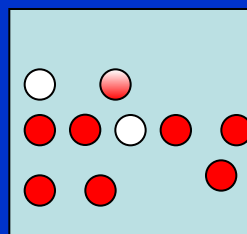
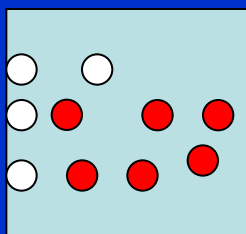
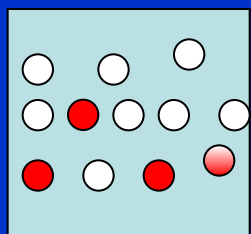
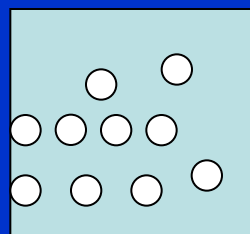
Poco frequente nelle cellule;
un esempio la sostituzione di H con I
nella formazione di ormoni tiroidei



DOPPIO SCAMBIO



Molto frequenti nelle cellule;
ad es. reazioni di trasferimento di gruppi
fosfato e gruppi amminici



T = 90 °C

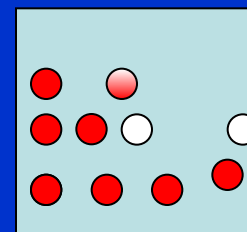
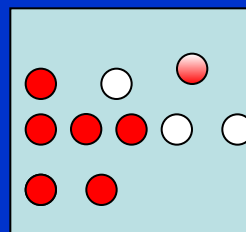
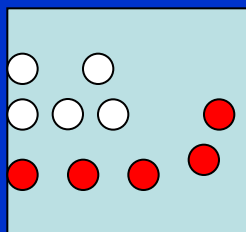
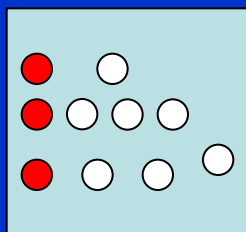
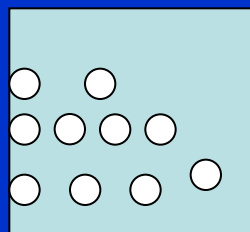
mol 10

6.5

4

2.5

1.5



T = 25 °C

mol 10

7

5

3.5

2.5

t, s 0 10 20 30 40

$\Delta C = C_2 - C_1$; $7 - 10 \text{ molx mL}^{-1} = -3 \text{ molx mL}^{-1}$; $\Delta t = t_2 - t_1 = 10 \text{ s}$; $V_{\text{media}} = 0.3 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$

N.B: ΔC dei reagenti sar  sempre negativa; si pu  considerare il ΔC dei prodotti secondo l'uguaglianza seguente:

$$v_1 = 0.30 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$$

$$v_2 = 0.20 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$$

$$v_3 = 0.15 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$$

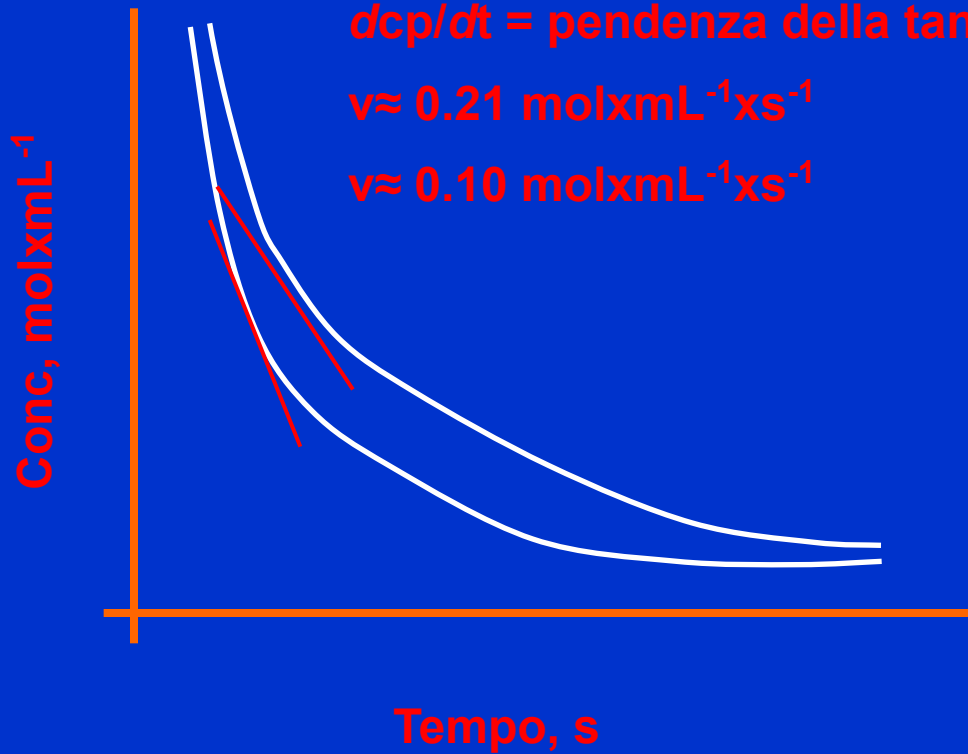
$$v_4 = 0.10 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$$

Per un Δt infinitamente piccolo

$dc/dt =$ pendenza della tangente in un punto;

$$v \approx 0.21 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$$

$$v \approx 0.10 \text{ molx mL}^{-1} \text{xs}^{-1}$$

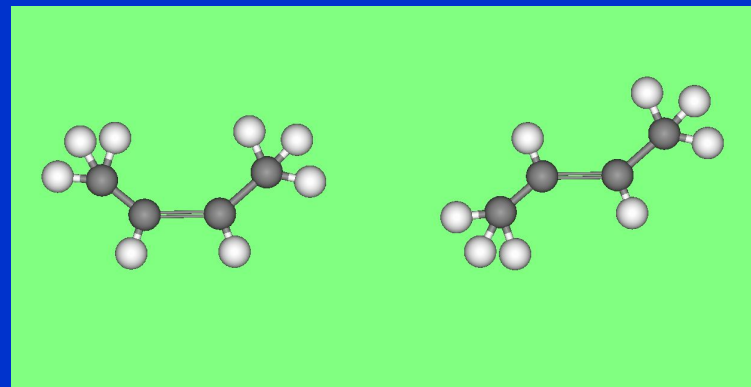


Velocità dipende dalla concentrazione di uno o più dei reagenti

$$V = k_1 C_r \quad (1)$$

k_1 = costante di velocità; **INDIPENDENTE** dalla [C] dei reagenti;
DIPENDENTE dalla temperatura;

$$k_1 = V / C_r \quad (2)$$



N.B.: (1) non è mai desumibile dalla equazione stechiometrica

$$V = k[\text{cis-butene}] \times [\text{I}_2]^{1/2}$$

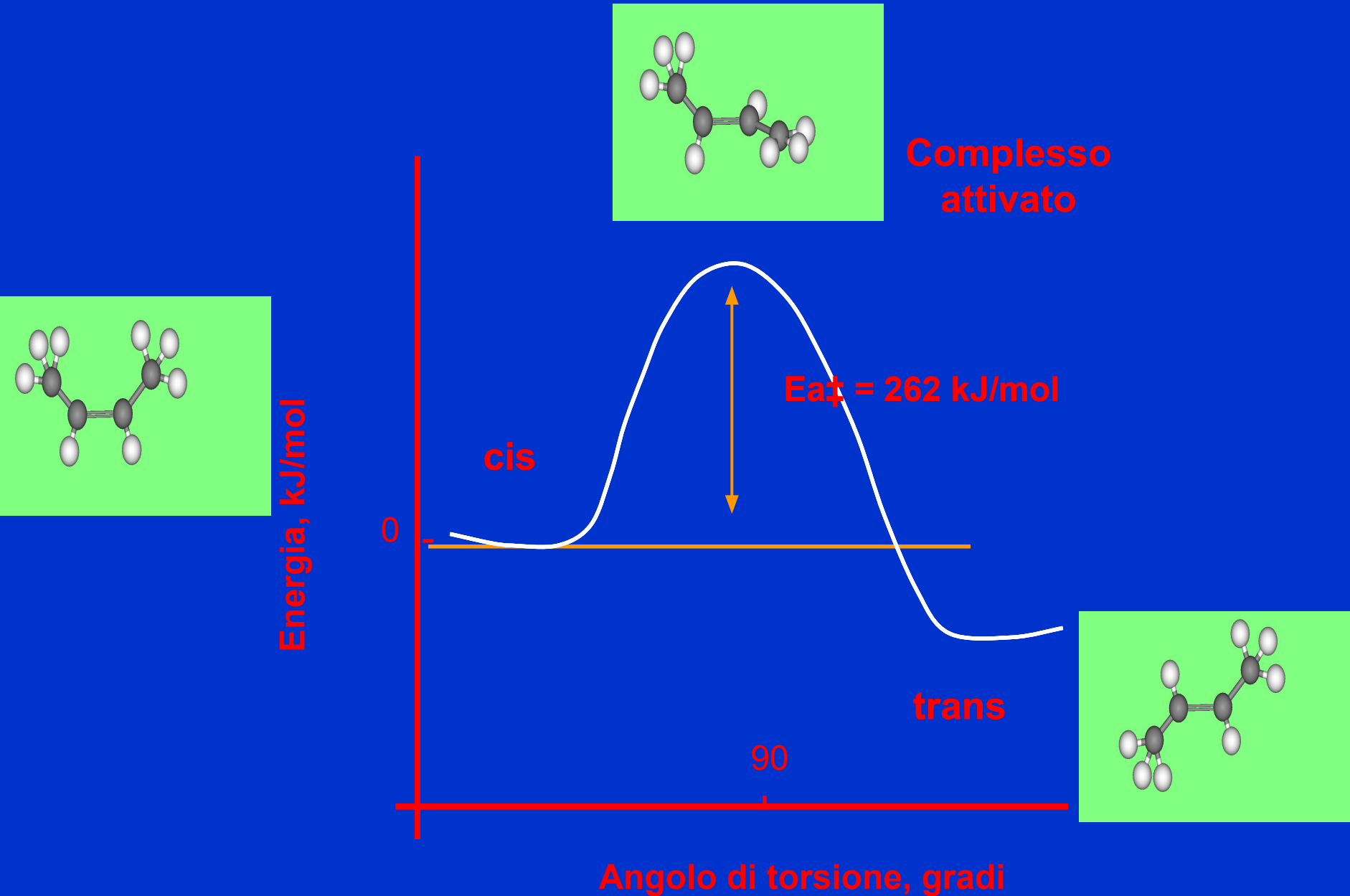


Esp, no°	Conc iniziale NO molxmL ⁻¹	Conc iniziale O ₂ molxmL ⁻¹	Velocità iniziale molxmL ⁻¹ xs ⁻¹
→ 1	0.020	0.010	0.028
→ 2	0.020	0.020	0.057
→ 3	0.020	0.040	0.114
4	0.040	0.020	0.227
5	0.010	0.020	0.014

$$V = k[\text{O}_2] \times [\text{NO}]^2$$

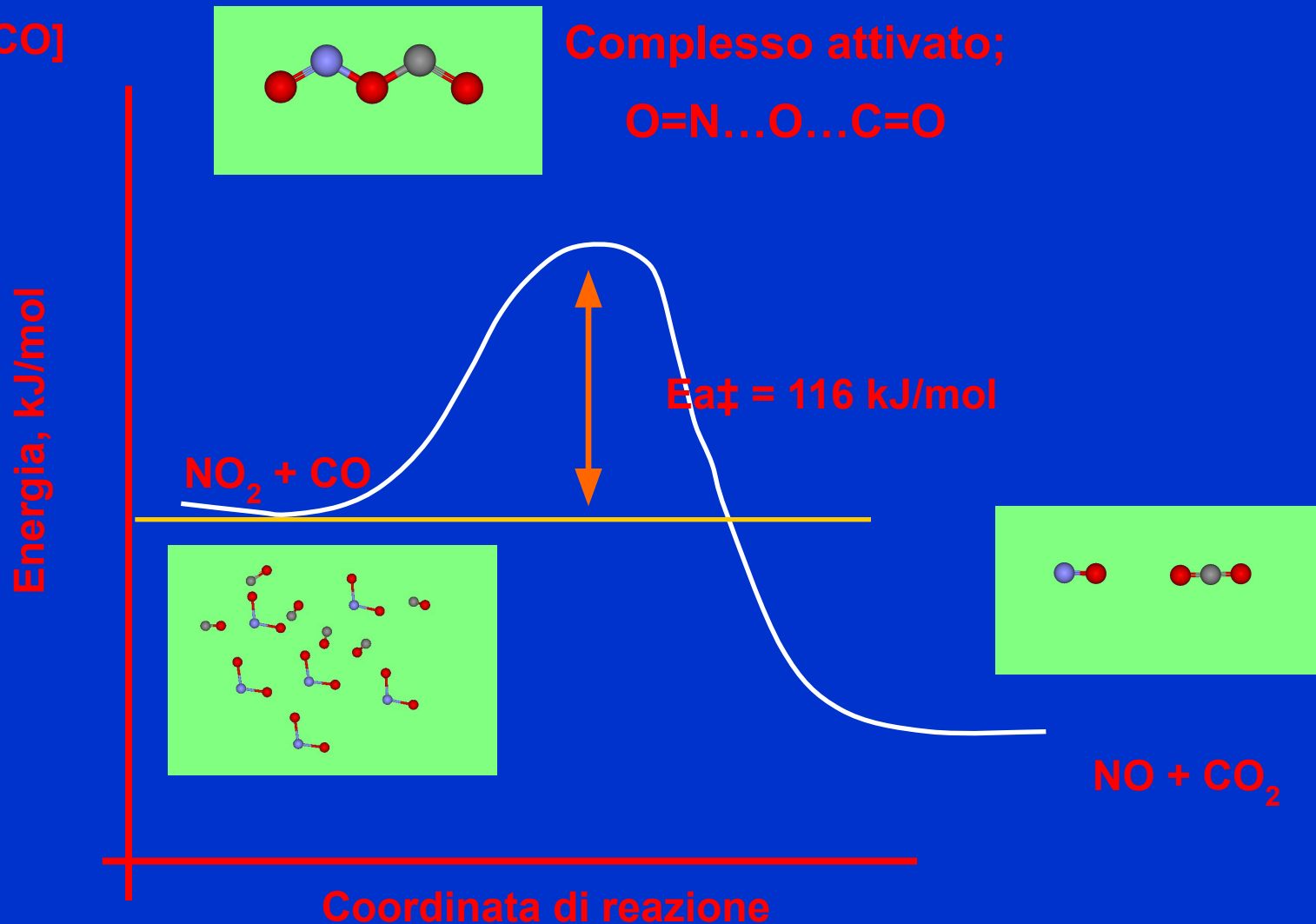
Processo monomolecolare

$$V = k[\text{cis-butene}]$$





$V = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$



Frequenza delle collisioni; fattore sterico (1/6 degli urti sono efficaci)

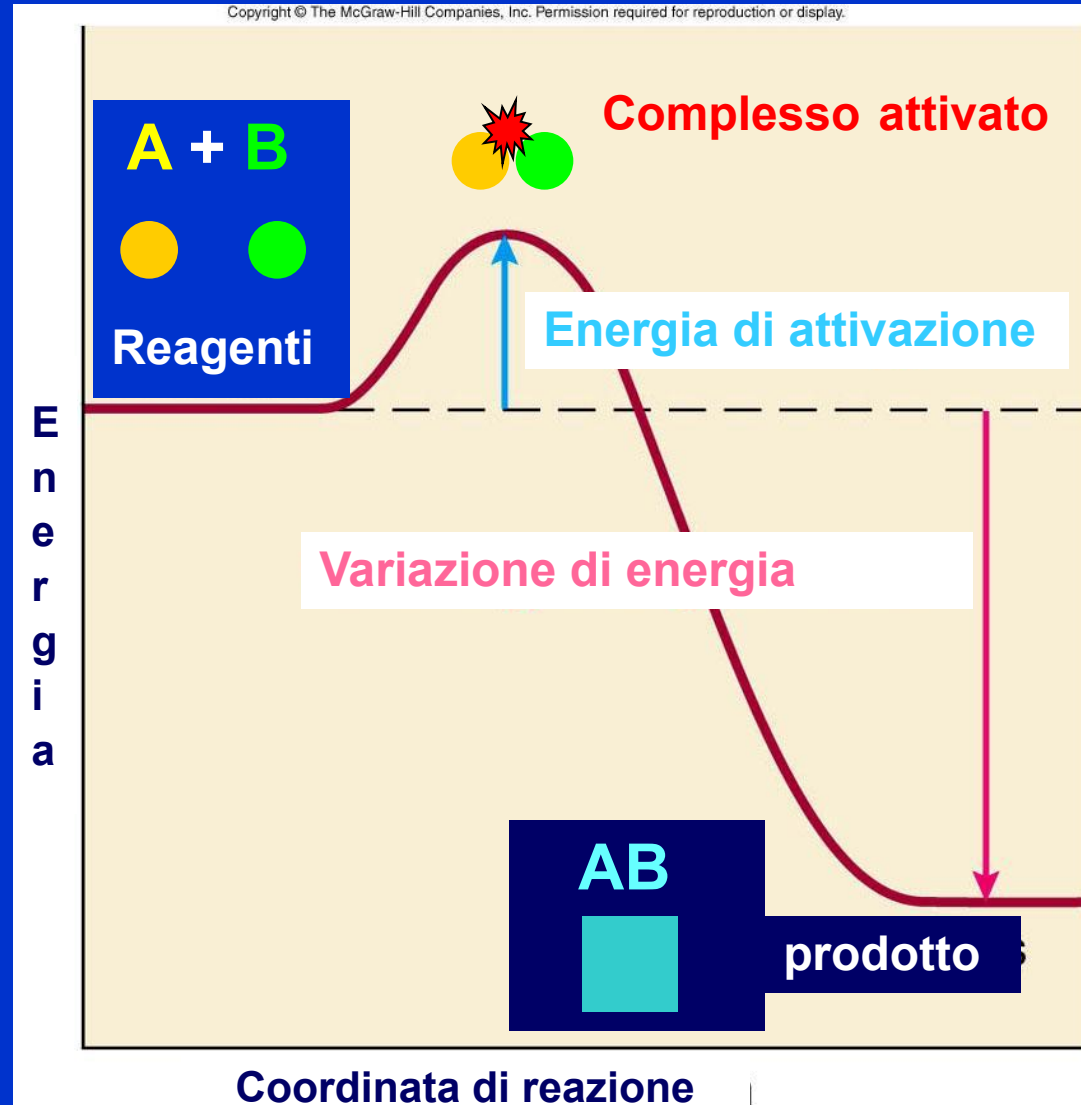


Affinchè A e B reagiscano è necessario

1) che A e B si avvicinino e si urtino

2) che l'urto sia efficace, ossia che le molecole abbiano l'energia cinetica sufficiente per far avvenire la reazione

3) che l'orientamento sia vantaggioso (fattore sterico)



TERMODINAMICA

studia i cambiamenti energetici relativi ad una reazione chimica (se e quanto una reazione avviene)

CINETICA

studia la **velocità** e il **meccanismo** di una reazione chimica

VELOCITÀ DI REAZIONE

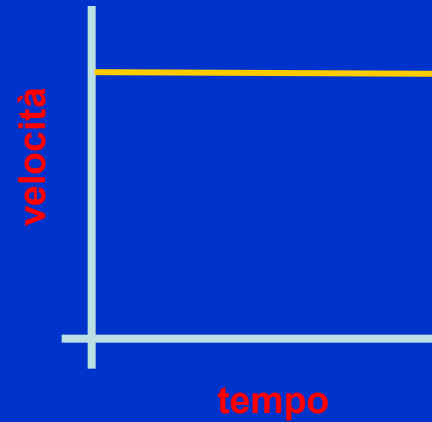
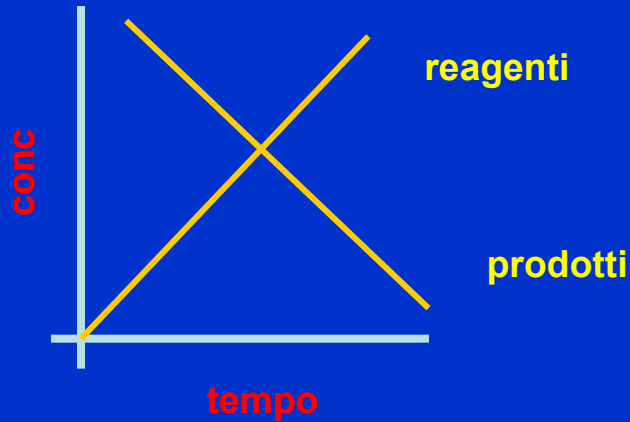
quantità di reagenti che si trasformano nell'unità di tempo

La **velocità di una reazione chimica aumenta**

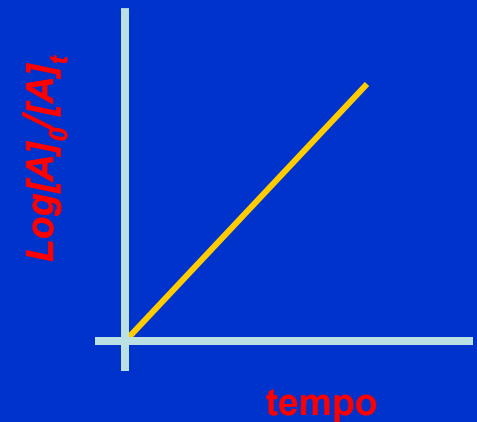
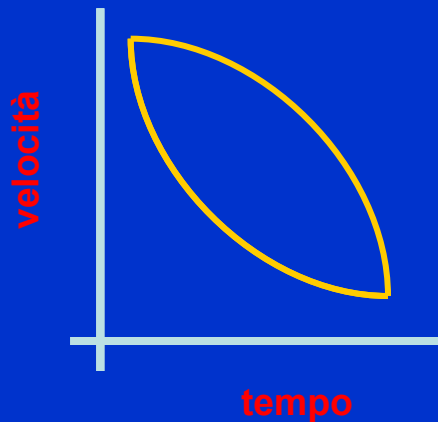
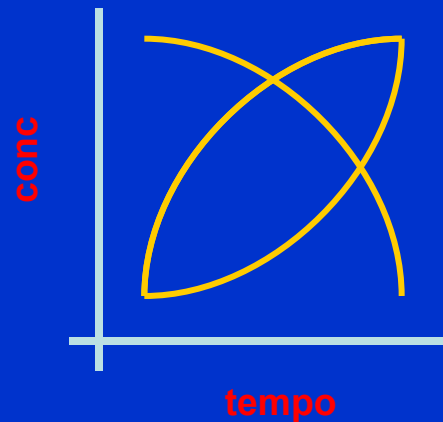
- all'**aumentare** della **concentrazione** dei reagenti
- all'**aumentare** della **temperatura** (aumento della velocità media dei reagenti e del numero degli urti)
- al **diminuire** della **energia di attivazione**

Ordine di reazione

$V = k[\text{reagenti}]^0$; indipendente dalla concentrazione dei reagenti; $A \rightarrow B$; $f(t)$; $f(\text{cat})$; $f(\text{enz})$



1° ordine



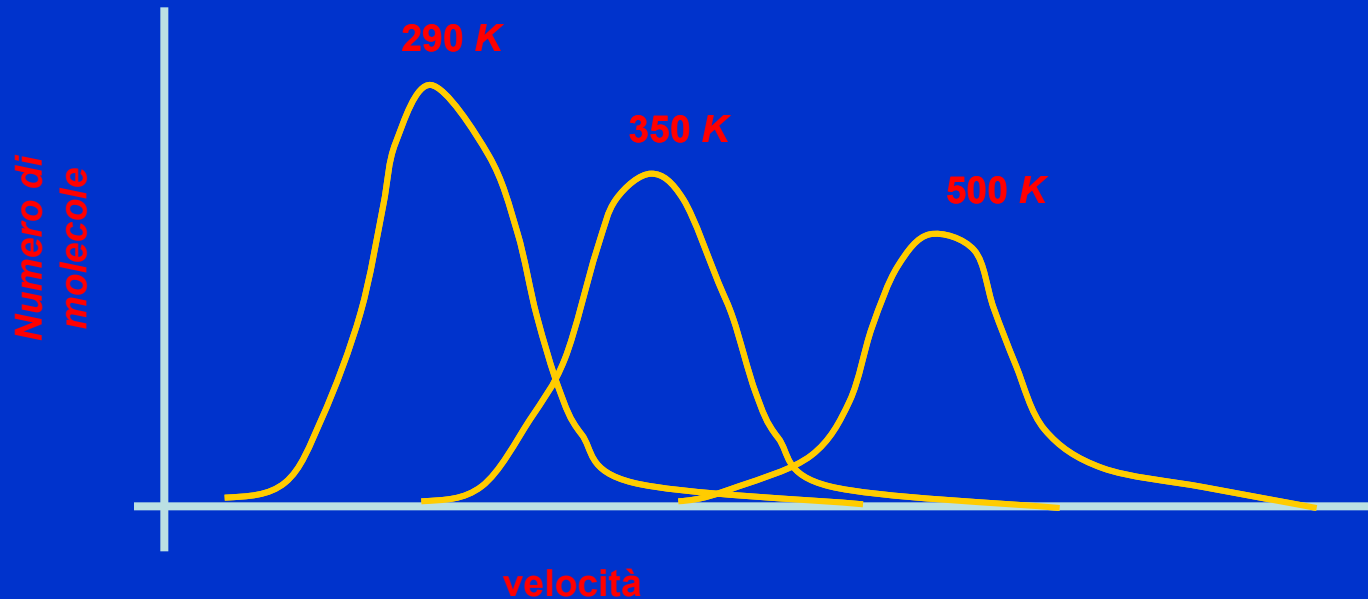
Se $t/2$ è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti = reazione di ordine 0

Se $t/2$ è indipendente da essa = la reazione è del 1° ordine

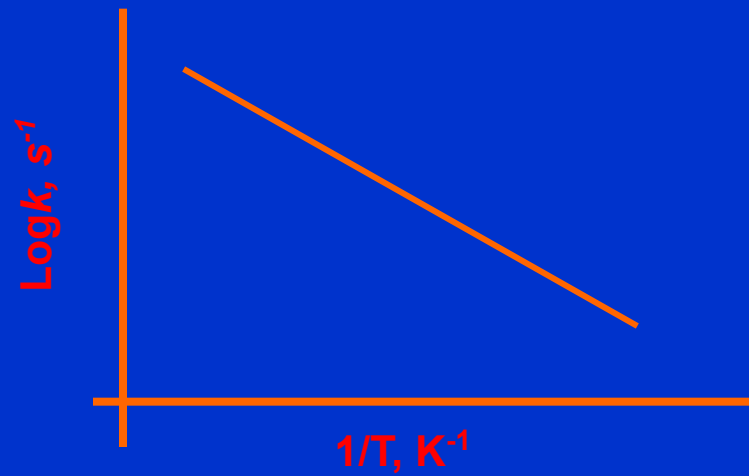
Effetto della temperatura sulla velocità di reazione:

$10\text{ K} \equiv 2\div 4 \times \text{velocità}$

Teoria degli urti: frazioni di molecole aventi $E \geq E_a$ sufficiente



Relazione e grafico di Arrhenius



REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

Gli elettroni non possono esistere isolati, pertanto si parla di **ossidazioni** o **riduzioni**

Le reazioni di **ossidazione** comportano un trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra

Le reazioni di ossidoriduzione comportano un trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra

Gli elettroni non possono esistere isolati, pertanto si parla di **ossidazioni** o **reazioni redox**

La specie chimica che perde elettroni si ossida e viene definita riducente

La specie chimica che acquista elettroni si riduce e viene definita ossidante



L'elettrone ceduto da **A** viene acquistato da **B**



A si ossida **B** si riduce



A ha ridotto **B**, **B** ha ossidato **A**

Il potere ossidante di una specie chimica viene identificato dal **potenziale di riduzione standard (E^0)** che è una misura del **potere di trazione degli elettroni** da parte di una specie chimica

Un valore di **E^0 elevato** esprime un elevato potere traente ed è quindi tipico delle specie **ossidanti**, che tendono ad acquistare elettroni

Un valore di **E^0 basso** esprime uno scarso potere traente ed è quindi tipico delle specie **riducenti**, che tendono a **cedere elettroni**

I potenziali standard delle specie chimiche sono ordinati in una scala: all'aumentare del valore di E^0 aumenta il potere ossidante e diminuisce quello riducente

Quanto più **negativo** è E^0 tanto **maggiore** è il potere **riducente**

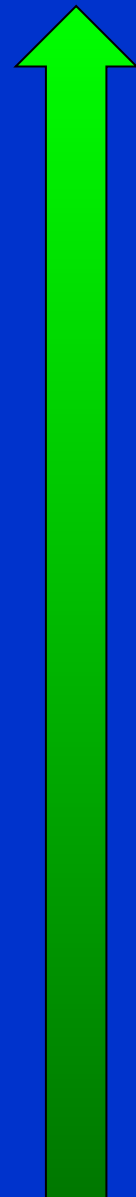
I **potenziali standard** delle specie chimiche sono ordinati in una scala: all'aumentare del valore di E^0 aumenta il potere ossidante e diminuisce quello riducente

Quanto più negativo è E^0 tanto maggiore è il potere riducente

L' O_2 ha il potenziale più elevato ($E^{0'} = 0.816 \text{ V}$)

Gli elettroni fluiscono spontaneamente da una specie con potenziale minore a quella con potenziale maggiore

Potenziali di riduzioni standard di alcuni composti biologici (E_0' 25°C, pH 7.0)



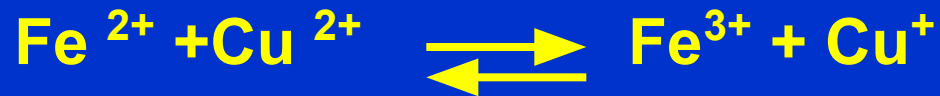
Gli elettroni fluiscono spontaneamente da una specie con potenziale minore a quella con potenziale maggiore

Half-reaction	E_0' (V)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.421
Cytochrome <i>f</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>f</i> (Fe^{2+})	0.365
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricyanide) + $e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
Cytochrome a_3 (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome a_3 (Fe^{2+})	0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome c_1 (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
Fumarate $^{2-}$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ succinate $^{2-}$	0.031
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at standard conditions, pH 0)	0.000
Crotonyl-CoA + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ butyryl-CoA	-0.015
Oxaloacetate $^{2-}$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ malate $^{2-}$	-0.166
Pyruvate $^-$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ lactate $^-$	-0.185
Acetaldehyde + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ethanol	-0.197
FAD + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ FADH $_2$	-0.219*
Glutathione + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ 2 reduced glutathione	-0.23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.243
Lipoic acid + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ dihydrolipoic acid	-0.29
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADH	-0.320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADPH	-0.324
Acetoacetate + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ β -hydroxybutyrate	-0.346
α -Ketoglutarate + $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ isocitrate	-0.38
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at pH 7)	-0.414
Ferredoxin (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ ferredoxin (Fe^{2+})	-0.432

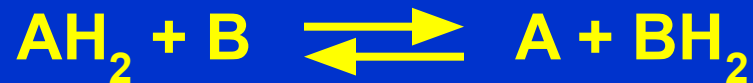
Data mostly from Loach, P.A. (1976) In *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 2nd edn (Esmer, G.D., ed.), Physical and Chemical Data, Vol. 1, pp. 122-129. CRC Press.

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

- Gli elettroni possono essere trasferiti da una specie chimica all'altra in diversi modi
- Come **elettroni**



- Come **atomi di idrogeno**



- Attraverso **combinazione diretta con l'ossigeno**



RESPIRAZIONE : assunzione di O_2 dall'ambiente e rilascio di CO_2

La **RESPIRAZIONE CELLULARE** è un **processo redox** attraverso il quale vengono trasferiti atomi di idrogeno da un composto contenente C e H all'ossigeno

- **Es.:** trasferimento di elettroni dal glucosio all'ossigeno



Il trasferimento avviene gradualmente attraverso una serie di passaggi

E' un processo controllato e graduale

RESPIRAZIONE CELLULARE : reazioni che comportano il consumo di O_2 e la formazione di CO_2

Quando due o più specie chimiche reagiscono tra loro per formare altre specie chimiche lo fanno secondo determinati rapporti che sono rappresentati dai coefficienti stechiometrici della reazione

Le reazioni chimiche sono governate dai principi della conservazione

- Legge della conservazione di massa: durante una reazione chimica non avviene nessun cambiamento della quantità massa totale (Lavoisier)
- Legge delle proporzioni definite: i composti puri contengono sempre gli stessi elementi nella stessa proporzione, in termini di massa (Proust, 1799)

In qualsiasi reazione la materia non si crea né si distrugge: gli atomi delle molecole dei reagenti si ridistribuiscono nelle molecole dei prodotti

Ad ogni reazione è associata una variazione di energia

TERMODINAMICA

studia i cambiamenti energetici relativi ad una reazione chimica (se e quanto una reazione avviene)

CINETICA

studia la **velocità** e il **meccanismo** di una reazione chimica

VELOCITÀ DI REAZIONE

quantità di reagenti che si trasformano nell'unità di tempo

La **velocità di una reazione chimica aumenta**

- all'**aumentare** della **concentrazione** dei reagenti
- all'**aumentare** della **temperatura** (aumento della velocità media dei reagenti e del numero degli urti)
- al **diminuire** della **energia di attivazione**

La **TERMODINAMICA** studia i cambiamenti energetici relativi ad un processo chimico

Le **variazioni di energia** che accompagnano una reazione chimica sono definite dalle **3 grandezze termodinamiche**.

Entalpia (H)

contenuto di calore di un sistema, riflette il numero e il tipo di legami chimici dei reagenti e dei prodotti

Entropia (S)

esprime quantitativamente il grado di disordine e la casualità di un sistema

Energia libera di Gibbs (G)

esprime la quantità di energia in grado di produrre un lavoro

Le variazioni di energia libera, di entalpia e di entropia sono tra loro correlate

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

ΔG : variazione dell'energia libera

Energia in grado di produrre un lavoro

ΔH : variazione dell'entalpia

Calore liberato o assorbito da una reazione

ΔS : variazione dell'entropia

Misura della casualità

Le **variazioni di energia libera**, di entalpia e di entropia sono tra loro correlate

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

$$\Delta G < 0$$

reazione **esoergonica**, rilascia energia libera utilizzabile per compiere un lavoro. Il processo è **spontaneo**. Si verifica quando

$\Delta H < 0$: la reazione rilascia calore (**esotermica**)

$\Delta S > 0$: l'entropia aumenta

$$\Delta G > 0$$

reazione **endoergonica**, richiede energia. Il processo **non è spontaneo**. Si verifica quando

$\Delta H > 0$: la reazione richiede calore

$\Delta S < 0$: l'entropia diminuisce

Le trasformazioni biologiche obbediscono alle leggi della termodinamica

I Legge della termodinamica (conservazione dell'energia)

La quantità totale di energia dell'Universo (sistema isolato) rimane costante: l'energia può essere trasformata in altre forme di energia ma non può essere né creata né distrutta.

II Legge della termodinamica

Tutti i processi naturali tendono ad un aumento del disordine, ossia ad un aumento dell'entropia

Pertanto tutti i processi spontanei (che non richiedono energia) sono caratterizzati da un $\Delta G < 0$ e da un aumento dell'entropia ($\Delta S > 0$)

REAZIONI IRREVERSIBILI



a e b : Coefficienti stechiometrici

La velocità della reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti A e B

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

REAZIONI REVERSIBILI



Velocità reazione diretta $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$

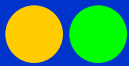


Velocità reazione inversa $v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$

- 1) Consente alla reazione di procedere per vie alternative
- 2) Non si consuma nel corso della reazione
- 3) La reazione avviene più velocemente perché si abbassa la $E\ddagger$
- 4) Aumentano il fattore sterico (catalisi di contatto)

1
a

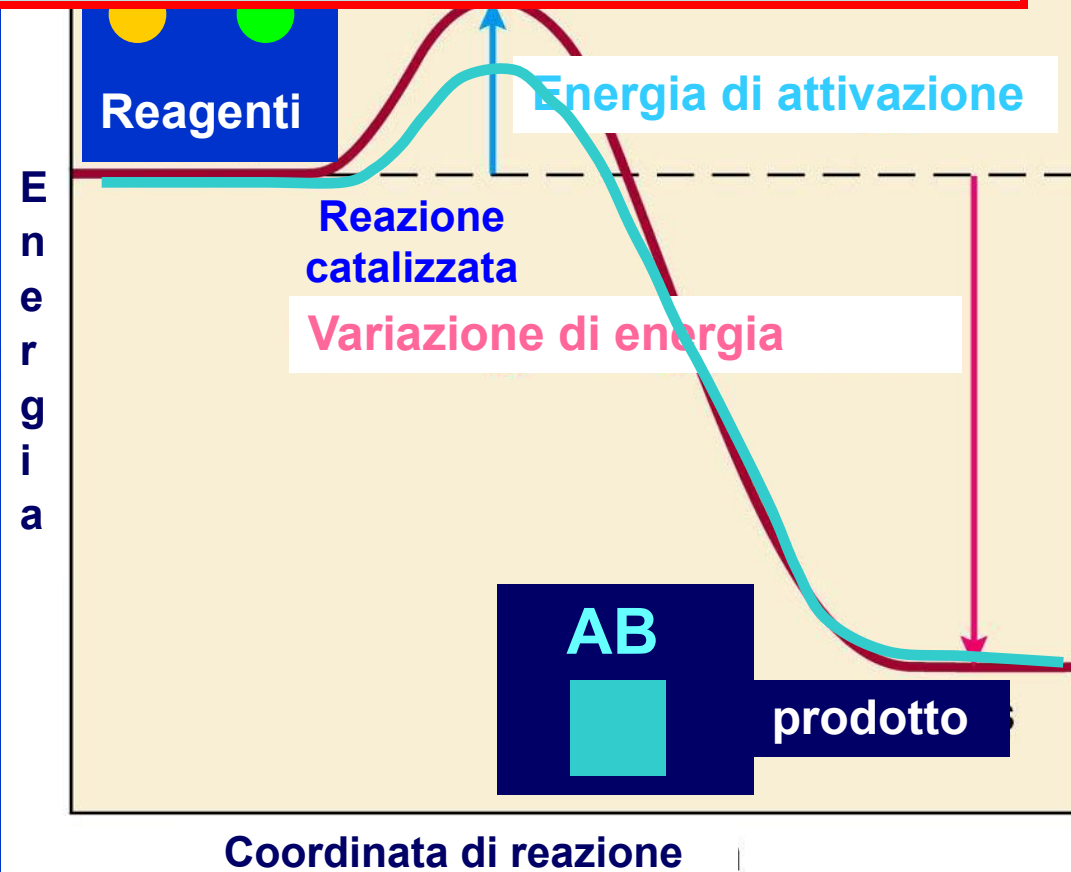
urtino



2) che l'urto sia efficace, ossia che le molecole abbiano l'energia cinetica sufficiente per far avvenire la reazione



3) che l'orientamento sia vantaggioso (fattore sterico)

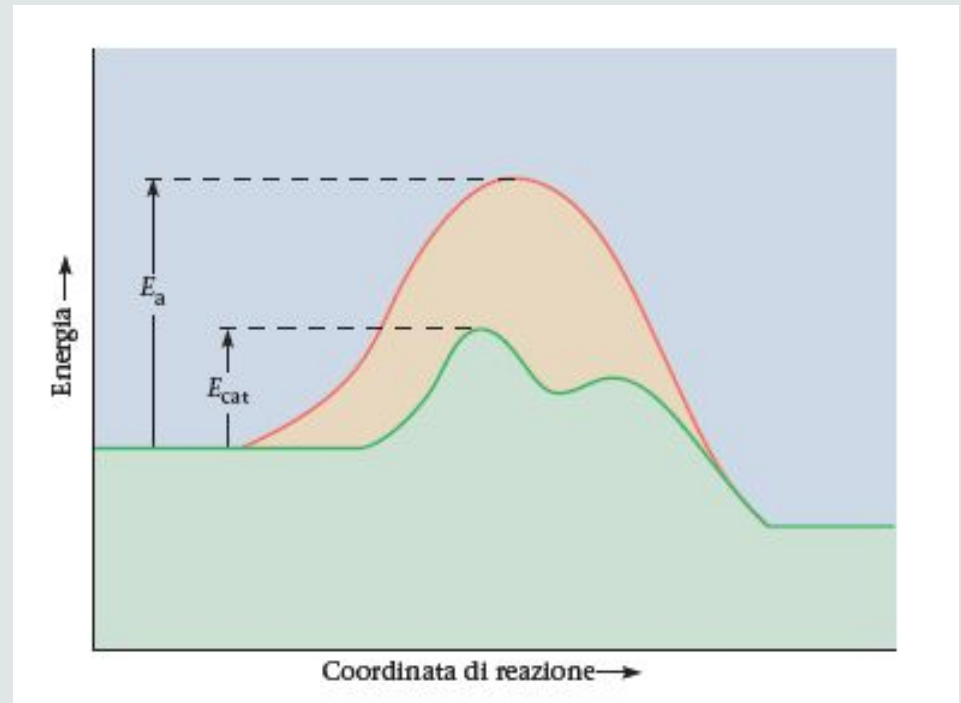


CATALISI

Un catalizzatore è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza venire consumata nel corso della reazione

Un catalizzatore cambia il percorso della reazione in un nuovo percorso con una più bassa energia di attivazione; il nuovo percorso può prevedere più stadi, sempre e generalmente a minore E_a

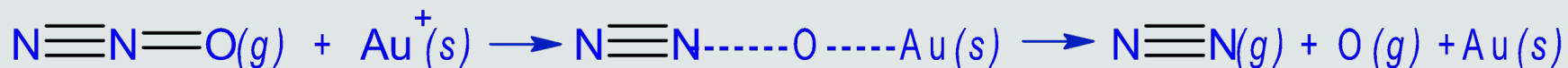
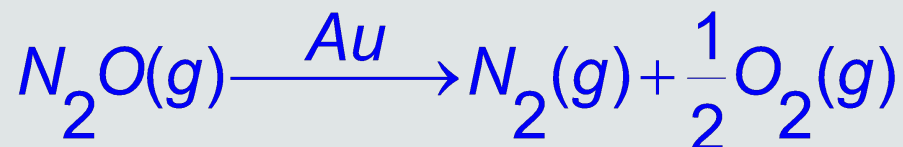
Catalisi ed energia di attivazione. Cambiando il percorso di reazione, un catalizzatore può abbassare l'energia di attivazione richiesta e così accelerare una reazione.



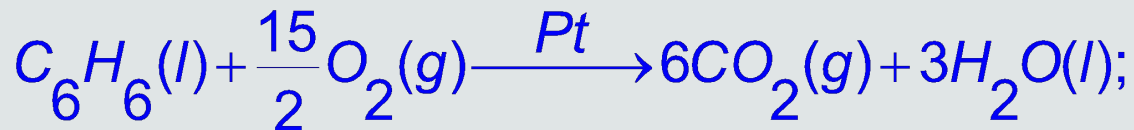
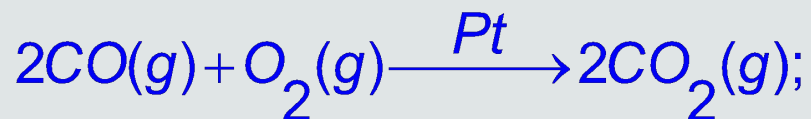
Esistono catalizzatori omogenei ed eterogenei
l'omogeneo è nella stessa fase dei reagenti
l'eterogeneo si trova in una fase diversa

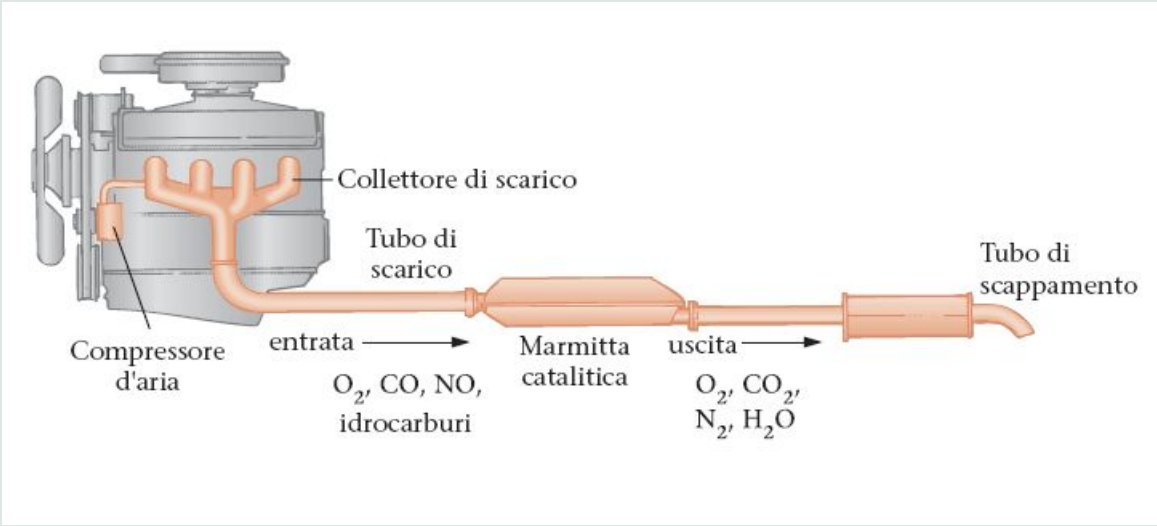
Catalisi eterogenea

Un solido può fare aumentare la velocità di una reazione in fase gassosa



Catalisi eterogenee “famose”



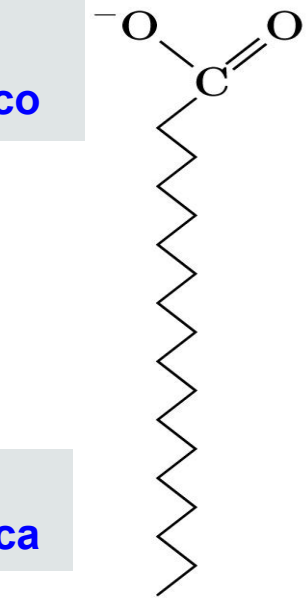


Marmitta catalitica per automobile. Le marmitte catalitiche contengono un catalizzatore "a tre vie" progettato per convertire CO in CO₂, gli idrocarburi incombusti in CO₂ e H₂O, e NO in N₂. I componenti attivi dei catalizzatori sono i metalli preziosi platino e rodio; talvolta viene usato efficacemente anche il palladio.

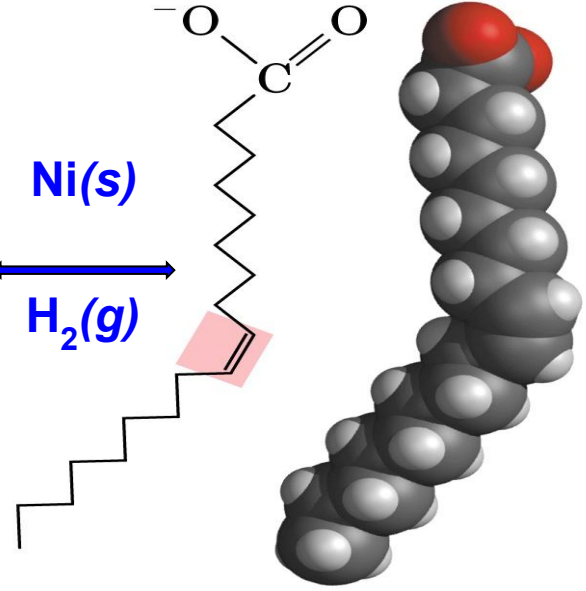
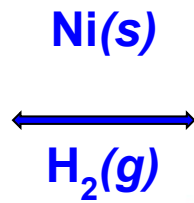
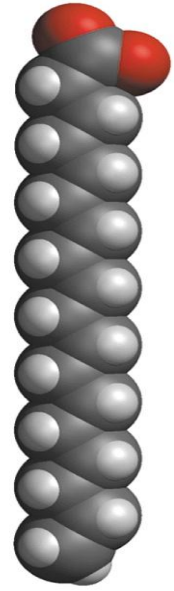
Catalisi eterogenea "alimentare" per produrre junk food

Gruppo carbossilico

Catena idrocarburica



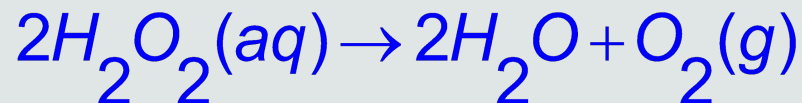
Acido grasso saturo



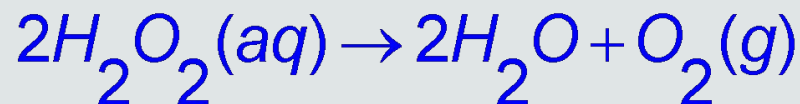
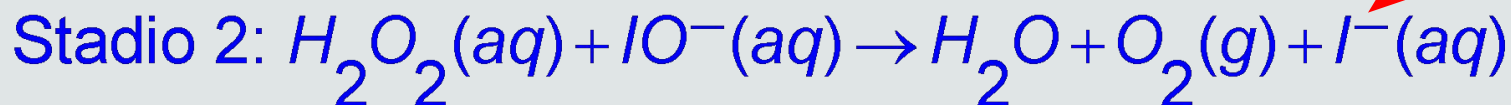
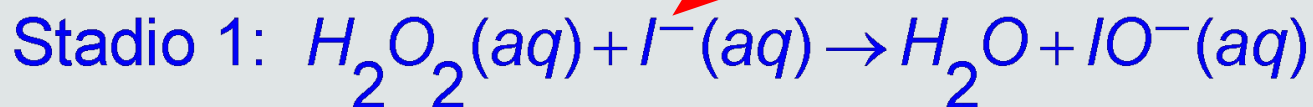
Acido grasso insaturo

Catalisi omogenea

è nella stessa fase dei reagenti



questa reazione è molto lenta; può essere accelerata in particolari condizioni ad esempio dallo ioduro di sodio, NaI, e la reazione può avvenire in '2 stadi':

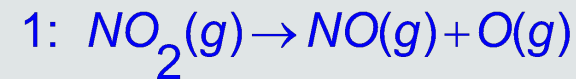


Il risultato finale della reazione è lo stesso della reazione diretta

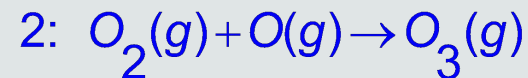
Gli ioni I^- non vengono consumati; per ogni ione del primo stadio ne viene prodotto uno nel secondo; Ea_{\ddagger} è minore che nella reazione ad uno stadio

L'ozono

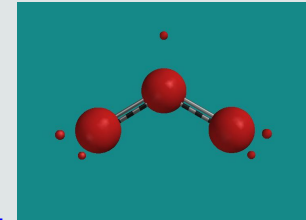
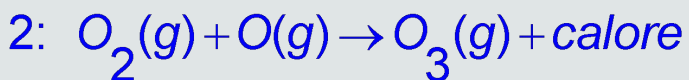
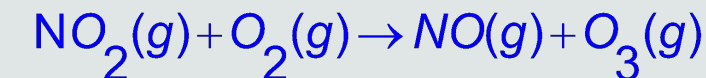
Formula molecolare O_3 , blu pallido, odore di aglio, si può percepire nell'aria dopo un fulmine o vicino l'alta tensione della metro; a seconda della sua collocazione nell'atmosfera può essere dannoso (nella troposfera)- come smog fotochimico- o utile nella (stratosfera). Molto **INSTABILE**



Se questa reazione avviene nella troposfera a p di 10^{-7} atm



O_3 è tossico per piante ed animali;
nella stratosfera l'ozono si prende carico della diminuzione della radiazione UV che viene assorbita dall'ozono stesso;



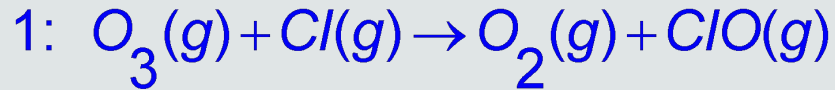
Il risultato finale è la conversione della radiazione UV in energia termica

radiazione UV \rightarrow calore

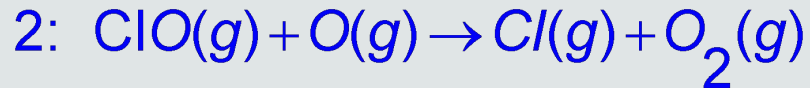
Questa trasformazione della rad. UV è molto utile e li filtra efficacemente prima che arrivino a noi (sono cancerogeni!)



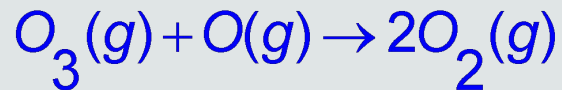
senza UV questa reazione è molto lenta;



$$k = 5.2 \times 10^9 \text{ L/mol} \times \text{s} \quad (T = 220\text{K})$$



$$k = 2.6 \times 10^{10} \text{ L/mol} \times \text{s} \quad (T = 220\text{K})$$

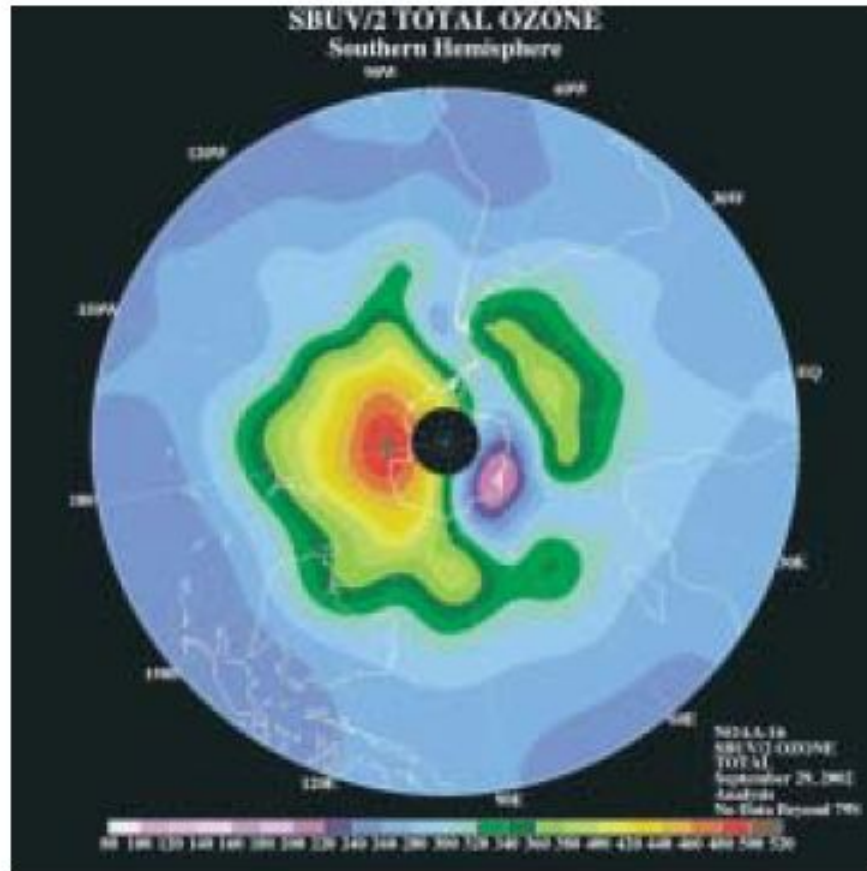


**Un solo atomo di Cloro può decomporre migliaia di molecole di ozono;
ugualmente può accadere per il Bromo**

**Il Cloro può provenire dai Clorofluorocarburi (CFC e freon CF_2Cl_2) usati nei
frigoriferi o come propellenti nei recipienti sotto pressione**



**Negli ultimi 10 anni questi gas, responsabili della formazione del cosiddetto “buco
dell’ozono”, sono stati sostituiti ad es. da $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$**



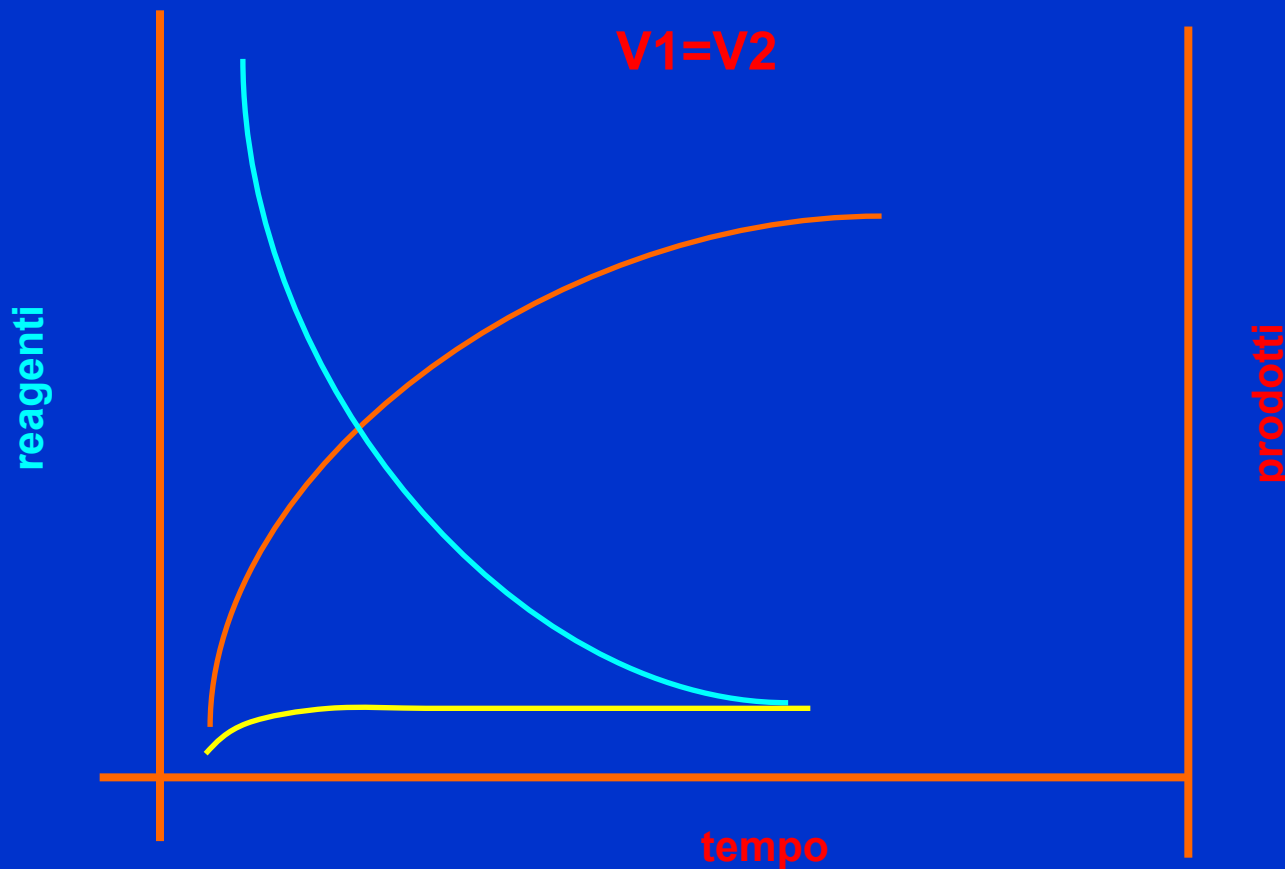
Lo strato di ozono (O_3) sulla stratosfera dell'emisfero meridionale nel settembre 2002. La striscia in basso indica la scala di colori usata per rappresentare lo spessore dello strato. Lo spessore è misurato in Dobson (= spessore di 0.01 mm). Lo strato di ozono normale per la stratosfera è 360 Dobson (corrispondente al verde). Il "buco" dell'ozono, visibile in rosa, è spesso 200-220 Dobson.



Reazione reversibile



Reazione inversa



REAZIONI IRREVERSIBILI



a e **b** : Coefficienti stechiometrici

La velocità della reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti A e B

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

REAZIONI REVERSIBILI



Velocità reazione diretta $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$



Velocità reazione inversa $v_2 = k_2 [C]^d [D]^c$



$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$



$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

Un sistema si dice in equilibrio chimico quando

Le **velocità** della reazione diretta e inversa sono **uguali**

Le **concentrazioni** di tutte le specie chimiche sono costanti,
la **velocità** di formazione dei **PRODOTTI** è **UGUALE** alla
velocità di formazione dei **REAGENTI**

Tutti gli equilibri chimici hanno **carattere dinamico**

Le reazioni NON si interrompono



$$V_1 = k_1[A][B]$$

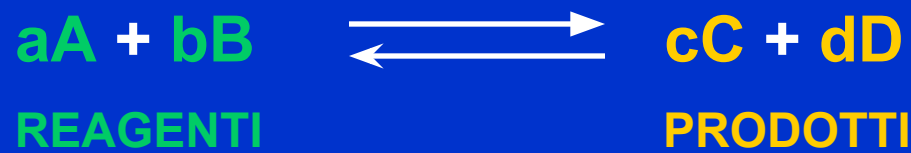
$$\text{se } V_1 = V_2, \quad k_1[A][B] = k_2[C][D];$$

$$V_2 = k_2[C][D]$$



Questa legge è detta di azione di massa o di Guldberg e Waage, è valida a Temperatura COSTANTE

Attenzione: le concentrazioni sono quelle presenti all'equilibrio e NON quelle analitiche all'inizio della reazione



Per ogni equilibrio chimico esiste una
costante di equilibrio K

$$K = [\text{PRODOTTI}] / [\text{REAGENTI}]$$

$$K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

Tutti gli equilibri chimici sono regolati dalla

LEGGE DELLE MASSE

prodotto $[\text{PRODOTTI}] /$ prodotto $[\text{REAGENTI}]$ è **costante**
 a **temperatura costante**



$$K = \frac{[\text{C}] [\text{D}]}{[\text{A}] [\text{B}]}$$

K > 1: numeratore > denominatore, la formazione dei **PRODOTTI** è favorita

K < 1: numeratore < denominatore, la formazione dei **REAGENTI** è favorita

K = 1: numeratore = denominatore, la reazione non favorisce alcun verso

Il valore di **K** è costante a **temperatura costante**



$$K = \frac{[\text{C}] [\text{D}]}{[\text{A}] [\text{B}]}$$

Per tutti gli equilibri chimici è valido il





PRINCIPIO DI LE CHATELIER (1888)

In un sistema all'equilibrio se si varia il valore di uno dei parametri che regolano l'equilibrio il sistema reagisce variandone altri in modo da mantenere, per quanto è possibile, il suo stato di equilibrio

Consideriamo il sistema **all'equilibrio**



$$K = \frac{[\text{C}] [\text{D}]}{[\text{A}] [\text{B}]}$$

- a) si aggiunga **C** o **D**: la reazione tenderà a consumare **C** o **D** formando i reagenti **A** e **B** ()
- b) si aggiunga **A** o **B**: la reazione tenderà a consumare **A** o **B** formando i prodotti **C** e **D** ()
- c) si allontanano **C** o **D**: la reazione tenderà a formare **C** o **D** ()
- d) si allontanano **A** o **B**: la reazione tenderà a formare **A** o **B** ()



endotermica

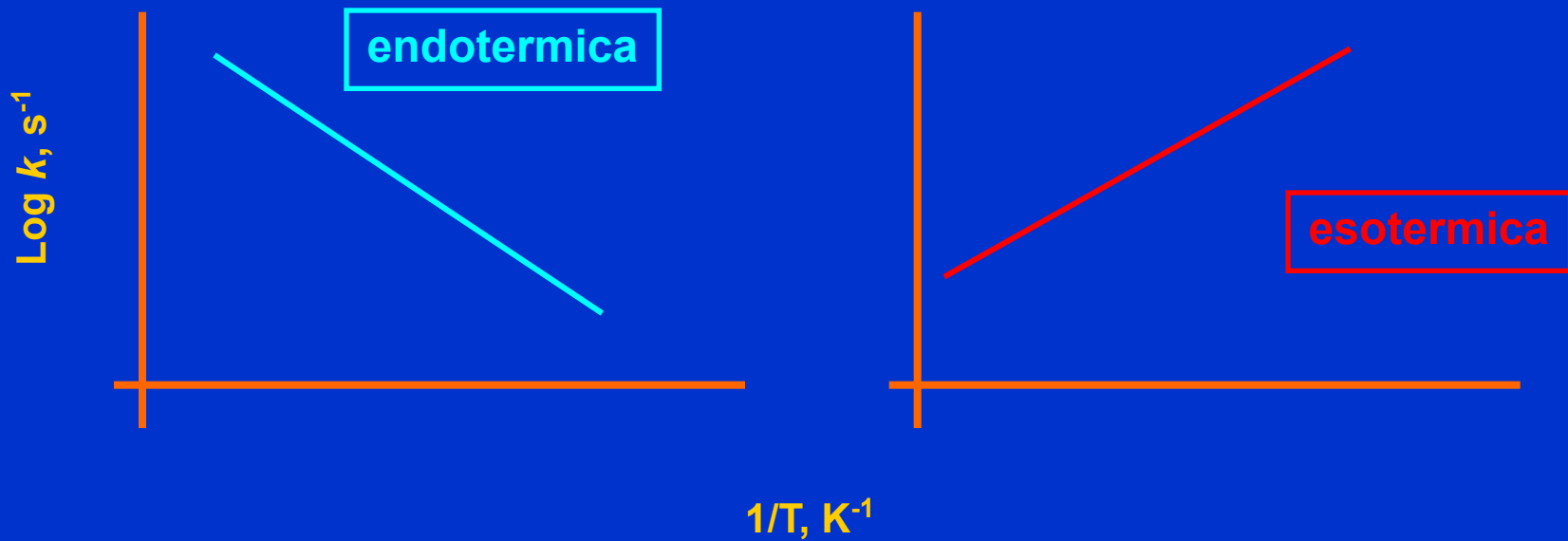
$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

**Effetto della variazione di temperatura sulla
velocità di reazione**



esotermica

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



Le variazioni di temperatura, a differenza delle variazioni di concentrazione delle specie chimiche, influenzeranno la K di equilibrio

Le “cose importanti” da portarsi a casa

All'equilibrio la velocità della reazione diretta ed inversa si equivalgono

All'equilibrio le concentrazioni delle specie reagenti non variano

La situazione di equilibrio si raggiunge indipendentemente dalle concentrazioni iniziali che si pongono a reagire

Le concentrazioni iniziali, pur non variando la stechiometria della reazione, influenzeranno le concentrazioni presenti

Il valore della K_{eq} non varia, anche se variano le concentrazioni iniziali delle sostanze poste a reagire, se la temperatura rimane costante.

Al variare di una delle concentrazioni varieranno tutte le altre per mantenere costante la K_{eq}

Aspetti quantitativi

Calcolo della K di equilibrio



$$v_1 = k_1 [HI]^2; \quad v_2 = k_2 [H_2] \times [I_2];$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2}; \quad K = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2}$$

Se le quantità presenti all'equilibrio sono:

$$H_2 = 0.00114 \text{ mol}$$

$$I_2 = 0.00114 \text{ mol}$$

$$HI = 0.00841 \text{ mol}$$

sostituendo nella espressione della K questi valori

$$K = \frac{[0.00114] \times [0.00114]}{[0.00841]^2} = 0.0184;$$

E' da ricordare che la K resta sempre la stessa, se la temperatura non varia, ed è indipendente dalla concentrazione iniziale dei reagenti posti a reagire

Da queste premesse segue che, noti i valori della K e delle concentrazioni iniziali, si possono calcolare i cambiamenti che il raggiungimento dell'equilibrio apporta alle concentrazioni iniziali

Poniamo in un volume di 5 Litri 0.01765 moli di HI e portiamole a 425 °C, usando la K precedentemente determinata ed indicando $[H_2]=x$ e $[I_2]=x$

$$H_2 = x; I_2 = x; HI = \frac{0.01765}{5L} = 0.00353;$$

All'equilibrio le concentrazioni saranno:

$$H_2 = x; I_2 = x; HI = 0.00353 - 2x;$$

sostituendo nella equazione di equilibrio:

$$K = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2}; \quad K = \frac{x \times x}{[0.00353 - 2x]^2} = 0.0184;$$

risolvendo l'eq. quadratica:

$$\frac{x^2}{[0.00353 - 2x]^2} = 0.0184; \quad \frac{x}{[0.00353 - 2x]} = \sqrt{0.0184};$$

$$\frac{x}{[0.00353 - 2x]} = 0.1356;$$

$$x = 0.1356 \times [0.00353 - 2x]; \quad x = 4.79 \times 10^{-4} - 0.271x;$$

$$x + 0.271x = 4.79 \times 10^{-4}; \quad 1.271x = 4.79 \times 10^{-4};$$

$$x = \frac{4.79 \times 10^{-4}}{1.271} = 3.77 \times 10^{-4};$$

Il valore di **x** ricavato dalle eq. precedenti deve essere sostituito nella eq. della K_{eq} per verificare la esattezza dei calcoli effettuati

$$K = \frac{[H] \times [I]}{[HI]^2};$$

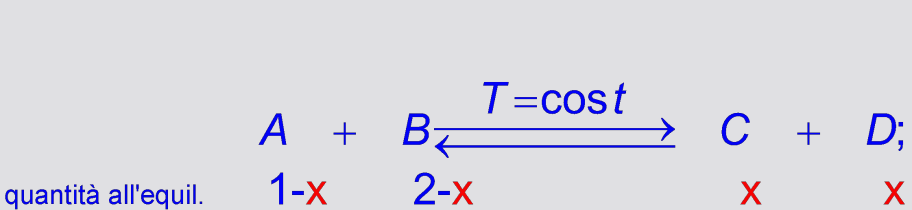
$$K = \frac{[3.778 \times 10^{-4}] \times [3.778 \times 10^{-4}]}{[0.00353 - 2(3.778 \times 10^{-4})]^2}; \quad K = \frac{1.427 \times 10^{-7}}{[2.774 \times 10^{-3}]^2};$$

$$K = \frac{1.427 \times 10^{-7}}{7.697 \times 10^{-6}} = 1.854 \times 10^{-2};$$

Il valore di K ottenuto è confrontabile con quella già determinata per altre concentrazioni nelle stesse condizioni di T

$$K = \frac{[0.00114] \times [0.00114]}{[0.00841]^2} = 0.0184;$$

La costante di equilibrio di $A+B \leftrightarrow C+D$ è uguale a 0.5. Calcolare la quantità di ogni sostanza presente all'equilibrio mettendo a reagire 1 mol di A e 2 mol di B in 1 L



$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}; \text{ sostituendo}$$

$$0.5 = \frac{[x] \times [x]}{[1-x] \times [2-x]}; \quad x^2 = 0.5 \times [1-x] \times [2-x];$$

$$x^2 = 0.5 \times (2 - 2x - x + x^2); \quad x^2 = 0.5 \times (2 - 3x + x^2);$$

$$x^2 = 1.0 - 1.5x + 0.5x^2; \quad 0.5x^2 + 1.5x - 1.0 = 0;$$

$$0.5x^2 + 1.5x - 1.0 = 0; \quad ax^2 + bx + c = 0;$$

$$\text{con } x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}; \quad x_{1,2} = \frac{-1.5 \pm \sqrt{1.5^2 + 2.0}}{1.0};$$

$$[C] = [D] = 0.56$$

$$[A] = 1 - 0.56 = 0.44$$

$$x_{1,2} = -1.5 \pm \sqrt{4.25}; \quad x_{1,2} = -1.5 \pm 2.06 = 0.56$$

$$[B] = 2 - 0.56 = 1.44$$

scarto la soluzione negativa

Verifica

Si sostituiscono i valori ottenuti per verificare che la K calcolata sia uguale a quella fornita dal testo dell'esercizio (0.5)

$$[C]=[D]= 0.56$$

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

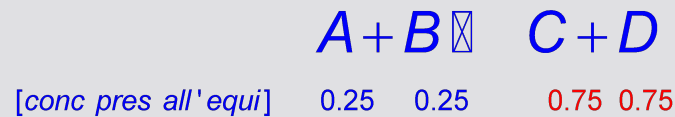
$$[A]=1- 0.56= 0.44$$

$$[B]=2- 0.56= 1.44$$

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

$$K = \frac{0.56^2}{0.44 \times 1.44} = \frac{0.3136}{0.6336} \approx 0.5$$

Esempio La reazione $A+B \leftrightarrow C+D$ raggiunge l'equilibrio quando rimangono $\frac{1}{4}$ di A ed $\frac{1}{4}$ di B. Calcolare la K di eq



era atteso questo numero??

sostituendo nella eq della K i valori

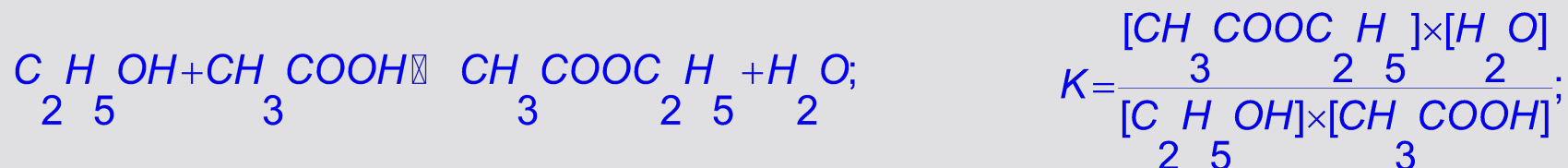
$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}; \quad K = \frac{0.75^2}{0.25^2}; \quad K = \frac{0.5625}{0.0625} = 9;$$

Esempio

In un recipiente si mescolano 1 mole di acido acetico (MW=60) ed 1 di alcool etilico (MW=46); la reazione va all'equilibrio quando la concentrazione di acetato di etile (MW=88) formatosi è di 0.667 moli.

Quanto acetato di etile si forma dalla reazione fra 138 g di etanolo e 240 g di acido acetico alla stessa temperatura?

Scriviamo la reazione e poi la rispettiva K di eq



Con i dati della prima parte preparo uno schema per calcolare le [conc] all'eq.

Moli	Alcool	Acido	Estere	Acqua
iniziali	1.0	1.0	0	0
formate	0	0	0.667	0.667
consumate	0.667	0.667	0	0
rimaste	0.333	0.333	0.667	0.667

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K = \frac{(0.667/V)^2}{(0.333/V)^2} = 4.00;$$

Calcolata la K_{eq} debbo calcolare le quantità che ho posto a reagire (2° parte)

$$\frac{138}{46} = 3 \text{ moli di etanolo};$$

$$\frac{240}{60} = 4 \text{ moli di acido acetico};$$

la quantità di acetato di etile formato è la mia incognita **x** e le quantità all'equilibrio saranno le seguenti

Moli	Alcool	Acido	Estere	Acqua
iniziali	3.0	4.0	0	0
formate	0	0	x	x
consumate	3-x	4-x	0	0
rimaste	3-x	4-x	x	x

Trasferisco i dati nella eqn della K di equilibrio

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times [\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

$$K = \frac{x^2}{(3-x) \times (4-x)} = 4$$

$$\frac{x^2}{(3-x) \times (4-x)} = 4; \quad 4 = \frac{x^2}{12 - 7x + x^2};$$

$$4(12 - 7x + x^2) = x^2; \quad x^2 = 48 - 28x + 4x^2;$$

$$3x^2 - 28x + 48 = 0; \quad ax^2 + bx + c = 0;$$

$$3x^2 - 28x + 48 = 0; \quad x_{1,2} = \frac{+28 \pm \sqrt{28^2 - 4(3 \times 48)}}{2 \times 3}; \quad \text{con } x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a};$$

$$x_{1,2} = \frac{28 \pm \sqrt{784 - 576}}{6}; \quad x_1 = \frac{28 + 14.44}{6} = 7.0 \text{ da scartare};$$

$$x_2 = \frac{28 - 14.44}{6} = 2.27 \text{ moli} \quad \leftarrow$$

Sostituisco per verificare se K è soddisfatta

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times [\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

$$K = \frac{x^2}{(3-x) \times (4-x)} = 4$$

$$K = \frac{2.27^2}{(3-2.27) \times (4-2.27)};$$

$$K = \frac{5.1529}{0.73 \times 1.73} = 4.08$$