

TOLC – MED e TOLC – VET Chimica

Prof. Barbara Cellini

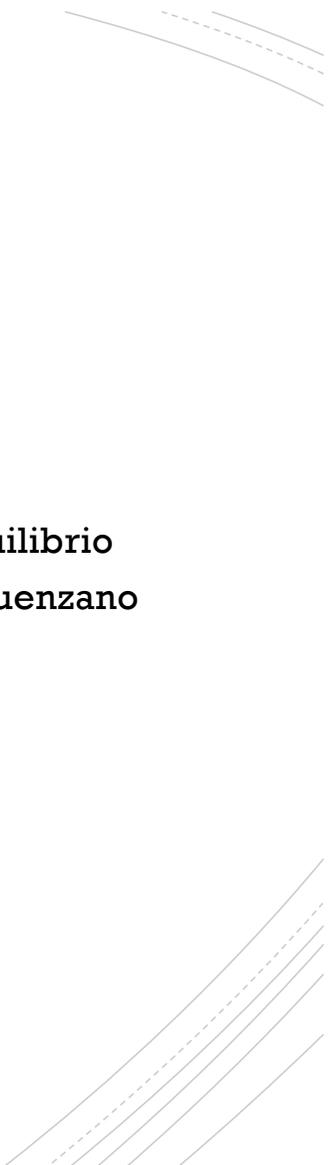
Università degli Studi di Perugia

Lezione	Programma
Proprietà microscopiche della materia e composizione delle sostanze	Modello particellare della materia su scala microscopica: il modello atomico di Dalton. Elementi, sostanze semplici, sostanze composte. Molecole, ioni, formule chimiche. Massa atomica e massa atomica relativa (A_r), massa molecolare relativa (M_r). La tavola periodica degli elementi di Mendeleev: periodi e gruppi. Modelli atomici e numeri quantici. Configurazione elettronica degli atomi e proprietà periodiche.
Il legame chimico e le forze intermolecolari.	Il legame ionico, covalente e metallico. L'elettronegatività. I legami chimici: il modello di Lewis. Il modello VSEPR e le geometrie molecolari. Numero di ossidazione. Forze intermolecolari e legame idrogeno.
Proprietà macroscopiche della materia.	Modello particellare della materia su scala macroscopica e stati della materia. Proprietà macroscopiche dei gas, liquidi e solidi e trasformazioni fisiche (teoria cinetica, punti fissi, transizioni di fase). Miscele omogenee ed eterogenee e tecniche di separazione delle miscele. Leggi fondamentali della chimica (Lavoisier, Proust, Dalton, Gay-Lussac) e numero di Avogadro. Leggi dei gas ideali (Boyle, Charles, Gay-Lussac).
Stechiometria delle reazioni chimiche.	Bilanciamento degli schemi di reazione. Definizione del concetto di mole e della costante di Avogadro. Conversione della quantità di massa in moli. Relazione tra il numero di moli (quantità chimica) e massa negli schemi di reazione.
Composti	Proprietà e nomenclatura dei composti. Nomenclatura di sostanze e composti (IUPAC e tradizionale). Proprietà dei principali composti inorganici. Proprietà dei metalli.
Reazioni chimiche.	Reazioni esotermiche ed endotermiche. L'equilibrio chimico. Velocità di reazione e fattori che influenzano la velocità di reazione
Proprietà delle soluzioni.	Conducibilità, proprietà colligative, solubilità. Unità di misura della concentrazione (mol dm^{-3} , g dm^{-3} , composizione percentuale) e relativi calcoli.
Le reazioni acido-base e redox.	Definizione di acidi e basi. Acidi e basi comuni. Forza di acidi e basi e definizione di pH. Reazioni acido base e indicatori di pH. Definizione di idrolisi e soluzione tampone. Ossidazioni e riduzioni. Identificazione dell'ossidante e del riducente in una semplice trasformazione chimica redox o in uno schema di reazione. Bilanciamento di semplici schemi di reazione redox.
Chimica organica.	Origini e caratteristiche degli idrocarburi. Alcani, alcheni, alchini, cicloalcani. Benzene e composti aromatici. Ibridazione del carbonio. Composti organici: struttura e nomenclatura. Isomeria, relazione tra struttura e proprietà. Alcoli, aldeidi, chetoni e acidi carbossilici. Ammine e aminoacidi.
Chimica applicata.	Le trasformazioni chimiche nella vita quotidiana. Corretta lettura delle etichette dei prodotti commerciali (bevande, prodotti alimentari, farmaci, prodotti chimici). Principali tematiche ambientali (piogge acide, effetto serra, smog...). Norme di sicurezza.



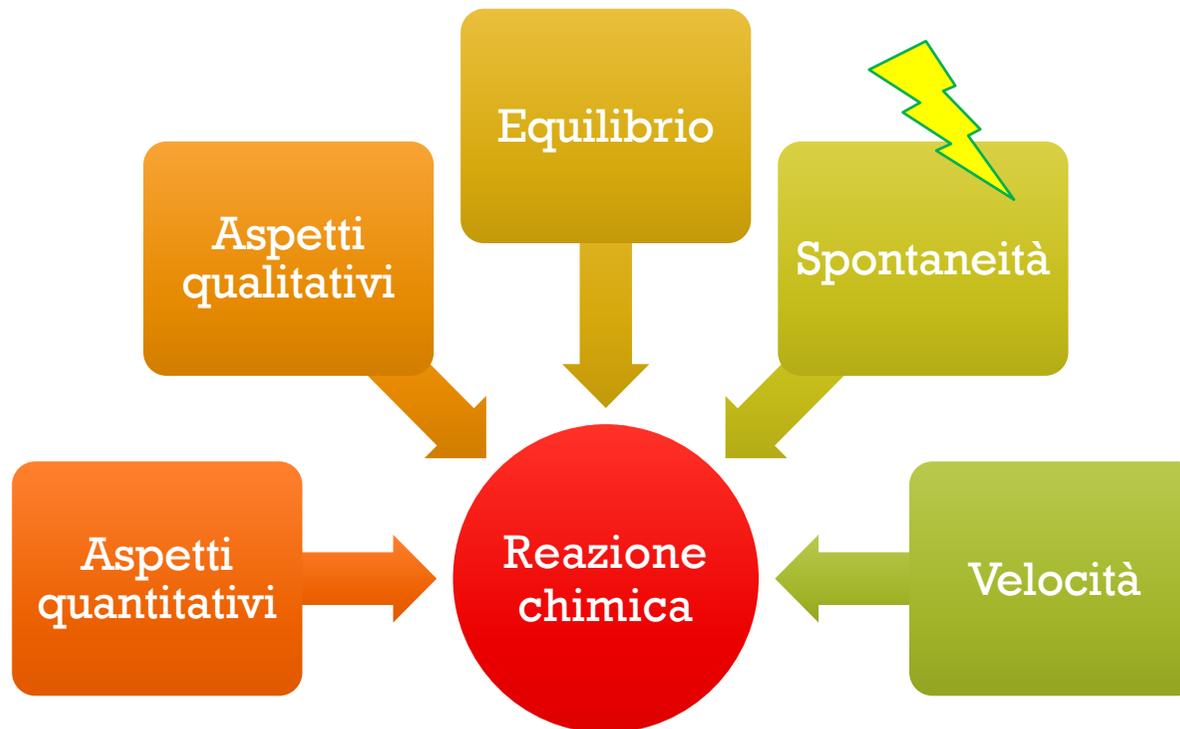


Lezione 5 Reazioni chimiche

- **Reazioni esotermiche ed endotermiche. L'equilibrio chimico. Velocità di reazione e fattori che influenzano la velocità di reazione**
- 

Reazioni chimiche

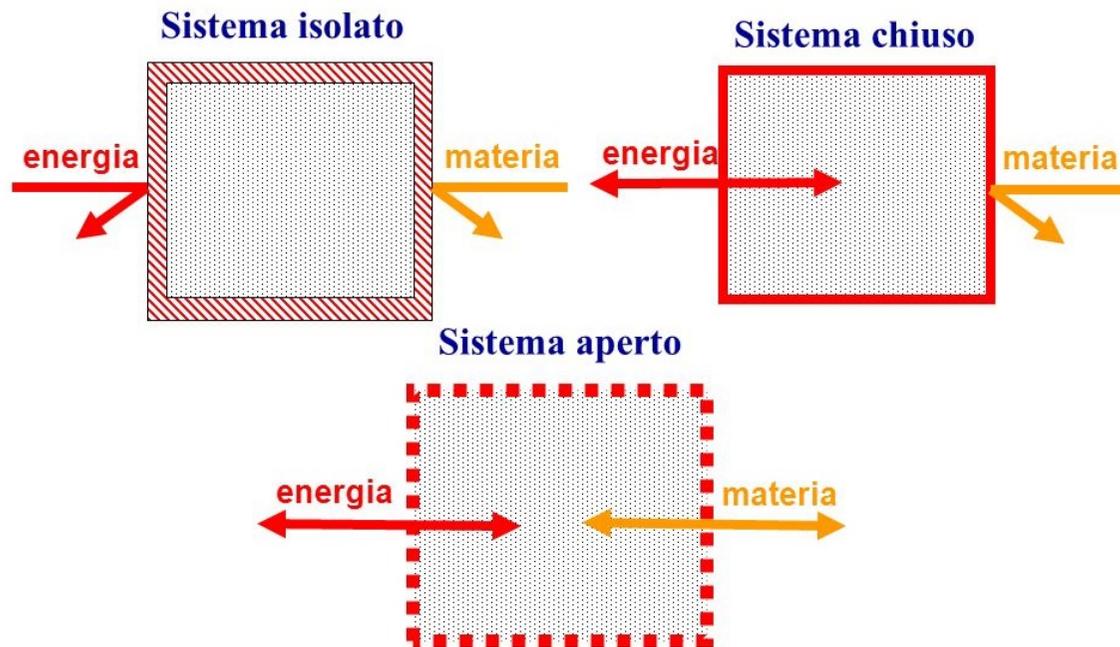
Una reazione chimica consiste nella trasformazione di sostanze inizialmente presenti (**reagenti**) in sostanze diverse (**prodotti**).



Termodinamica chimica

L'energia può esistere in varie forme: energia termica, energia potenziale, energia cinetica, energia chimica... La termodinamica è quella parte della chimica che studia le variazioni energetiche che accompagnano tutti i processi chimici.

ALCUNE DEFINIZIONI...



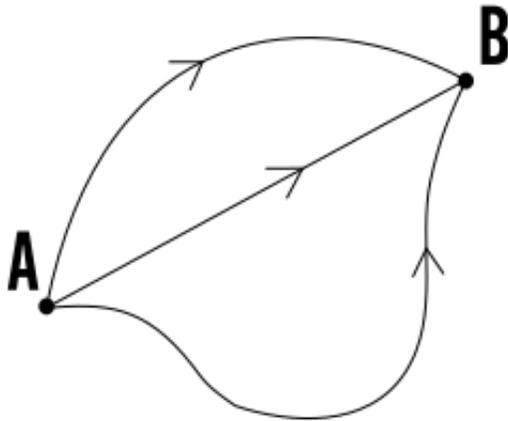
I sistemi reali non sono isolati e pertanto scambiano energia con l'ambiente.

Il valore assoluto dell'energia di un sistema (ENERGIA INTERNA) non è misurabile, ma è molto utile definire la variazione di energia che avviene durante una qualunque trasformazione chimica

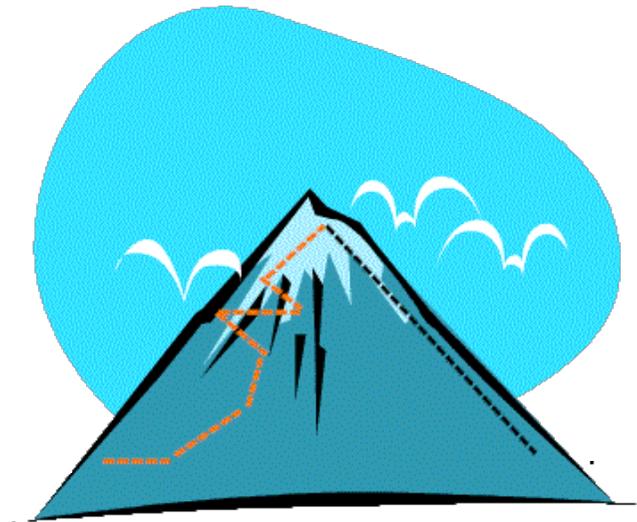
Termodinamica chimica

Come definiamo lo STATO di un SISTEMA?

FUNZIONI DI STATO: grandezze il cui valore dipende dallo stato di un sistema e non dal percorso fatto per raggiungere tale stato.



DISLIVELLO



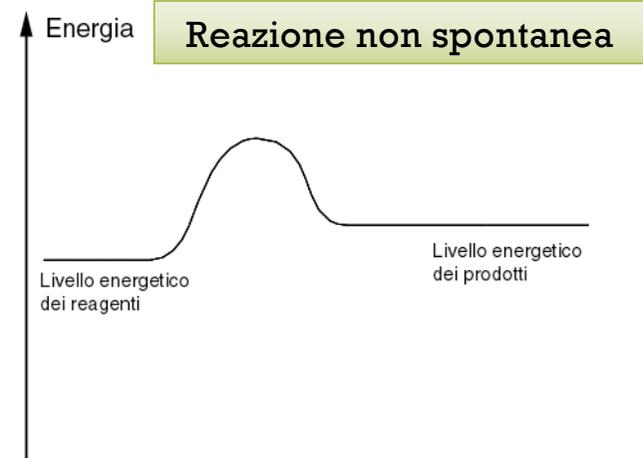
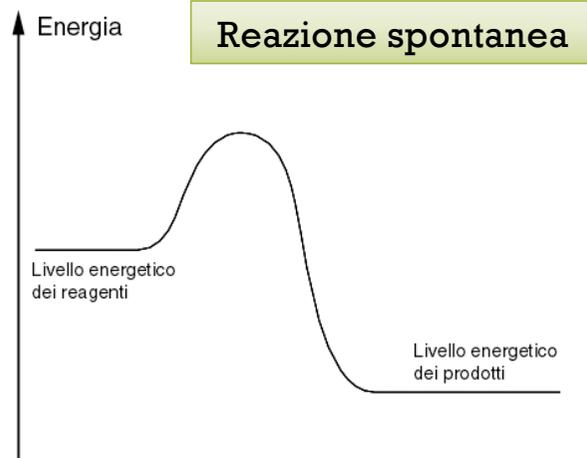
L'energia interna è una funzione di stato. ed è la somma di tutte le energie di un sistema.

Possiamo misurarne la variazione durante una reazione chimica.

$$\Delta X = X_{\text{finale}} - X_{\text{iniziale}}$$

Termodinamica chimica

Una reazione chimica è spontanea quando avviene senza che ci sia alcuna influenza esterna. Ciò si verifica quando i prodotti della reazione sono termodinamicamente più stabili dei reagenti



Qual è l'energia dalla cui variazione possiamo prevedere la spontaneità di una reazione?

Il primo principio della termodinamica

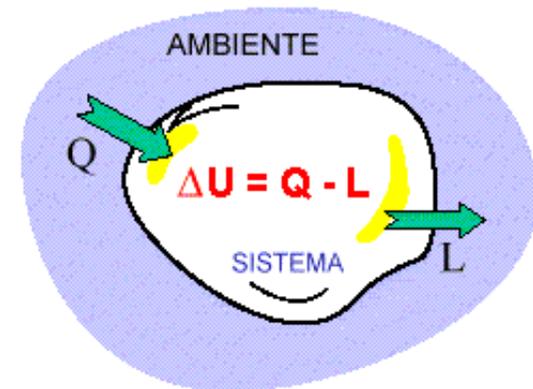
L'energia interna (U) di un sistema termodinamico isolato (universo) è costante. Durante una trasformazione chimica l'energia non aumenta né diminuisce, ma si trasforma.

In un SISTEMA CHIUSO, gli scambi di energia possono avvenire o come scambi di calore (Q) o compiendo un lavoro (W)

In qualsiasi trasformazione l'energia totale resta costante, ma si converte da una forma ad un'altra (chimica, elettrica, meccanica,...). La forma più degradata di energia è il calore.

Nelle trasformazioni chimiche che avvengono a pressione costante, il calore di reazione viene detto ENTALPIA (H) e la sua variazione equivale al calore assorbito durante la reazione.

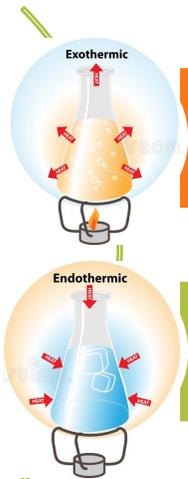
L'entalpia è una funzione di stato e si esprime in
kjoule/mol



LEGGE DI HESS

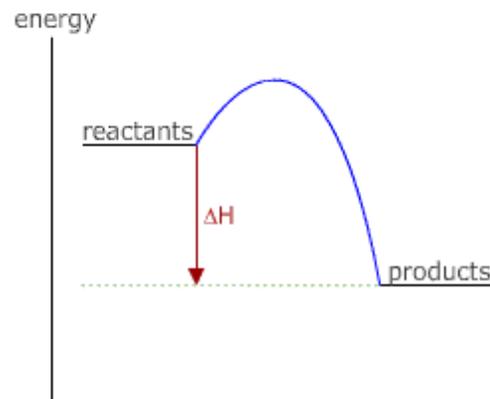
$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum H_{\text{prodotti}} - \sum H_{\text{reagenti}}$$

Reazioni esotermiche ed endotermiche



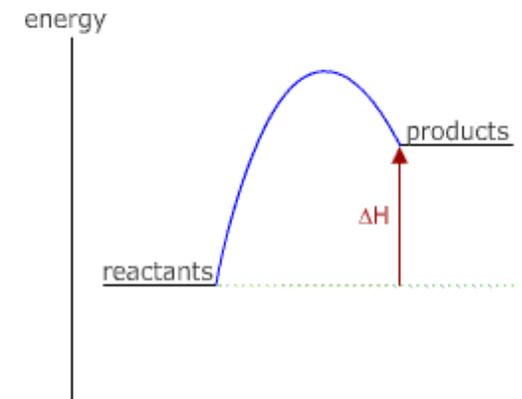
Reazioni esotermiche

Reazioni endotermiche



exothermic reaction profile

The reactants of an exothermic reaction have higher energy than the products. The enthalpy change is negative.

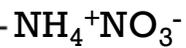


endothermic reaction profile

An endothermic reaction has reactants with lower energy than the products. The enthalpy change is positive.

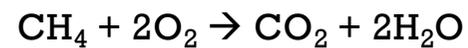


Solubilizzazione del nitrato d'ammonio



acqua

Combustione del metano:



Entalpia standard di formazione

Poiché l'entalpia degli elementi allo stato fondamentale a 298 K è fissata pari a 0, si può misurare la variazione di entalpia che accompagna la sintesi di un composto a partire dagli elementi che lo compongono.

Si definisce **entalpia standard di formazione** ($\Delta_f H^\circ$) la variazione di entalpia relativa alla reazione di sintesi di una mole di un composto a 298K a partire da quantità espresse in moli degli elementi che li compongono con coefficienti pari a quelli dell'equazione di reazione.



$$\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -1207 \text{ kJ}$$

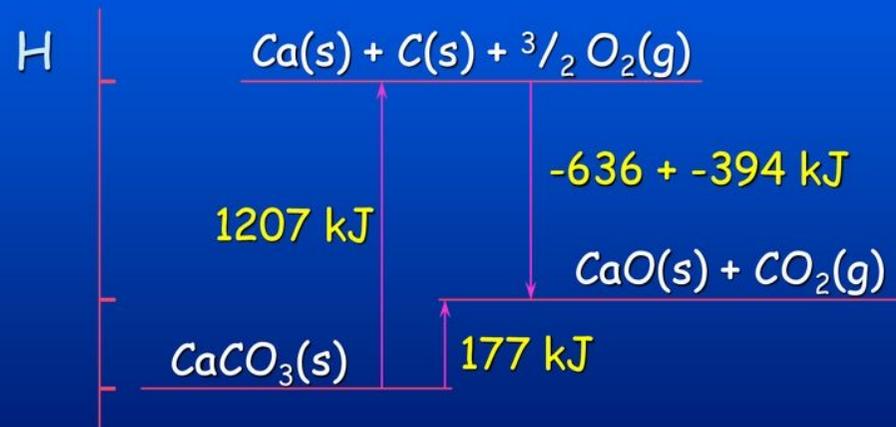


$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \text{ kJ}$$

Entalpia standard di formazione

L'entalpia standard di formazione (ΔH°_f) permette di calcolare l'entalpia standard di qualsiasi reazione

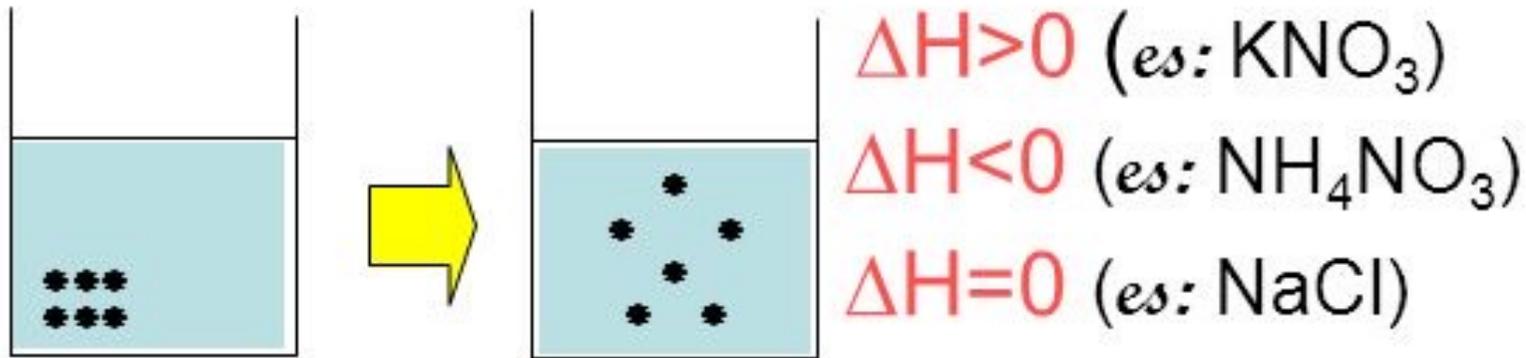
Calcoliamo il $\Delta_r H^\circ$ della reazione



$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

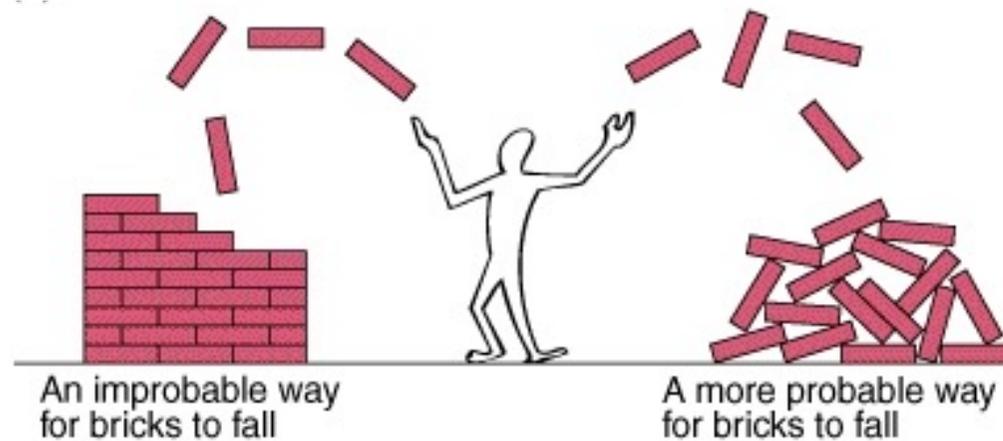
Entalpia e spontaneità

La variazione di entalpia che accompagna una reazione non è sufficiente per predire se la reazione avverrà spontaneamente oppure no.



Entropia e secondo principio della termodinamica

ENTROPIA (S): funzione di stato che descrive il grado di disordine di un sistema. L'entropia si esprime in joule/K/mole, e in condizioni standard ha sempre un valore positivo (S^0)



$$\Delta S^0_{\text{reazione}} = \sum S^0_{\text{prodotti}} - \sum S^0_{\text{reagenti}}$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA → Qualunque processo spontaneo si accompagna ad un incremento dell' ENTROPIA dell' universo.

La spontaneità delle reazioni

Scambi di calore

**Componente
entalpica**

**Spontaneità
di reazione**

**Componente
entropica**

Aumento di
disordine

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

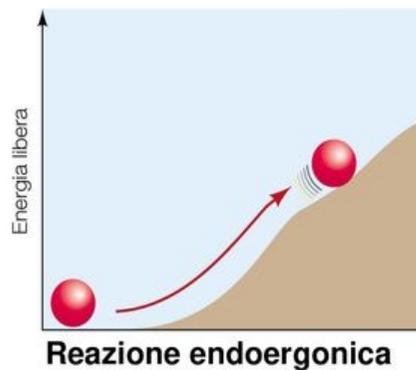
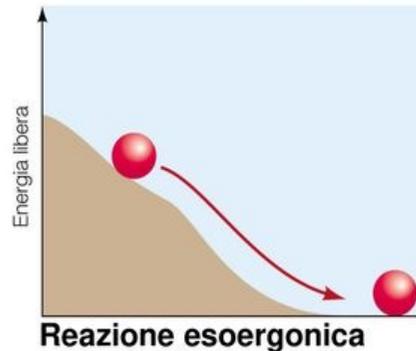
L' ENERGIA LIBERA DI GIBBS è la grandezza termodinamica che indica la spontaneità di una reazione. A pressione e temperatura costanti, una reazione è spontanea quando si accompagna ad una diminuzione di energia libera ($\Delta G < 0$). L'energia libera è una funzione di stato e si misura in **kJoule/mole**

Energia libera di Gibbs

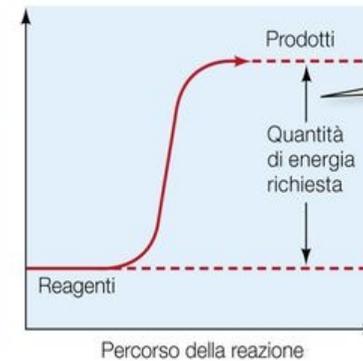
• $\Delta G < 0 \rightarrow$ la reazione avviene spontaneamente (**reazione esoergonica**)

• $\Delta G = 0 \rightarrow$ la miscela di reazione è all'equilibrio (non avviene alcuna reazione)

• $\Delta G > 0 \rightarrow$ la reazione non avviene spontaneamente ma è necessario fornire energia (**reazione endoergonica**)



Viene liberata energia



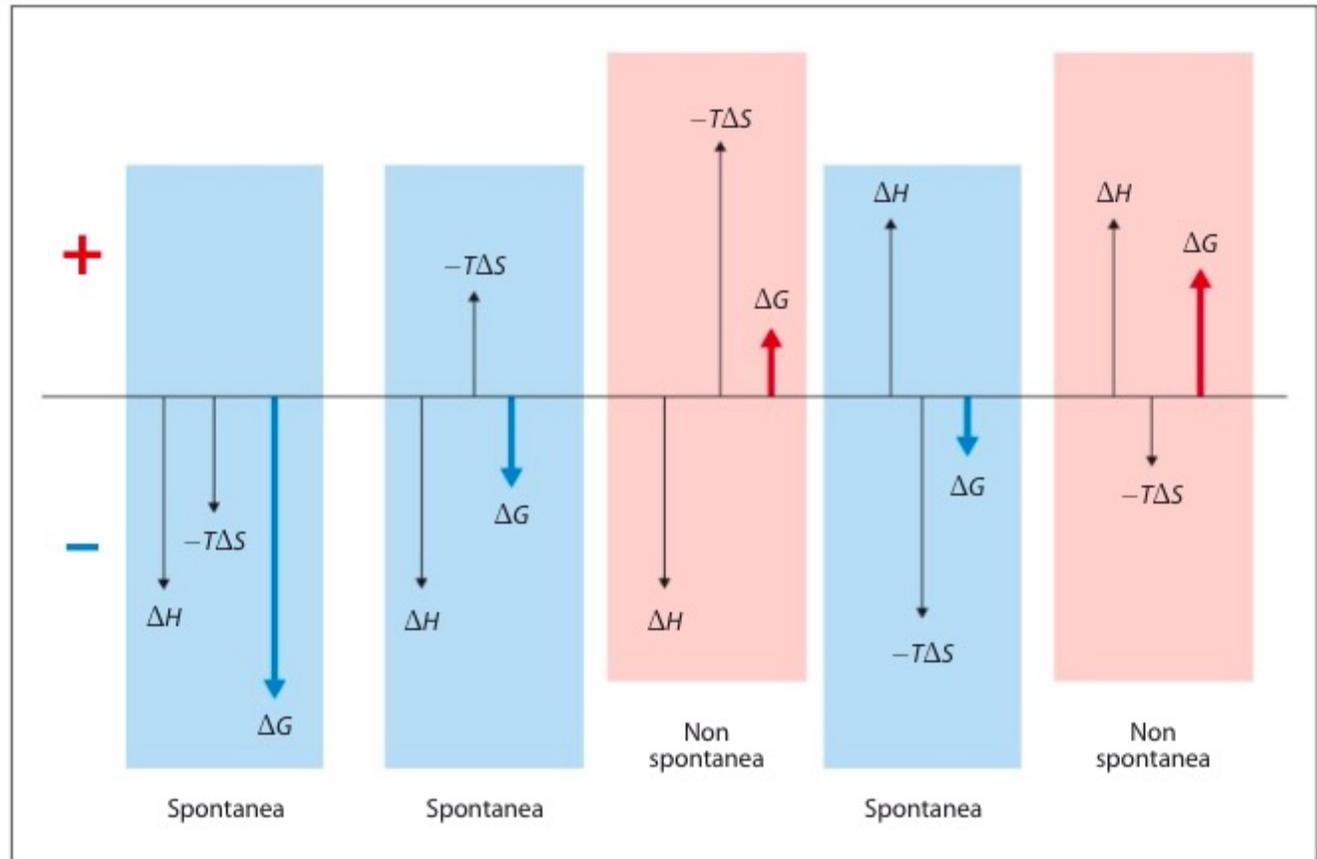
Si deve fornire energia

Energia libera di Gibbs

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

**Una reazione esotermica
non è necessariamente
esoergonica.**

**Una reazione in cui si ha
una diminuzione di
entropia non è
necessariamente
endoergonica**



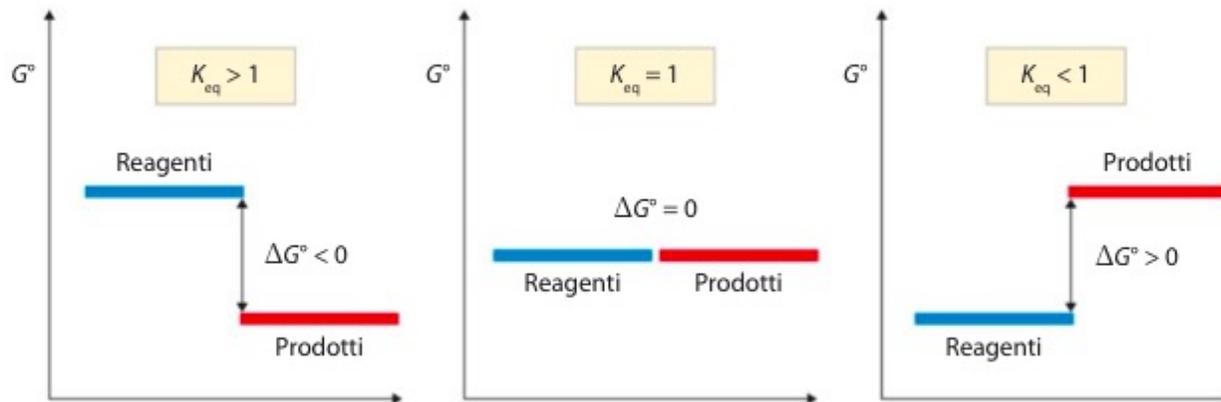
Energia libera di Gibbs

$$\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T \Delta S^{\circ}_f$$

Dai valori di ΔH°_f e ΔS°_f posso calcolare i valori di ΔG°_f di un composto e quindi calcolare il ΔG° della reazione

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reazione}} = \sum (\Delta G^{\circ}_{\text{prodotti}}) - \sum (\Delta G^{\circ}_{\text{reagenti}})$$

Il ΔG° di una reazione è correlato con la COSTANTE DI EQUILIBRIO

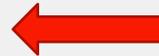


$$\Delta G^{\circ}_r = -RT \ln K$$

Veterinaria 2018

Un sistema viene definito chiuso quando:

A) può scambiare energia, ma non materia con l'ambiente esterno



B) può scambiare materia, ma non energia con l'ambiente esterno

C) non può scambiare né materia né energia con l'ambiente esterno

D) al suo interno non avvengono reazioni chimiche

E) contiene sostanze in un'unica fase

Veterinaria 2007

Un valore negativo della variazione di energia libera indica che la reazione è:

A) esotermica

B) spontanea



C) catalizzata

B) endotermica

E) molto veloce

Indica il motivo per cui ogni trasformazione chimica è accompagnata da effetti energetici:

- A) gli atomi dei reagenti si trasformano in atomi diversi che formano tra loro legami più stabili nei prodotti
- B) i legami chimici presenti nei reagenti sono diversi da quelli presenti nei prodotti e quindi cambia l'energia chimica
- C) alcune sostanze reagenti cambiano il proprio stato di aggregazione e quindi devono assorbire o cedere calore
- D) i prodotti sono sempre sostanze con maggiore stabilità, quindi il sistema finale ha sempre maggiore Energia
- E) i nuclei degli atomi dei reagenti si trasformano in nuclei più piccoli e quindi diminuisce l'energia interna del sistema



In una reazione di equilibrio per la quale la reazione da sinistra a destra sviluppa calore, la reazione da destra a sinistra è:

A) una ossidazione

B) isoterma

C) esoergonica

D) trascurabile

E) endotermica



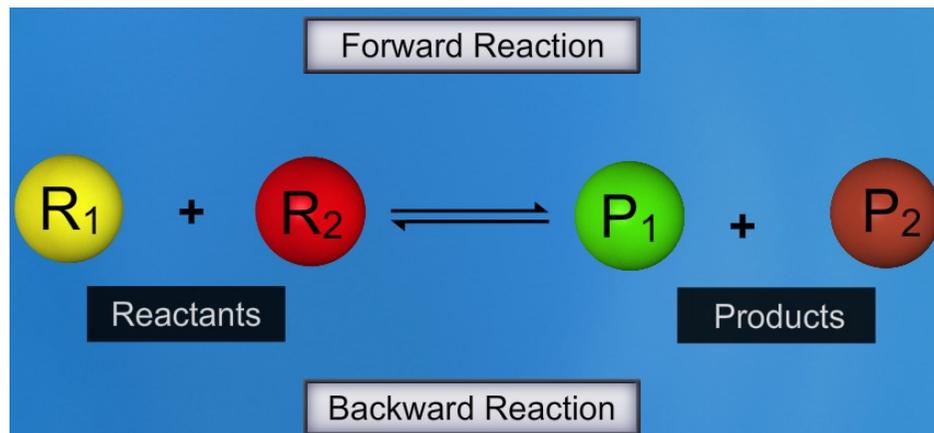
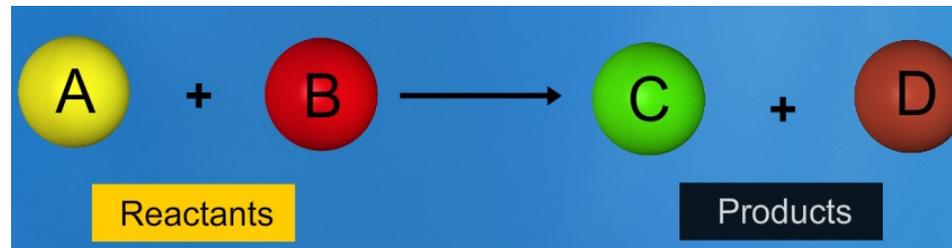
Reazioni chimiche

Una reazione chimica consiste nella trasformazione di sostanze inizialmente presenti (**reagenti**) in sostanze diverse (**prodotti**).



Equilibrio chimico

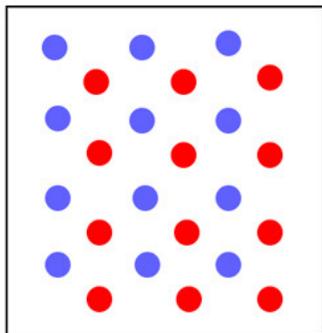
Una reazione chimica tra i reagenti A e B avviene in modo completo quando al termine della reazione non vi è più traccia dei reagenti A e B poiché si sono trasformati completamente nei prodotti C e D (**reazione irreversibile**).



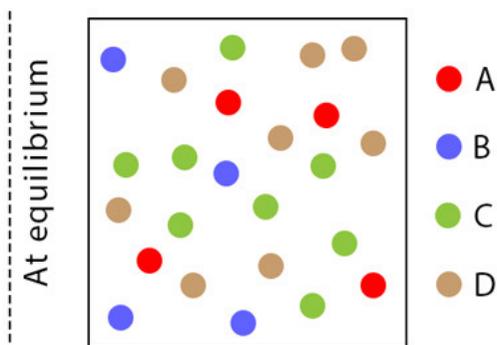
Alcune reazioni chimiche non comportano la completa trasformazione dei reagenti in prodotti ma, man mano che i prodotti si formano, questi reagiscono tra loro per formare nuovamente i reagenti.

La doppia freccia indica una reazione reversibile in quanto avviene contemporaneamente nelle due direzioni, nel senso che anche i prodotti C e D possono reagire tra loro per ridare i reagenti A e B.

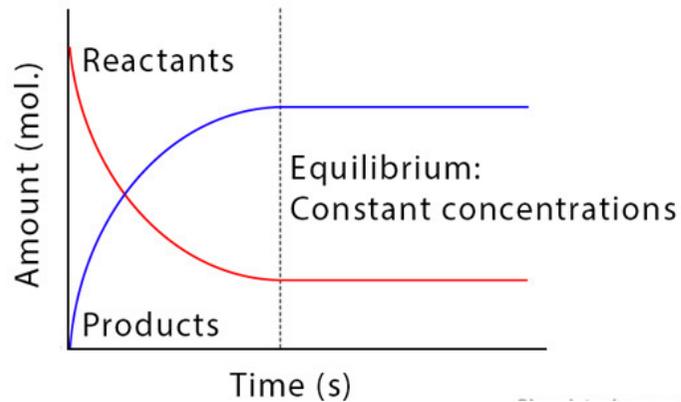
Equilibrio chimico



Initial concentration
of the reactants

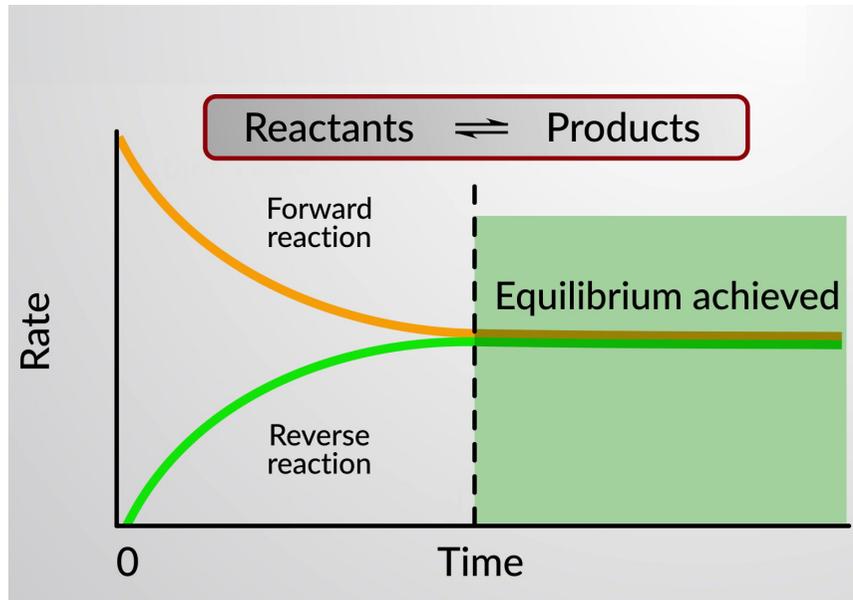


Concentrations of reactants
and products at equilibrium



Una reazione reversibile raggiunge l'**equilibrio** quando la velocità di formazione dei prodotti è uguale alla loro velocità di dissociazione nei reagenti pertanto la concentrazione delle specie presenti in soluzione rimane costante nel tempo.

Equilibrio chimico



K_{eq} = COSTANTE DI EQUILIBRIO



$$V_d = k_d[A]^a[B]^b$$

$$V_i = k_i[C]^c[D]^d$$

All'equilibrio $V_d = V_i$

$$k_d[A][B] = k_i[C][D]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \mathbf{K}_{eq}$$

Il valore della K_{eq} non dice nulla sulla velocità della reazione ma solo sulla concentrazione di reagenti e prodotti all'equilibrio:

Valore elevato della costante di equilibrio \rightarrow la reazione è andata a termine

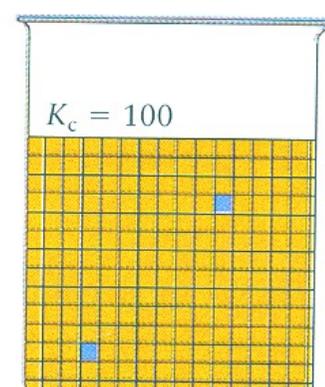
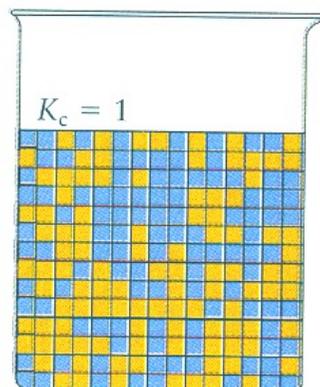
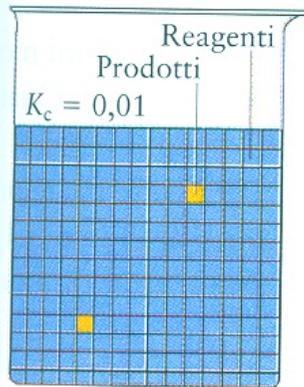
Valore della costante di equilibrio molto basso \rightarrow la reazione procede al contrario

Equilibrio chimico

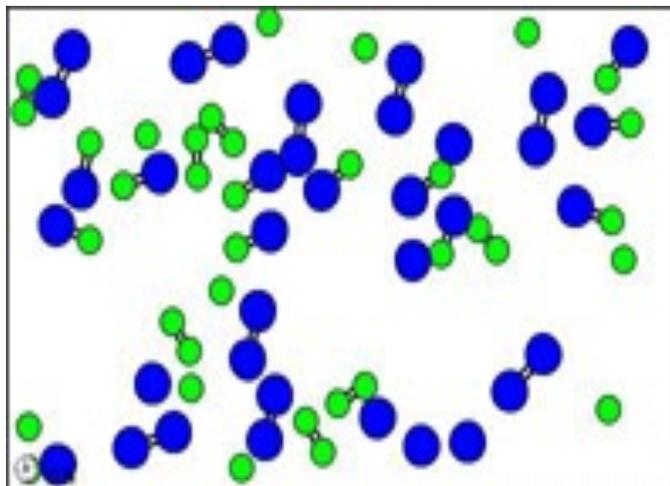
Una volta raggiunto l'equilibrio chimico esiste un rapporto costante tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna delle quali elevate al proprio coefficiente stechiometrico.

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

Se $K_{eq} > 1$ l'equilibrio è spostato a favore dei prodotti
Se $K_{eq} < 1$ l'equilibrio è spostato a favore dei reagenti



Equilibrio chimico

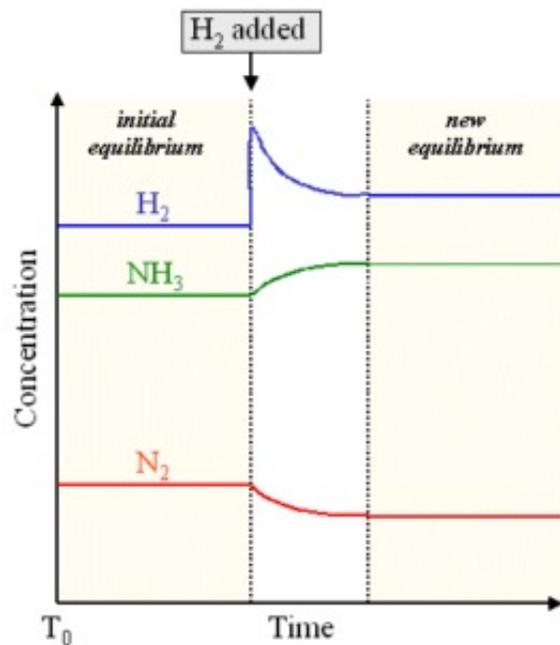
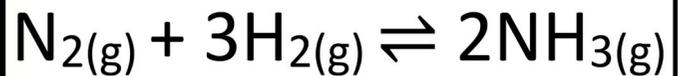


Gli equilibri chimici sono DINAMICI

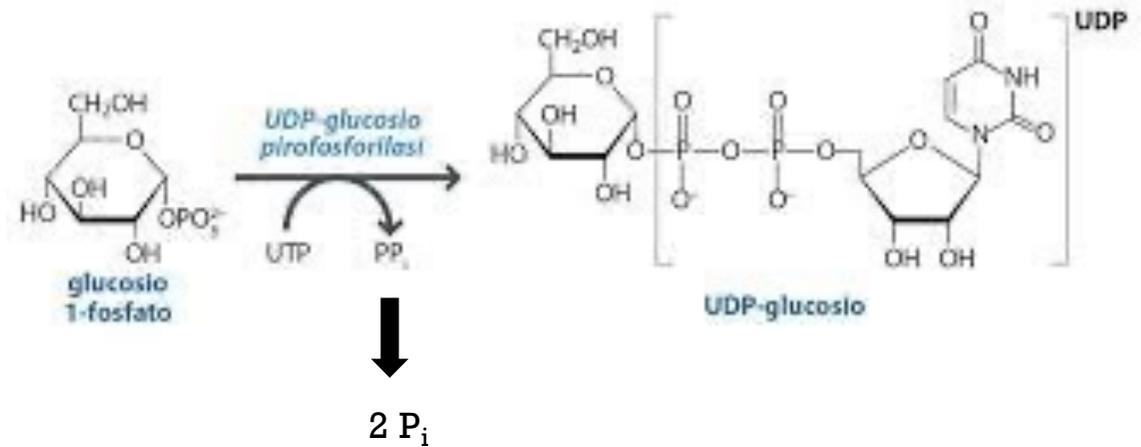
In condizioni di equilibrio non si osserva alcun cambiamento, ma solo perché il numero di molecole di reagenti che si convertono in prodotti nell'unità di tempo è pari al numero di molecole di prodotti che si riconvertono in reagenti

Principio di Le Chatelier

Un sistema all'equilibrio che venga perturbato mediante un cambiamento della temperatura, della pressione o della concentrazione di uno dei suoi componenti tenderà a modificare la posizione del proprio equilibrio in modo da contrastare la perturbazione



Un esempio dalla biochimica :
SINTESI DI GLICOGENO



L'idrolisi del pirofosfato prodotto sposta l'equilibrio della reazione verso destra

Reazioni chimiche

Una reazione chimica consiste nella trasformazione di sostanze inizialmente presenti (**reagenti**) in sostanze diverse (**prodotti**).



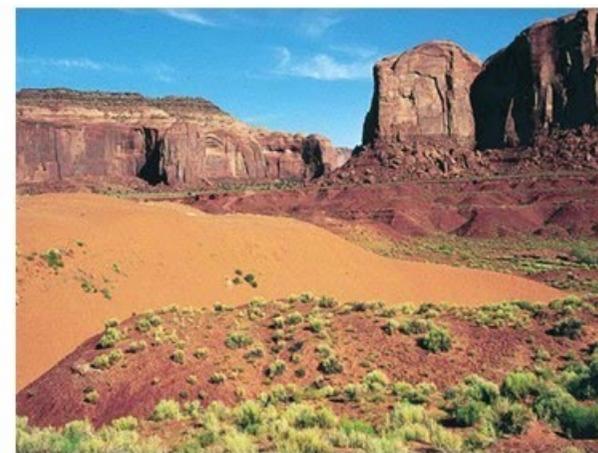
Velocità di reazione



POCHI SECONDI O MINUTI



POCHI MESI O ANNI



SECOLI O MILLENNI

E possibile rallentare o accelerare le reazioni chimiche intervenendo sulle condizioni fisiche e chimiche del sistema e dell'ambiente in cui avvengono.

LA CINETICA CHIMICA studia la velocità con cui avviene una reazione chimica ed i fattori in grado di influenzarla.

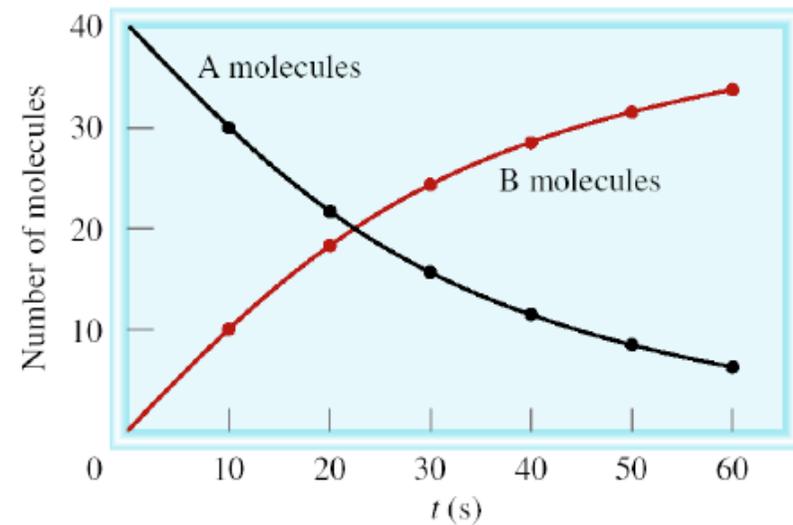
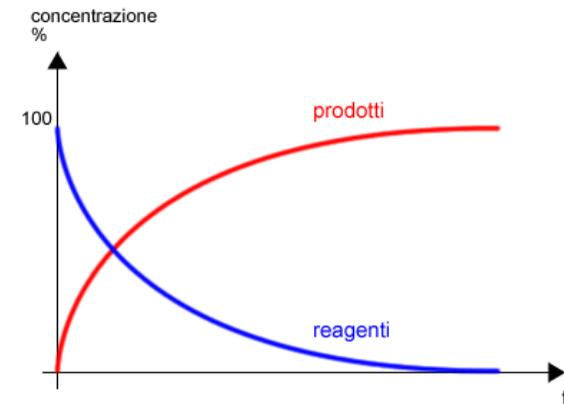
Come si esprime la velocità di una reazione?

La velocità di una reazione esprime la variazione della concentrazione dei reagenti e dei prodotti nel tempo

La velocità di una reazione si misura determinando in numero di molecole di reagenti che si trasformano in prodotti nell'unità di tempo

Esempio $A \rightarrow B$

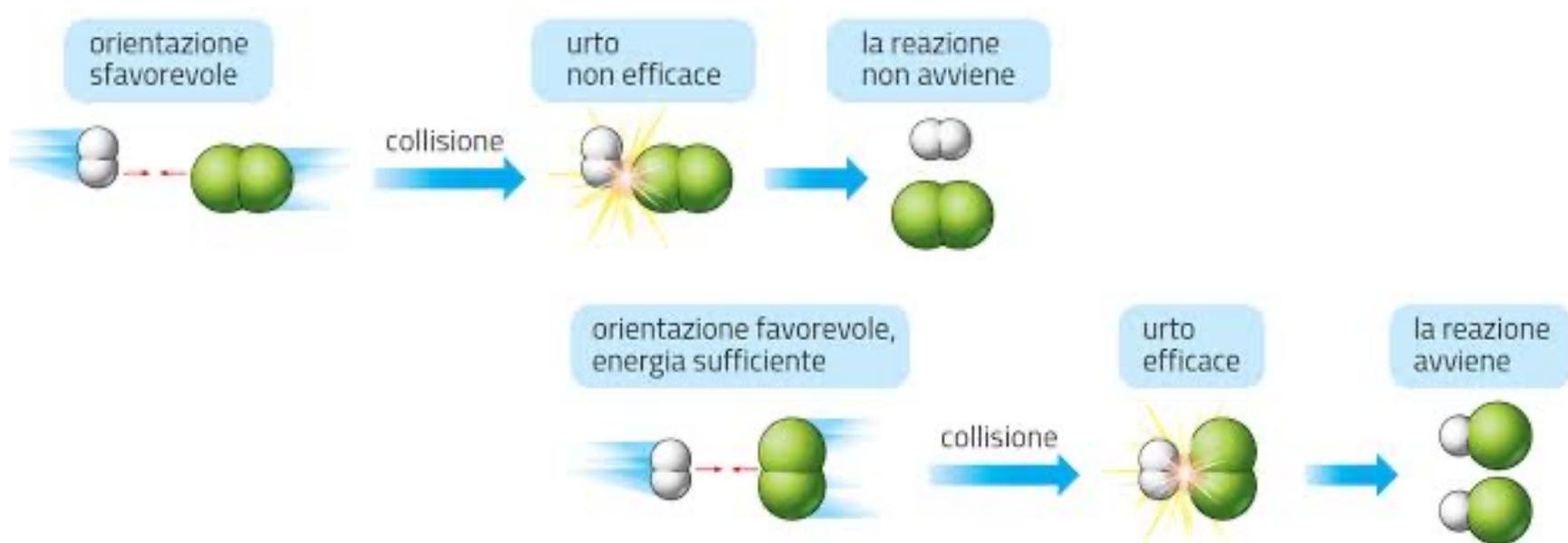
$$V = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{o} \quad \frac{d[B]}{dt}$$



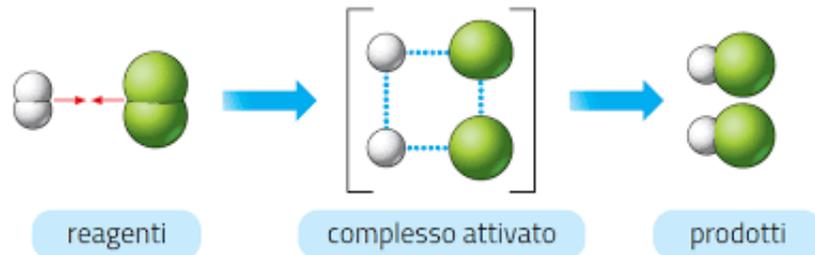
La teoria degli urti

TEORIA DEGLI URTI: affinché avvenga una reazione le specie coinvolte devono collidere generando **URTI UTILI**. Perché un urto sia efficace è necessario che le specie reagenti possiedano:

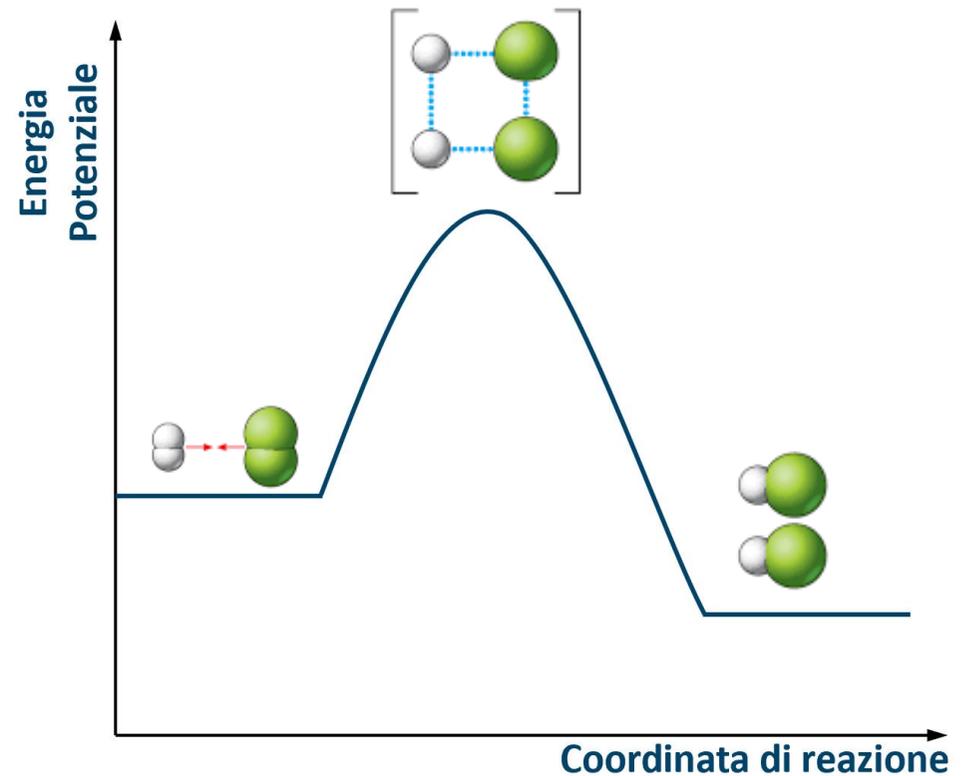
- a) **Energia sufficiente**
- b) **Orientamento favorevole**



Il complesso attivato



Complesso attivato o stato di transizione: instabile (alta energia), si forma se avvengono urti UTILI



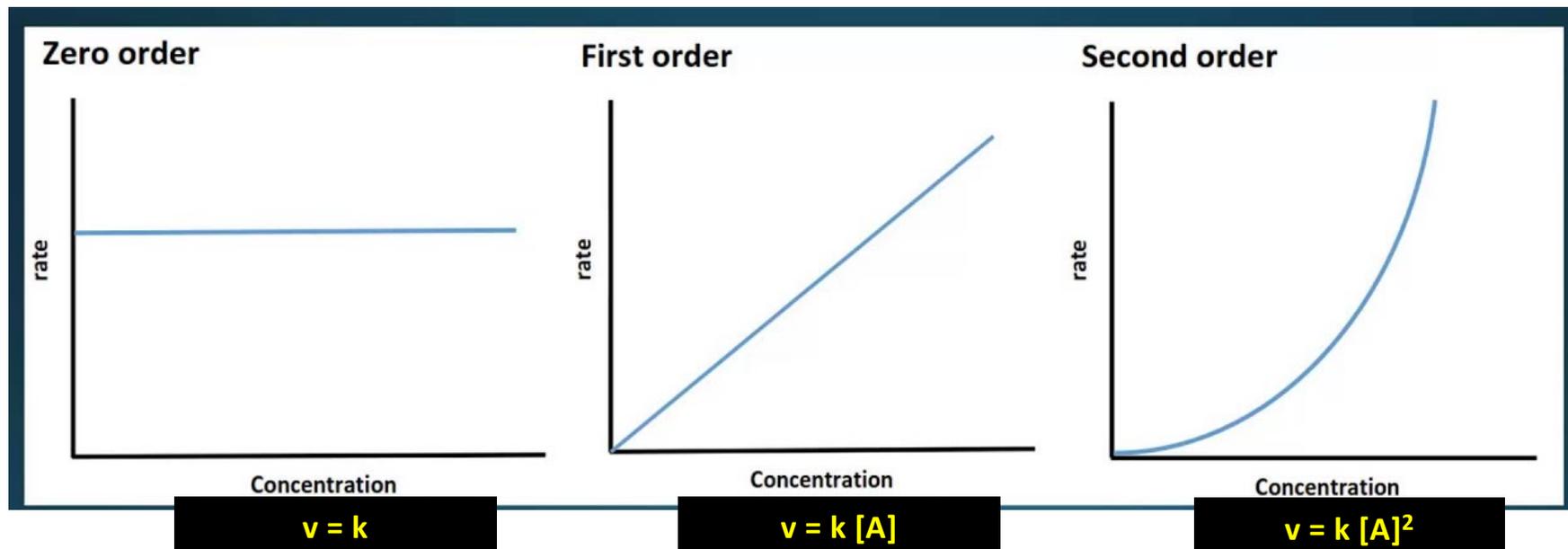
Parametri che influenzano la velocità di una reazione chimica

CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI

> concentrazione → > numero di urti → > numero di urti utili → > velocità di reazione

Nella maggior parte dei casi la **velocità di una reazione** è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti secondo l'equazione:

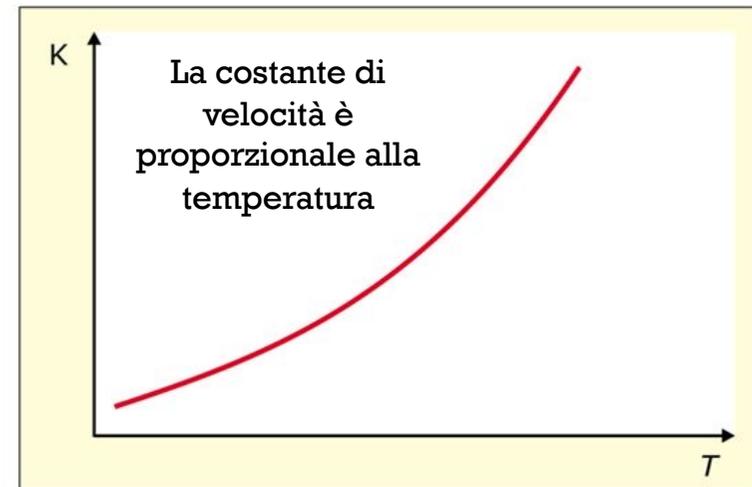
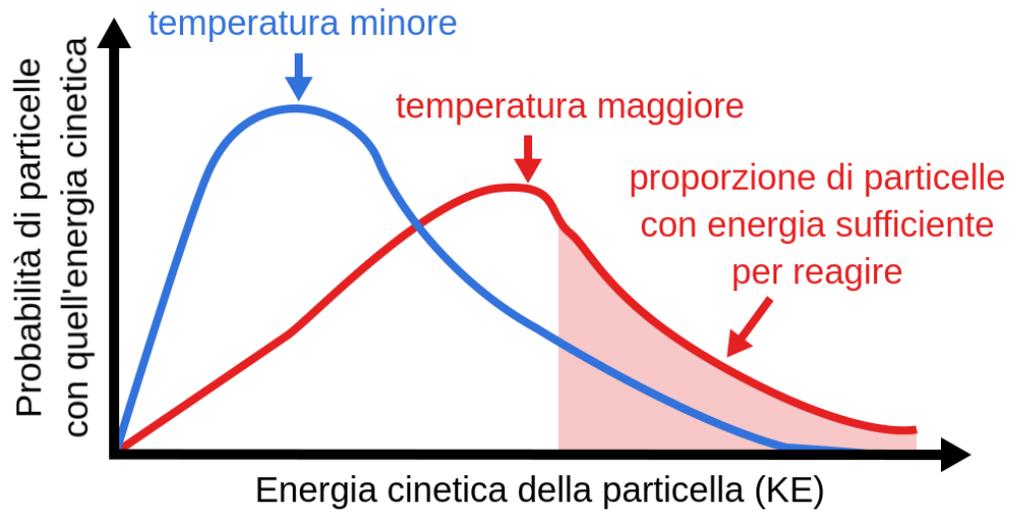
$$v = k [A]^m \text{ dove } m \text{ è detto } \mathbf{ordine \ di \ reazione}$$



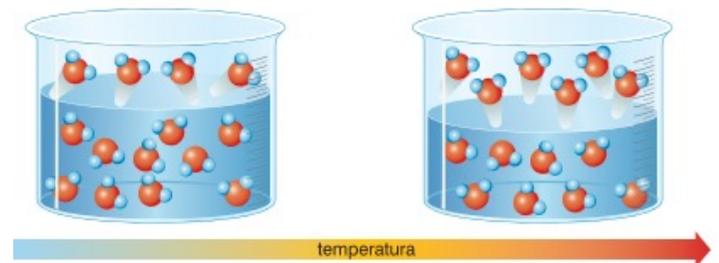
Parametri che influenzano la velocità di una reazione chimica

TEMPERATURA

> **T** → > **energia cinetica** → > numero di urti → > numero di urti utili → > velocità di reazione



Esempi dal quotidiano: la conservazione dei cibi in frigorifero e l'evaporazione dell'acqua



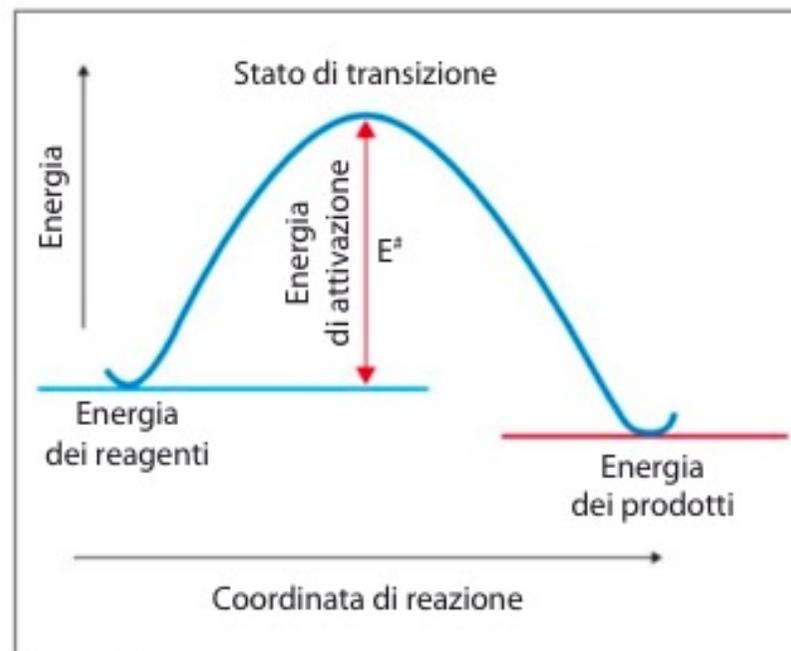
Parametri che influenzano la velocità di una reazione chimica

ENERGIA DI ATTIVAZIONE

I diagrammi di reazione permettono di visualizzare le variazioni di energia che avvengono durante una reazione. L'ascissa è detta **coordinata di reazione**, ed indica una qualsiasi grandezza che varia nel corso della reazione

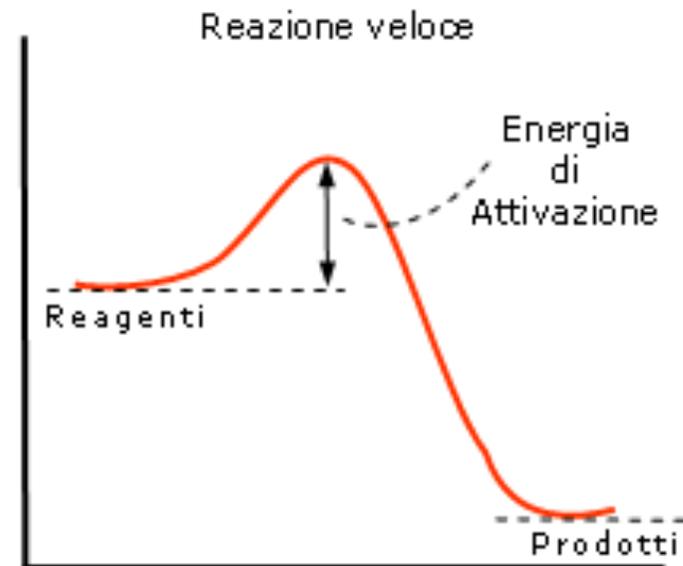
L'energia che le molecole devono avere per raggiungere lo stato di transizione è detta ENERGIA DI ATTIVAZIONE (E_a)

L'energia di attivazione è detta anche barriera di attivazione perché è una barriera energetica da superare perché si rompano i legami presenti nei reagenti e si formi il complesso attivato



Parametri che influenzano la velocità di una reazione chimica

La velocità di reazione aumenta al diminuire dell'energia di attivazione



La legge di Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

La costante di velocità di una reazione è direttamente proporzionale alla temperatura e inversamente proporzionale all'energia di attivazione

k = costante di velocità

A = fattore di frequenza, indica la frazione di molecole che ad una certa temperatura è in grado di reagire

E_a = energia di attivazione

T = temperatura

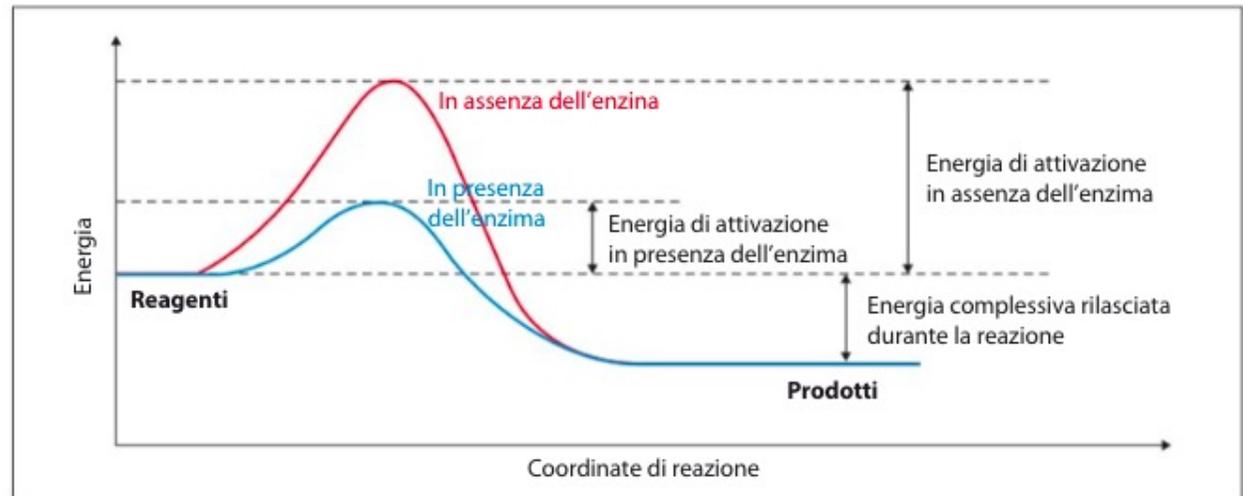
I catalizzatori



• **sostanze che accelerano la velocità di una reazione senza prenderne parte (alla fine si ritrovano inalterati)**

• **sostanze che non influiscono sull'equilibrio della reazione che accelerano**

• **Si dividono in chimici (ossidi dei metalli di transizione nei convertitori catalitici delle auto) e biologici (enzimi)**

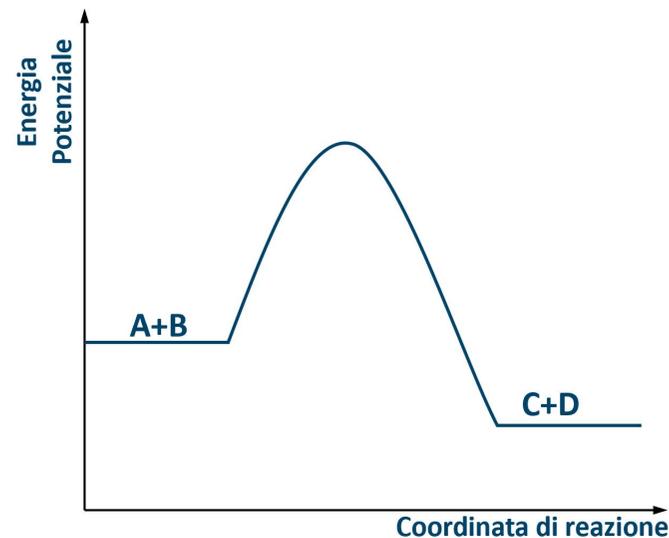


• **i catalizzatori chimici si differenziano da quelli biologici soprattutto per l'assenza di specificità**

Il diagramma in figura rappresenta la variazione di energia potenziale di una generica reazione $A + B \rightleftharpoons C + D$.

In base ad esso indicare l'affermazione corretta:

- A) Lo stato di transizione coincide con la stabilizzazione del complesso attivato
- B) L'energia di attivazione è uguale per la reazione diretta e per la reazione inversa
- C) Il diagramma rappresenta una reazione il cui meccanismo prevede un unico stadio in entrambi i sensi ←
- D) La reazione diretta è catalizzata, mentre la reazione inversa non lo è
- E) L'energia potenziale dei reagenti e dei prodotti è la stessa



Quale combinazione di fattori causa sicuramente un aumento della velocità di una reazione?

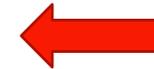
A) Aumento della temperatura e diminuzione della concentrazione dei reagenti

B) Aumento della temperatura e aumento della concentrazione dei reagenti

C) Aggiunta di un catalizzatore e diminuzione della temperatura

D) Diminuzione della pressione e riduzione della superficie di contatto

E) Aumento della concentrazione del catalizzatore e diminuzione della concentrazione dei reagenti



Att.ne...non
sempre
l'aumento della
concentrazione
dei reagenti
causa un
aumento della
velocità di
reazione

Quale affermazione riguardante la costante di equilibrio è FALSA?

- A) Se ha un valore elevato l'equilibrio è spostato verso i prodotti (verso destra nell'equazione chimica)
- B) Il suo valore non varia al variare della concentrazione iniziale di reagenti e prodotti
- C) Il suo valore varia al variare della temperatura
- D) È sempre priva di unità di misura
- E) Il suo valore non cambia con l'aggiunta di catalizzatori

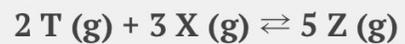
$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

L'unità di misura viene spesso omessa, ma dipende dai coefficienti di reazione



odontoiatria 2004

La seguente reazione è esotermica:



Quale delle seguenti affermazioni è corretta?

A) Un catalizzatore aumenta la quantità di prodotto Z

B) All'equilibrio, T e X producono Z alla stessa velocità con cui Z produce T e X

C) Un aumento di pressione causa un aumento della quantità di prodotto Z

D) L'aggiunta di Z sposta la posizione dell'equilibrio verso destra

E) Un aumento di temperatura causa un aumento della quantità di prodotto Z

