

## L'atomo

L'atomo, è l'unità fondamentale della materia. Esso è a sua volta composto da particelle elementari piccolissime: i protoni, i neutroni e gli elettroni. I protoni e i neutroni formano insieme quello che possiamo definire il cuore dell'atomo: il nucleo. Queste due particelle hanno più o meno la stessa massa, cioè sono formate da una quantità di materia quasi uguale. Il protone, però, è diverso dal neutrone perché ha una proprietà, chiamata carica elettrica positiva, che il neutrone non possiede. Intorno al nucleo si muovono rapidissimamente altre particelle: gli elettroni. Essi hanno una massa così piccola che ne servono 1836 per uguagliare la massa di un protone. Anche gli elettroni hanno una carica elettrica, ma essa è diversa da quella del protone: è una carica elettrica negativa.

In un atomo in condizioni normali, il numero degli elettroni è sempre uguale a quello dei protoni: a un certo numero di cariche positive corrisponde un ugual numero di cariche negative. L'atomo, dunque, risulta neutro. Pur essendo tutti formati dalle stesse particelle, gli atomi non sono tutti uguali tra loro: alcuni sono più piccoli, altri più grandi. La grandezza di un atomo dipende dal numero di protoni del suo nucleo: l'atomo più piccolo ha il nucleo composto da un solo protone; il più grande in natura possiede ben 92 protoni. Questi atomi hanno un diverso numero atomico ( $Z$ ), termine che indica quanti protoni sono presenti nel nucleo: il primo ha numero atomico 1 perché ha un solo protone e l'ultimo ha numero atomico 92 perché ha 92 protoni. Il numero di massa ( $A$ ) è la somma del numero di protoni e del numero di neutroni dell'atomo (il numero di e- è trascurabile).

$$Z = n^{\circ} \text{ protoni} \quad A = Z + n^{\circ} \text{ neutroni} \quad \rightarrow \quad n^{\circ} \text{ neutroni} = A - Z$$

## Isotopi

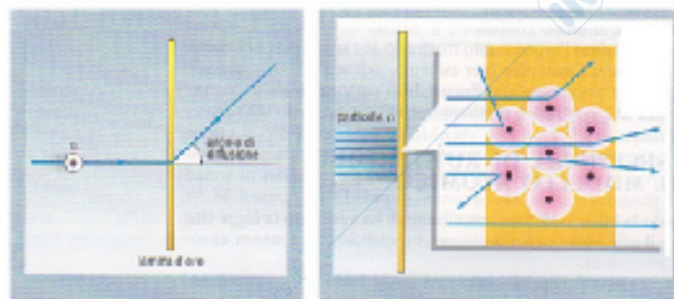
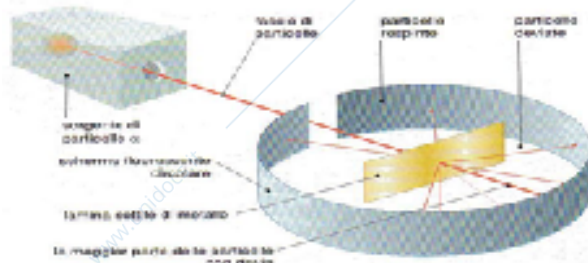
Gli isotopi sono atomi dello stesso elemento aventi masse diverse in quanto contengono un numero diverso di neutroni. In altre parole, gli isotopi hanno numeri di massa differenti. Alcuni isotopi (isotopi radioattivi) sono instabili e decadono emettendo particelle ed energia sotto forma di radiazioni. L'esistenza degli isotopi spiega perché le masse atomiche riportate per i vari elementi nella tavola periodica (espresse in u.m.a.) non sono numeri interi. La media pesata delle masse di tutti gli isotopi rappresentano la massa atomica (non si confonda la massa atomica con il numero di massa che invece rappresenta la somma dei protoni e dei neutroni in un singolo isotopo).

Il numero atomico permette di distinguere un atomo da un altro: questo consente anche di dare un nome a ciascuno di essi. Ogni elemento chimico, per brevità, è indicato con un simbolo, che deriva dal nome dell'atomo. Ogni simbolo è formato dalla prima o dalle prime due lettere del nome dell'atomo, per non creare confusione tra atomi i cui nomi hanno la stessa iniziale.

## Modello Atomico di Rutherford

Nei primi anni del XX secolo, grazie alle scoperte dell'elettrone e del protone, avvenute alla fine del XIX secolo, Rutherford ed un gruppo di scienziati che lavoravano con lui, formularono la teoria atomica nota come "Teoria atomica di Rutherford". Questi scienziati, bombardando una sottile lamina d'oro con delle particelle  $\alpha$ , avevano osservato che la maggior parte delle particelle riuscivano a passare indisturbate e soltanto una su ottomila rimbalzava in direzione opposta. Grazie a questo esperimento dedussero che l'atomo è per la maggior parte costituito da spazio vuoto. Il modello atomico di Rutherford considera l'atomo formato da un nucleo centrale, nel quale risiede la quasi totalità della massa e dagli elettroni che ruotano intorno al nucleo descrivendo delle orbite, per la sua somiglianza con il sistema solare viene detto "Modello atomico planetario". Questo modello atomico non era, tuttavia, in grado di dare una valida spiegazione agli esperimenti che avevano messo in evidenza la capacità degli elettroni di assorbire e di emettere energia. Secondo le leggi della fisica classica, infatti, l'elettrone cedendo energia doveva percorrere una traiettoria a spirale e cadere in pochi istanti sul nucleo. Bohr partendo dal principio che non era corretto applicare all'atomo le leggi valide per corpi, che se paragonati ad esso sono di dimensioni enormi, perfezionò la teoria di Rutherford.

Nel 1911 Lord Rutherford ipotizzò che l'atomo (mondo microscopico) potesse avere una struttura simile al sistema solare (mondo macroscopico). Egli verificò la sua ipotesi con questo famoso esperimento. I grandi angoli di deflessione delle particelle  $\alpha$  si potevano spiegare solo ideando un nuovo modello atomico. Rutherford assunse che gli atomi fossero dotati di un nucleo centrale in cui risiede quasi tutta la sua materia. Nonostante avesse introdotto il concetto rivoluzionario e corretto di nucleo, il modello di Rutherford risultò insoddisfacente sotto diversi punti di vista. Non giustificava per esempio la stabilità degli atomi. Infatti dalla fisica classica (elettromagnetismo) una carica elettrica che si muove di moto circolare tende ad perdere



energia e attirato dalla carica elettrica positiva, a cadere sul nucleo emettendo radiazioni continue (di tutte le lunghezze d'onda). L'atomo invece nella realtà è stabile ed emette solo determinate lunghezze d'onda; l'elettrone, muovendosi di moto non rettilineo ed uniforme, avrebbe dovuto irradiare energia e, seguendo un percorso a spirale, cadere sul nucleo. L'atomo quindi, in teoria, non solo avrebbe dovuto essere instabile, ma anche emettere radiazioni di tutte le lunghezze d'onda (quindi formare uno spettro continuo), corrispondenti alle infinite posizioni occupate dall'elettrone nella sua traiettoria a spirale verso il nucleo. L'atomo invece, nella realtà, è stabile ed emette solo alcune radiazioni di determinate lunghezze d'onda, come si può osservare dallo spettro di emissione a righe. Il modello di Rutherford era quindi in contrasto sia con le leggi della fisica note a quel tempo (quelle che in seguito verranno chiamate "classiche"), sia con i dati sperimentali.

### Modello di Bohr

Nel 1913 il fisico danese Niels Bohr si prefisse l'obiettivo di modificare il modello atomico di Rutherford per eliminarne l'aspetto contraddittorio. Egli inizialmente accettò per buona l'idea del nucleo centrale con gli elettroni esterni, proposto da Rutherford, anche perché quel modello era il risultato di un fatto sperimentale inconfutabile. Poi però vi apportò delle modifiche sostanziali avvalendosi della teoria dei quanti di Planck. Bohr affrontò il problema nella sua forma più elementare: la costruzione del modello dell'atomo dell'idrogeno. Scelse l'idrogeno sia perché si trattava dell'atomo più semplice di tutti (un nucleo centrale con carica positiva con un unico elettrone che gli gira intorno), sia perché lo spettro di quell'elemento si presentava anch'esso in forma molto semplice, con pochissime righe ben distanziate fra loro. Studiando l'atomo di idrogeno, concepì un modello capace di conciliare il concetto di nucleo con stabilità degli atomi. Secondo il modello di Bohr, non tutte le orbite circolari sono permesse. Gli elettroni possono muoversi solo su quelle che hanno una distanza dal nucleo ben definita. Questo meccanismo proposto da Bohr era in grado di spiegare le caratteristiche principali delle righe spettrali dell'atomo di idrogeno e questo fatto contribuì al successo del modello.

### L'elettrone è simile ad un fotone

La luce è costituita da un insieme di particelle chiamate fotoni che trasportano energia e sono responsabili dell'emissione degli elettroni dalle superfici metalliche colpite.

$$E = h\nu$$

Se proiettiamo su uno schermo un fascio di luce solare diffratta da un prisma, vediamo che i raggi diffratti evidenziano tutti i colori dell'iride, si può dire allora che la luce solare dà uno spettro continuo. Tale fenomeno è osservabile in tutti i solidi portati ad incandescenza, mentre per i gas rarefatti ad alta temperatura si osservano spettri a righe discontinui. Ogni elemento chimico emette uno spettro a righe diverso.

### Lo spettro elettromagnetico

Per spiegare il comportamento degli elettroni e le radiazioni emesse dagli atomi Bohr si servì della meccanica quantistica. Secondo questa teoria l'energia può essere emessa o assorbita secondo quantità discrete chiamati quanti. Per meglio capire questi concetti è necessario un cenno sulle proprietà delle onde elettromagnetiche. L'energia radiante è costituita da forze elettriche e magnetiche che si propagano nello spazio con moto ondulatorio, cioè come le onde. Tutte le onde elettromagnetiche si propagano alla velocità della luce  $c = 3.10^{10}$  cm/sec.

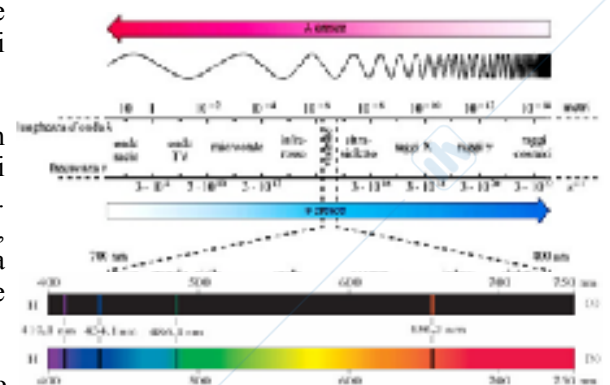
La distanza tra due picchi di un'onda si chiama lunghezza d'onda e si indica con  $\lambda$ . Il numero di onde che passano in un secondo si chiama frequenza e si indica con  $\nu$  (ni). Vale la relazione:

$$\lambda\nu = c$$

Quindi se la frequenza è grande, la lunghezza d'onda è piccola e viceversa. L'energia è direttamente proporzionale alla frequenza della radiazione, cioè:

$$E = h\nu$$

Dove  $h$  è una costante di proporzionalità, detta costante di Planck. Radiazioni che hanno elevata frequenza hanno, quindi, anche elevata energia. Per atomi con più elettroni che si influenzano reciprocamente, il modello atomico di Bohr non risultò valido. Nel 1915 Sommerfeld ampliò il modello atomico di Bohr aggiungendo alle orbite circolari altre orbite quantizzate ellittiche nelle quali il nucleo occupa uno dei due fuochi. Le orbite ellittiche di Sommerfeld resero necessaria l'introduzione di un altro numero quantico: il numero quantico secondario  $l$  che determina la forma dell'orbita descritta dall'elettrone. Studi successivi portarono all'introduzione del numero quantico magnetico  $m$  e del numero quantico di spin  $s$ . Nel 1932 fu scoperto il neutrone per cui si pervenne presto ad un modello dell'atomo completo, in cui al centro vi è il nucleo composto di protoni positivi e neutroni ed attorno vi ruotano gli elettroni. Ma anche l'idea di come gli elettroni ruotano attorno al nucleo venne profondamente modificata alla luce delle scoperte della meccanica quantistica. Fu abbandonato il concetto di orbita e fu introdotto il concetto di orbitale. Per un elettrone, con massa molto piccola, l'alto valore di velocità gioca un ruolo molto importante per spiegarne il comportamento. Date, quindi, le velocità prossime a quelle della luce, degli elettroni non è possibile determinarne con esattezza, contemporaneamente posizione e velocità



(principio di indeterminazione di Heisenberg), è possibile invece determinare la probabilità di trovare l'elettrone in una certa regione dello spazio (orbitale).

### I numeri quantici

Tutte le caratteristiche degli orbitali sono definite da quattro numeri quantici:

- Numero quantico principale (n) -> specifica il livello energetico di un elettrone nell'atomo;
- Numero quantico secondario (l) o angolare o azimutale -> indica la forma dell'orbitale in cui si trova un elettrone (s, p, d, f);
- Numero quantico magnetico (m) -> specifica l'orientamento dell'orbitale;
- Numero quantico magnetico di spin ( $m_s$ ) -> indica il verso di rotazione dell'elettrone in un orbitale.

### Configurazione elettronica

Ogni atomo e, quindi, ogni elemento è caratterizzato da una specifica disposizione degli elettroni nei suoi livelli e sottolivelli energetici (orbitali). Tale distribuzione prende il nome di configurazione elettronica dell'atomo. Il procedimento ideale di riempimento degli orbitali avviene seguendo tre principi o criteri operativi:

- "Aufbau prinzip" (il "principio della costruzione a strati" o "principio di minima energia") -> ogni elettrone occupa l'orbitale disponibile a energia più bassa;
- Principio di esclusione di Pauli: non è possibile che più di due elettroni occupino il medesimo orbitale, in tal caso, i loro spin devono essere antiparalleli. Per tale principio nessun atomo può contenere due elettroni che abbiano tutti e quattro i numeri quantici uguali;
- Regola di Hund -> quando vi sono uno o più orbitali disponibili appartenenti allo stesso sottolivello (cioè che hanno la stessa l, ma m differente), gli elettroni si dispongono in modo da occuparli, per quanto possibile, singolarmente.

$$n \rightarrow 1 - 7$$

$$l \rightarrow 0 - n-1$$

$$m \rightarrow -l - +l$$

$$m_s \rightarrow -1/2 - +1/2$$

- Orbitale s -> ha una forma sferica; la nuvola elettronica diviene meno densa man mano che la distanza dal nucleo aumenta; maggiore è l'energia dell'orbitale s, maggiore è il diametro della sfera.

- Orbitale p -> sono presenti tre orbitali p per ogni livello energetico, orientati lungo 3 assi perpendicolari; la forma è data da due lobi posti ai lati opposti del nucleo; i due lobi sono separati da un piano, detto nodale; gli elettroni non si trovano mai sul piano nodale;

- Orbitale d -> la forma è più complicata degli orbitali s e p; sono presenti cinque orbitali d per ogni livello energetico; quattro di essi hanno 4 lobi, il quinto è differente; gli elettroni non si trovano mai sui 2 piani nodali;

- Orbitale f -> la forma è più complicata degli orbitali s, p e d; sono presenti sette orbitali f per ogni livello energetico; quattro di essi hanno 8 lobi, gli altri tre hanno 2 lobi e 1 anello; gli elettroni non si trovano mai sui 3 piani nodali.

L'ordine di riempimento degli orbitali, che si può ricavare ricorrendo alla regola della diagonale, è il seguente:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p.

A volte può essere utile scrivere la struttura elettronica rappresentando gli orbitali con dei quadratini e gli elettroni con delle frecce orientate in modo da tenere conto dello spin. La configurazione elettronica di un elemento permette di ricavare le caratteristiche chimiche degli elementi. Da qui, nella tavola periodica, i periodi indicano il livello energetico più alto di un atomo e i gruppi indicano la configurazione elettronica esterna di un atomo.

### Quando gli atomi si uniscono: la molecola

Gli atomi hanno la capacità di unirsi tra loro formando le molecole considerata la più piccola particella di una sostanza che ne conserva tutte le proprietà. Un esempio di molecola è la molecola dell'acqua. Se potessimo spezzare questa

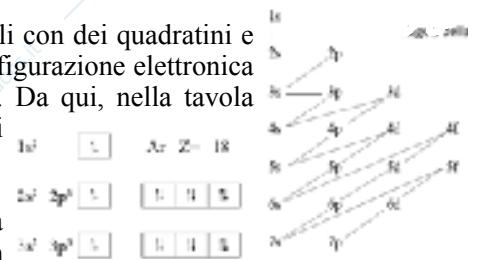
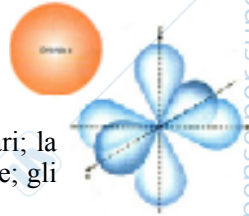
particella, i suoi frammenti non sarebbero più acqua, ma altre sostanze. La molecola dell'acqua è infatti costituita da tre atomi: due atomi di idrogeno (H) e uno di ossigeno (O) legati tra loro. Così accade per tutte le sostanze. La molecola dell'ammoniaca, cioè la più piccola quantità di materia che ha le caratteristiche di questa sostanza, per esempio, è formata da un atomo di azoto (N) e tre di idrogeno (H) tra loro uniti; la molecola dell'ossigeno, il gas che respiriamo, è formata da due atomi di ossigeno (O) legati tra loro.

### Le formule chimiche

Per indicare le molecole si usano segni convenzionali: si scrivono i simboli degli atomi che le costituiscono e in basso a destra di ogni simbolo si indica un numero, che corrisponde al numero di atomi di quell'elemento presenti nella molecola stessa. Osservando gli atomi che compongono una molecola possiamo distinguere tutte le sostanze in due grandi gruppi:

- Elementi -> sostanze la cui molecola è costituita da atomi tutti uguali tra loro. L'ossigeno che respiriamo, per esempio, è un elemento, perché la sua molecola è formata da due atomi di ossigeno. Anche il rame è un elemento, perché è costituito da molecole formate ognuna da un atomo di rame;
- Composti -> sostanze la cui molecola è costituita da atomi tra loro diversi. Il sale da cucina (o cloruro di sodio), in cui sono presenti atomi di cloro e atomi di sodio, è appunto un composto, e così l'acqua e tante altre.

Lezione 2



## I legami chimici

### La regola dell'ottetto

Nel 1916, Gilbert N. Lewis mise a punto un modello semplice che unificava molte delle osservazioni sul legame chimico e le reazioni chimiche fatte sino ad allora. Secondo questo modello, la mancanza di reattività chimica dei gas nobili (Gruppo 8A) indica un alto grado di stabilità della loro configurazione elettronica: l'elio con un guscio di valenza riempito da due elettroni ( $1s^2$ ), il neon con un guscio di valenza completo con otto elettroni ( $2s^22p^6$ ), l'argon con un guscio di valenza con otto elettroni ( $3s^23p^6$ ), e così via.

La tendenza degli atomi a reagire in modo da avere un guscio esterno con otto elettroni di valenza è particolarmente diffusa tra gli elementi dei Gruppi 1A-7A e a questa tendenza viene dato il nome speciale di regola dell'ottetto. Un atomo con quasi otto elettroni di valenza tende a guadagnare gli elettroni necessari per avere otto elettroni nel suo guscio di valenza e una configurazione elettronica come quella del gas nobile più vicino ad esso per numero atomico. Guadagnando elettroni, l'atomo diventa uno ione carico negativamente chiamato anione. Un atomo con solo uno o due elettroni di valenza tende a perdere elettroni in modo da assumere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino per numero atomico. Perdendo elettroni, l'atomo diventa uno ione carico positivamente chiamato catione.

Regola dell'ottetto: quando gli elementi dei Gruppi 1A-7A partecipano a reazioni chimiche, essi tendono a guadagnare, perdere o condividere elettroni in numero sufficiente da raggiungere una configurazione elettronica con otto elettroni di valenza.

Ad esempio: un atomo di sodio perde un elettrone per formare uno ione sodio,  $\text{Na}^+$ .

Un atomo di cloro guadagna un elettrone per formare uno ione cloruro,  $\text{Cl}^-$ .



La regola dell'ottetto ci dà quindi un buon criterio per capire perché gli elementi dei Gruppi 1A-7A formano ioni, ma non è perfetta per due motivi:

- Gli ioni degli elementi dei periodi 1A e 2A con cariche superiori a +2 sono instabili. Il boro, per esempio, ha tre elettroni di valenza. Se perdesse questi tre elettroni, diventerebbe  $\text{B}^{3+}$  con un guscio esterno completo come quello dell'elio. Sembra, tuttavia, che questa carica sia troppo grande per uno ione di un elemento del secondo periodo e, di conseguenza, esso non si trova in composti ionici stabili. Con lo stesso ragionamento, il carbonio non perde i suoi quattro elettroni di valenza per diventare  $\text{C}^{4+}$ , né guadagna quattro elettroni di valenza per diventare  $\text{C}^{4-}$ . Entrambi questi cambiamenti genererebbero una carica troppo grande per un elemento del secondo periodo.

- La regola dell'ottetto non è applicabile agli elementi dei Gruppi 1B-7B (gli elementi di transizione), molti dei quali formano ioni con due o più cariche positive. Il rame, per esempio, può perdere un elettrone di valenza per formare  $\text{Cu}^+$ , oppure, in alternativa, può perdere due elettroni di valenza per formare  $\text{Cu}^{2+}$ .

È importante capire che ci sono differenze enormi tra le proprietà di un atomo e quelle dei suoi ioni. Gli atomi e i loro ioni sono specie chimiche completamente diverse e hanno proprietà fisiche e chimiche completamente differenti. Consideriamo, per esempio, il sodio e il cloro. Gli atomi di sodio formano un metallo morbido e reagiscono violentemente con l'acqua. Gli atomi di cloro sono molto instabili e anche più reattivi degli atomi di sodio. Sia il sodio sia il cloro sono tossici.  $\text{NaCl}$ , il sale da cucina, è costituito da ioni sodio e ioni cloruro. Questi due ioni sono piuttosto stabili e non reattivi. Né gli ioni sodio, né gli ioni cloruro reagiscono con l'acqua.

Poiché gli atomi e i loro ioni sono specie chimiche diverse, dobbiamo stare attenti a distinguere l'uno dall'altro. Si consideri il farmaco comunemente noto come "litio", che è usato per curare il disturbo bipolare (conosciuto anche come psicosi maniaco-depressiva). L'elemento litio, come il sodio, è un metallo morbido che reagisce violentemente con l'acqua. Il farmaco usato per il trattamento del disturbo bipolare non è composto da atomi di litio,  $\text{Li}$ , ma, piuttosto, da ioni litio,  $\text{Li}^+$ , di solito sotto forma di carbonato di litio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Un altro esempio deriva dalla fluorizzazione dell'acqua potabile, dei dentifrici e dei gel dentali. Il fluoro elementare,  $\text{F}_2$ , è un gas tossico ed estremamente corrosivo: non viene, quindi, usato fluoro per la fluorizzazione, ma ioni fluoruro,  $\text{F}^-$ , sotto forma di fluoruro di sodio,  $\text{NaF}$ , un composto atossico e non reattivo nelle concentrazioni utilizzate.

### Nomenclatura dei cationi monoatomici

Un catione monoatomico (che contiene un solo atomo) si forma quando un metallo perde uno o più elettroni di valenza. Elementi dei Gruppi 1A, 2A e 3A formano un unico tipo di catione. Per gli ioni di questi metalli, il nome del catione è il nome del metallo preceduto dalla parola "ione".

Nella nomenclatura tradizionale, i nomi dei cationi metallici che presentano due cariche diverse usano il suffisso -oso per indicare la carica più piccola e -ico per indicare la carica più grande. Questi suffissi vengono spesso aggiunti alla radice del nome latino dell'elemento.

### Nomenclatura degli anioni monoatomici

Un anione monoatomico prende il nome aggiungendo -uro alla radice del nome.

Gruppo 1A		Gruppo 2A		Gruppo 3A	
Ione	Nome	Ione	Nome	Ione	Nome
$\text{H}^+$	Ione idrogeno	$\text{Mg}^{2+}$	Ione magnesio	$\text{Al}^{3+}$	Ione alluminio
$\text{Li}^+$	Ione litio	$\text{Ca}^{2+}$	Ione calcio		
$\text{Na}^+$	Ione sodio	$\text{Sr}^{2+}$	Ione stronzio		
$\text{K}^+$	Ione potassio	$\text{Ba}^{2+}$	Ione bario		
Ione	<b>Demonstrazione alternativa</b>	Nome comune	Origine del simbolo dell'elemento o del nome comune dello ione		
$\text{Cu}^+$	Ione rame(I)	Ione rameoso	Cup- da cuprum, il nome latino del rame		
$\text{Cu}^{2+}$	Ione rame(II)	Ione rameico	Fer- da ferrum, il nome latino del ferro		
$\text{Fe}^{2+}$	Ione ferro(II)	Ione ferroso	Hg- da hydrargyrum, il nome latino del mercurio		
$\text{Fe}^{3+}$	Ione ferro(III)	Ione ferrico	Hg- da hydrargyrum, il nome latino del mercurio		
$\text{Hg}^{2+}$	Ione mercurio(II)	Ione mercurioso	Hg- da hydrargyrum, il nome latino del mercurio		
$\text{Hg}^{2+}$	Ione mercurio(II)	Ione mercurico	St- da stannum, il nome latino dello stagno		
$\text{Sn}^{2+}$	Ione stagno(II)	Ione stannoso			
$\text{Sn}^{4+}$	Ione stagno(IV)	Ione stannico			

### Nomenclatura degli anioni poliatomici

Uno ione poliatomico contiene più di un atomo. Alcuni esempi sono lo ione idrossido,  $\text{OH}^-$ , e lo ione fosfato,  $\text{PO}_3^{4-}$ . Il sistema preferito per la denominazione degli ioni poliatomici che si differenziano per il numero di atomi di idrogeno è di usare i prefissi di-, tri-, e così via, per mostrare la presenza di più di un idrogeno. Per esempio,  $\text{HPO}_2^{4-}$  è lo ione idrogeno fosfato e  $\text{H}_2\text{PO}_4^{4-}$  è lo ione diidrogeno fosfato. Poiché diversi anioni poliatomici che contengono idrogeno hanno nomi comuni che sono ancora ampiamente utilizzati, anch'essi devono essere memorizzati. In questi nomi comuni, il prefisso bi- viene utilizzato per indicare la presenza di un idrogeno.

### Definizione di legame chimico

Un legame chimico è una forza che tiene gli atomi assieme in una molecola o in un composto. Il legame chimico può essere o ionico o covalente.

Secondo il modello di Lewis del legame chimico, gli atomi sono legati insieme in modo che ogni atomo che partecipa al legame acquista un guscio di valenza con configurazione elettronica identica a quella del gas nobile più vicino ad esso per numero atomico. Gli atomi acquisiscono il guscio di valenza completo in due modi:

- Un atomo può perdere o guadagnare elettroni necessari per ottenere un guscio di valenza pieno, diventando uno ione. Un legame ionico risulta dalla forza di attrazione elettrostatica tra un catione e un anione;
- Un atomo può condividere elettroni con uno o più atomi per acquisire un guscio di valenza pieno. Il legame covalente risulta dalla forza di attrazione tra due atomi che condividono una o più coppie di elettroni. Si forma così una molecola o uno ione poliatomico. Quando i due elettroni messi in comune provengono da uno solo dei due atomi, il legame si definisce anche covalente dativo.

### Come stabilire se due atomi in un composto sono legati da un legame ionico o da un legame covalente?

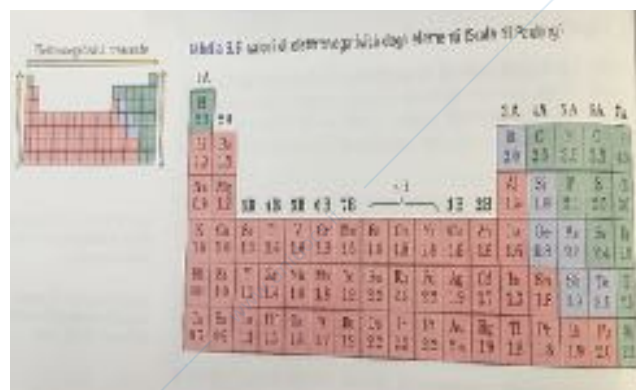
Un modo per farlo è prendere in considerazione la posizione relativa dei due atomi nella tavola periodica. Il legame ionico, in genere, si forma tra un metallo e un non metallo. Un esempio di legame ionico è quello formato dal metallo sodio e dal non metallo cloro nel composto cloruro di sodio,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . Quando due non metalli o un metalloide e un non metallo si combinano, il legame tra di essi è di solito covalente. Esempi di composti contenenti legami covalenti tra non metalli comprendono  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ . Esempi di composti contenenti legami covalenti tra un non metallo e un metalloide comprendono  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{AsH}_3$ .

Un altro modo per determinare il tipo di legame è quello di confrontare l'elettronegatività degli atomi coinvolti.

### Elettronegatività e legame chimico

L'elettronegatività è una misura dell'attrazione che un atomo ha per gli elettroni condivisi con un altro atomo in un legame chimico. La scala di elettronegatività più usata è stata ideata nel 1930 da Linus Pauling. Sulla scala di Pauling, al fluoro, l'elemento più elettronegativo, viene assegnata un'elettronegatività di 4.0 e a tutti gli altri elementi vengono assegnati valori relativamente al fluoro.

Osservati i valori di elettronegatività nella Tavola periodica degli elementi, si nota che in genere aumentano da sinistra a destra nelle righe e dal basso verso l'alto nelle colonne. I valori aumentano da sinistra a destra a causa della crescente carica positiva del nucleo, che porta a una forte attrazione degli elettroni nel guscio di valenza. I valori aumentano andando verso l'alto in una colonna perché la diminuzione della distanza fra il nucleo e gli elettroni di valenza porta a una maggiore attrazione tra il nucleo e i suoi elettroni di valenza. Si potrebbe paragonare l'andamento dell'elettronegatività con quello dell'energia di ionizzazione. Ognuna di queste proprietà riflette la natura periodica degli elementi all'interno della tavola periodica.



L'energia di ionizzazione misura la quantità di energia necessaria a rimuovere un elettrone da un atomo. L'elettronegatività misura quanto un atomo trattiene saldamente gli elettroni che condivide con un altro atomo. Si noti che, nonostante rappresentino proprietà diverse, entrambe variano nello stesso modo lungo le righe e le colonne della tavola periodica dalle colonne 1A a 7A.

### Legame Ionico

Anione Radice	Nome dell'anione	
$\text{F}^-$	fluor	Fluoruro
$\text{Cl}^-$	clor	Cloruro
$\text{Br}^-$	bram	Bromuro

Ione poliatomico	Nome	Ione poliatomico	Nome sistematico
$\text{NH}_4^+$	Ammonia	$\text{HCO}_3^-$	Idrogeno carbonato (bicarbonato)
$\text{OH}^-$	Idrossido	$\text{SO}_3^{2-}$	Solfite
$\text{NO}_2^-$	Nitrito	$\text{HSO}_3^-$	Idrogeno solfito (bisolfito)
$\text{NO}_3^-$	Nitrato	$\text{SO}_4^{2-}$	Solfato
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Acetato	$\text{HSO}_4^-$	Idrogeno solfato (bisolfato)
$\text{CN}^-$	Cianuro	$\text{PO}_4^{3-}$	Fosfato
$\text{MnO}_4^-$	Permanganato	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	Idrogeno fosfato
$\text{CrO}_4^{2-}$	Cromato	$\text{H}_2\text{PO}_3^-$	Idrogeno fosfito
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dicromato		

Secondo il modello di legame di Lewis, un legame ionico si forma in seguito al trasferimento di uno o più di elettroni del guscio di valenza da un atomo di elettronegatività inferiore al guscio di valenza di un atomo di elettronegatività maggiore. L'atomo più elettronegativo guadagna uno o più elettroni di valenza e diventa un anione; l'atomo meno elettronegativo perde uno o più elettroni di valenza e diventa un catione. Il composto formato dall'attrazione elettrostatica di ioni positivi e negativi è un composto ionico.

In generale, questo tipo di trasferimento di elettroni per formare un composto ionico è più probabile che si verifichi se la differenza di elettronegatività tra due atomi è di circa 1.9 o maggiore. Se la differenza è minore di 1.9, è probabile che il legame sia di tipo covalente.

Un esempio di composto ionico è quello che si forma tra il sodio (un metallo con elettronegatività 0.9) e il cloro (un non metallo con elettronegatività 3.0). La differenza di elettronegatività tra questi due elementi è di 2.1.

### Legame covalente

Il legame covalente si forma quando coppie di elettroni sono condivise tra due atomi la cui differenza di elettronegatività è inferiore a 1.9.

Secondo il modello di Lewis, una coppia di elettroni in un legame covalente opera in due modi contemporaneamente: i due atomi condividono la coppia di elettroni che è in grado di riempire il guscio di valenza di ciascun atomo.

L'esempio più semplice di legame covalente è la molecola di idrogeno,  $H_2$ . Quando due atomi di idrogeno si legano, essi mettono in comune il loro unico elettrone, costituendo così una coppia di elettroni condivisi.

Un legame formato dalla condivisione di una coppia di elettroni viene chiamato legame singolo ed è rappresentato da un singolo trattino tra i due atomi.

La coppia di elettroni condivisa tra i due atomi di idrogeno in  $H_2$  riempie il loro unico orbitale atomico 1s, ovvero completa il guscio di valenza di ciascun idrogeno. Così in  $H_2$ , ciascun idrogeno ha due elettroni nel suo guscio di valenza e una configurazione elettronica simile a quella dell'elio, il gas nobile più vicino per numero atomico.

La coppia di elettroni condivisa tra i due atomi di idrogeno in  $H_2$  riempie il loro unico orbitale atomico 1s, ovvero completa il guscio di valenza di ciascun idrogeno. Così in  $H_2$ , ciascun idrogeno ha due elettroni nel suo guscio di valenza e una configurazione elettronica simile a quella dell'elio, il gas nobile più vicino per numero atomico.

### Legami covalenti polari e non polari

Anche se tutti i legami covalenti prevedono la condivisione di elettroni, essi differiscono ampiamente nel grado di condivisione della coppia di elettroni.

Classifichiamo i legami covalenti in due categorie, covalente non polare e covalente polare, a seconda della differenza di elettronegatività tra gli atomi legati. In un legame covalente non polare, gli elettroni sono condivisi equamente. In un legame covalente polare, sono, invece, condivisi in modo diseguale.

Cosa vuol dire grado di condivisione? Poiché gli elettroni sono delocalizzati nello spazio circostante ai nuclei dei due atomi, con il termine di grado di condivisione si intende quanto tempo passano attorno ad un atomo e quanto tempo attorno all'altro. Come vedremo, ciò che determina questa diversa condivisione è l'elettronegatività di ciascun atomo

- Un esempio di legame covalente polare è nella molecola di H-Cl (acido cloridrico), in cui la differenza di elettronegatività tra gli atomi è  $3.0 - 2.1 = 0.9$ .

- Un legame covalente tra carbonio e idrogeno, invece, è classificato come covalente non polare, perché la differenza di elettronegatività tra questi due atomi è solo  $2.5 - 2.1 = 0.4$ .

Una conseguenza importante della distribuzione disuguale di elettroni in un legame covalente polare è che l'atomo più elettronegativo guadagna gli elettroni condivisi e, di conseguenza, acquista una carica negativa parziale, indicata con il simbolo  $\delta^-$ . Di conseguenza, l'atomo meno elettronegativo rimane per più tempo senza tali elettroni e, quindi, acquista una carica positiva parziale, indicata con il simbolo  $\delta^+$ . Questa separazione di cariche produce un dipolo (due poli). Di solito, si mostra la presenza di un dipolo di legame con una freccia, la cui punta è diretta verso il polo negativo del dipolo, mentre la coda, che è dal lato del polo positivo, presenta una croce.

### Le strutture dei composti covalenti secondo Lewis

1. Determinare il numero di elettroni di valenza nella molecola. Bisogna sommare il numero di elettroni di valenza di ogni atomo. Per determinare il numero di elettroni di valenza, si ha il bisogno di conoscere solo il numero di ciascun tipo di atomo nella molecola. Per ogni carica negativa sullo ione, aggiungere un elettrone; per ogni carica positiva su un catione, togliere un elettrone. Ad esempio: la struttura di Lewis per la formaldeide,  $CH_2O$ , avrà 12 elettroni di valenza:

$$4(\text{dal C}) + 2(\text{dei due H}) + 6(\text{da O}) = 12$$

2. Determinare la connettività degli atomi (ovvero chi è legato a chi) e collegare gli atomi legati con legami singoli. Individuare la connettività degli atomi è spesso la parte più difficile quando si scrive una struttura di Lewis. Per alcune molecole si chiede di proporre la connettività. Per molte, comunque, verrà fornita la connettività determinata sperimentalmente e verrà chiesto di completare la struttura di Lewis. Ad esempio: nella formaldeide gli atomi sono legati

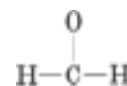
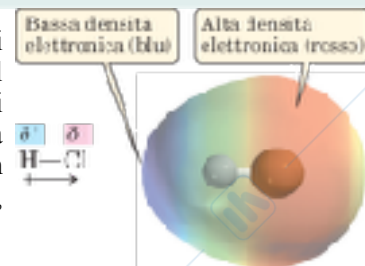


Tabella 3.6 Classificazione dei legami chimici

Differenza di elettronegatività tra atomi legati	Tipo di legame	Massima probabilità che si formi tra
Maggiore di 1.9	Ionico	Un metallo e un non metallo
0.6 - 1.0	Covalente polare	Due non metalli o un non metallo e un metalloide
Maggiore di 0.5	Covalente non polare	Due non metalli o un non metallo e un metalloide



nel seguente modo. Si noti che in questa fase non si cerca di mostrare gli angoli di legame o la forma tridimensionale della molecola, ma solo chi è legato a chi. Questa struttura parziale mostra sei elettroni di valenza in tre legami semplici. Quindi, sono rappresentati 6 dei 12 elettroni di valenza.

3. Disporre gli elettroni rimanenti in modo che ogni atomo abbia un guscio esterno completo. Ogni atomo di idrogeno deve essere circondato da due elettroni. Ogni carbonio, azoto, ossigeno e alogeno deve essere circondato da otto elettroni di valenza. Gli elettroni di valenza restanti possono essere condivisi tra gli atomi sotto forma di legame o possono essere coppie non condivise che rimangono su un singolo atomo. Una coppia di elettroni coinvolti in un legame covalente (elettroni di legame) è mostrata come un trattino singolo, una coppia di elettroni non condivisa (elettroni di non legame) è indicata con un paio di punti, detti punti di Lewis.

Collocando due coppie di elettroni di legame tra C e O, si fa sì che il carbonio abbia otto elettroni nel livello più esterno riempiendo gli orbitali s e p, ovvero si ha un ottetto (regola dell'ottetto). Inserendo i rimanenti quattro elettroni sull'ossigeno come due coppie di punti di Lewis, si fa in modo che anche l'ossigeno abbia un ottetto. Si noti che sono state posizionate le due coppie di elettroni di legame tra C e O prima di assegnare le coppie di elettroni non condivise sull'ossigeno. Per valutare se la struttura è corretta, verificare (1) che ogni atomo abbia un guscio di valenza completo (regola dell'ottetto, tranne che per H) e (2) che la struttura di Lewis abbia il numero di elettroni di valenza corretto (ovvero ci siano tutti gli elettroni di valenza).

4. In un doppio legame, due atomi condividono due coppie di elettroni, pertanto un doppio legame si rappresenta con due trattini tra gli atomi legati. I doppi legami sono comuni tra gli atomi di C, N, O e S. Nei capitoli di chimica organica e biochimica, in particolare, ci saranno molti esempi di doppi legami C=C, C=N e C=O.

5. In un legame triplo, i due atomi condividono tre coppie di elettroni, pertanto un legame triplo si indica con tre trattini tra gli atomi legati. I legami tripli sono comuni fra gli atomi di C e N, come ad esempio  $\text{C}\equiv\text{C}$  e  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

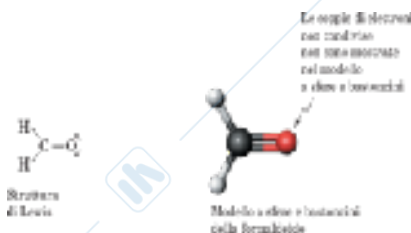
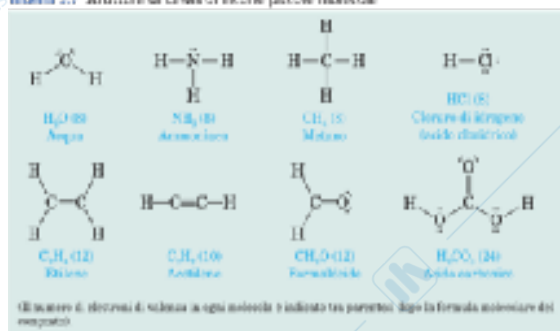


Tabella 3.7 Strutture di Lewis di alcune piccole molecole



### Eccezioni alla regola dell'ottetto

Il modello di Lewis del legame covalente si concentra sugli elettroni di valenza e sulla necessità di ogni atomo, eccetto l'idrogeno, di avere un guscio di valenza completo con otto elettroni. Sebbene la maggior parte delle molecole formate da elementi dei gruppi principali (Gruppi 1A-7A) abbia strutture elettroniche di valenza che soddisfano la regola dell'ottetto, esistono alcune importanti eccezioni.

Un'eccezione coinvolge le molecole che contengono un atomo con più di otto elettroni nel proprio guscio di valenza. Si è visto che gli atomi del secondo periodo utilizzano, per i legami, un orbitale 2s e tre orbitali 2p. Questi quattro orbitali possono contenere soltanto otto elettroni di valenza: di qui la regola dell'ottetto. Gli atomi del terzo periodo, però, nel loro guscio di valenza hanno un orbitale 3s, tre orbitali 3p e cinque orbitali 3d e, quindi, possono ospitare più di otto elettroni.

Gli atomi di fosforo nel pentacloruro di fosforo,  $\text{PCl}_5$ , e nell'acido fosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , hanno invece dieci elettroni nel loro guscio di valenza e, quindi, sono eccezioni alla regola dell'ottetto.

Lo zolfo è un altro elemento del terzo periodo che forma composti in cui si trova ad avere 8, 10 e anche 12 elettroni nel guscio di valenza. L'atomo di zolfo in  $\text{H}_2\text{S}$  ha 8 elettroni nel guscio di valenza e obbedisce alla regola dell'ottetto. In  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gli atomi di zolfo contengono, invece, 10 e 12 elettroni rispettivamente, nei loro gusci di valenza e sono, quindi, eccezioni alla regola dell'ottetto.

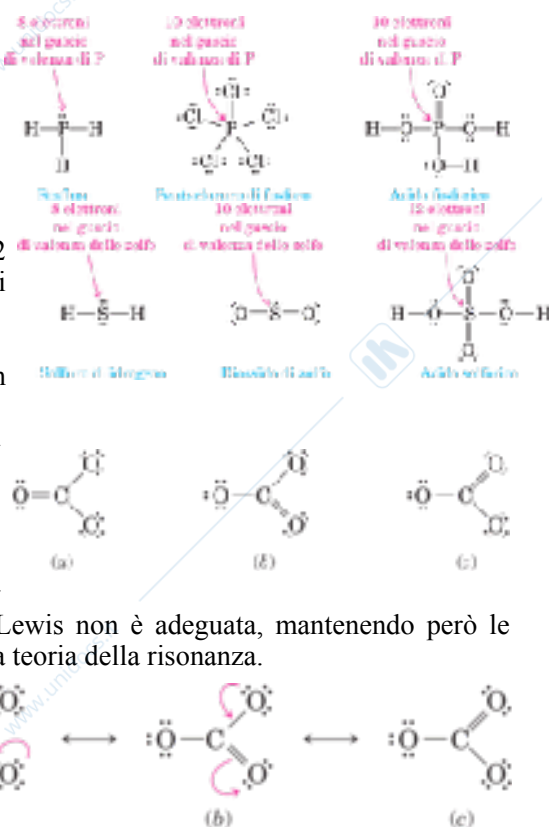
### La teoria della risonanza

Per un elevato numero di molecole e ioni, un'unica struttura di Lewis non offre una rappresentazione accurata.

In ciascuna struttura, il carbonio è legato a tre atomi di ossigeno da una combinazione di un doppio legame e due legami singoli. Ogni struttura di Lewis implica che un legame carbonio-ossigeno è diverso dagli altri due. Tuttavia, si è visto che non è così: è stato, infatti, determinato sperimentalmente che tutti e tre legami carbonio-ossigeno sono identici.

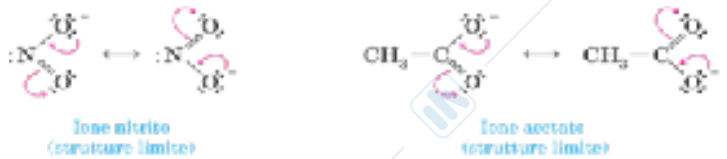
Il problema per i chimici, allora, è diventato quello di trovare un modo per descrivere la struttura di molecole e ioni per i quali un'unica struttura di Lewis non è adeguata, mantenendo però le strutture di Lewis. Per rispondere a questo problema, Linus Pauling propose la teoria della risonanza.

Secondo la teoria della risonanza, molte molecole e ioni sono meglio descritti scrivendo due o più strutture di Lewis e considerando che,



nella realtà, la molecola o lo ione è un ibrido di queste strutture. Ciascuna struttura di Lewis è detta struttura limite di risonanza (o struttura di risonanza). La molecola, o lo ione, in realtà è, quindi, un ibrido di risonanza delle varie strutture limite e il collegamento fra queste strutture è rappresentato con frecce a doppia punta. Non bisogna confondere le frecce a doppia punta con la doppia freccia usata per indicare l'equilibrio chimico. Le strutture limite non sono in equilibrio una con l'altra.

Per generare una struttura di risonanza, i chimici usano una freccia curva. La freccia indica l'origine di una coppia di elettroni (la coda della freccia) e dove si riposiziona in una struttura limite alternativa (la punta della freccia). Una freccia curva non è altro che un simbolo per indicare lo spostamento delle coppie di elettroni.



### Regole per scrivere una forma di risonanza

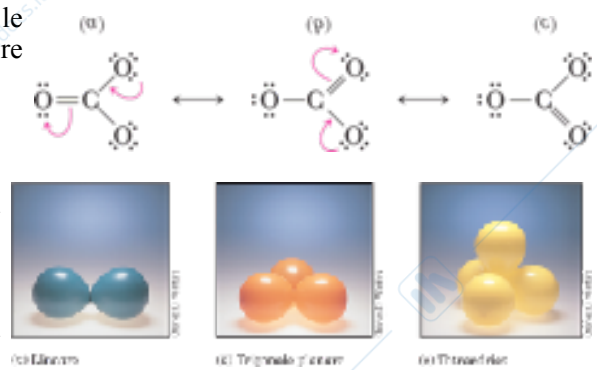
Per scrivere strutture limite accettabili si devono seguire alcune regole:

1. Tutte le strutture limite devono avere lo stesso numero di elettroni di valenza;
2. Tutte le strutture limite devono obbedire alle regole del legame covalente. In particolare, nessuna struttura limite può avere più di due elettroni nel guscio di valenza dell'idrogeno o più di otto elettroni nel guscio di valenza di un elemento del secondo periodo. Gli elementi del terzo periodo, quali il fosforo e lo zolfo, possono avere più di otto elettroni nel guscio di valenza;
3. Le posizioni di tutti i nuclei devono essere le stesse in tutte le strutture di risonanza; le strutture limite devono cioè differire soltanto per la distribuzione degli elettroni di valenza.

### Geometria di legame

È possibile predire gli angoli di legame delle molecole utilizzando il modello della repulsione delle coppie di elettroni nel guscio di valenza (Teoria VSEPR, "Valence-Shell Electron-Pair Repulsion").

Secondo questo modello, gli elettroni di valenza di un atomo possono essere coinvolti nella formazione di legami singoli, doppi o tripli, oppure possono essere non condivisi. Ogni combinazione crea una regione di densità elettronica, con carica negativa, attorno al nucleo. Dato che cariche uguali si respingono, le varie regioni di densità elettronica attorno al nucleo sono distribuite in modo che ciascuna sia il più lontano possibile dalle altre.



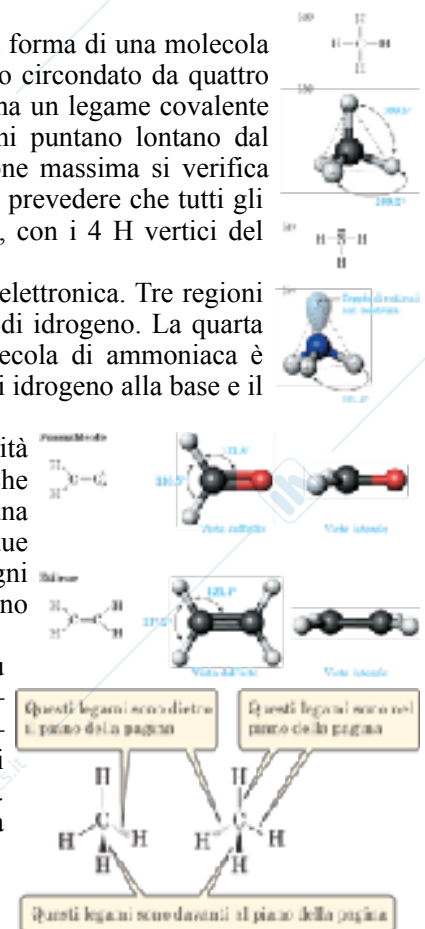
### Esempi

Usando il modello VSEPR e l'analogia con il modello dei palloncini per prevedere la forma di una molecola di metano,  $\text{CH}_4$ . La struttura di Lewis per  $\text{CH}_4$  si presenta con un atomo di carbonio circondato da quattro regioni di densità elettronica. Ogni regione contiene una coppia di elettroni che forma un legame covalente singolo con un atomo di idrogeno. Secondo il modello VSEPR, le quattro regioni puntano lontano dal carbonio in modo da risultare il più lontano possibile l'una dall'altra. La separazione massima si verifica quando l'angolo tra le due regioni di densità elettronica è  $109.5^\circ$ . Pertanto, possiamo prevedere che tutti gli angoli di legame  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  sono di  $109.5^\circ$  e la forma della molecola è tetraedrica, con i 4 H vertici del tetraedro.

La struttura di Lewis di  $\text{NH}_3$  mostra l'azoto circondato da quattro regioni di densità elettronica. Tre regioni contengono coppie di elettroni singole che formano legami covalenti con gli atomi di idrogeno. La quarta regione contiene una coppia di elettroni non condivisa. La geometria di una molecola di ammoniaca è piramidale, cioè la molecola è a forma di piramide a base triangolare con i tre atomi di idrogeno alla base e il doppietto di elettroni dell'azoto, non condiviso, al vertice.

Nel modello VSEPR si tratterà un doppio legame come una singola regione di densità elettronica. Nella formaldeide ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), vi sono tre regioni di densità elettronica che circondano il carbonio. Due regioni contengono singole coppie di elettroni, ognuna delle quali forma un legame singolo con un idrogeno; la terza regione contiene due coppie di elettroni, che formano un doppio legame con l'ossigeno. Nell'etilene, ogni atomo di carbonio è circondato da tre regioni di densità elettronica, due contengono coppie di elettroni singole e la terza contiene due coppie di elettroni.

Tre regioni di densità elettronica di un atomo quando si trovano in un piano sono più lontane tra di loro quando formano angoli di  $120^\circ$ . Pertanto, gli angoli di legame  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  e  $\text{H}-\text{C}-\text{O}$  predetti per la formaldeide e gli angoli di legami  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  e  $\text{H}-\text{C}-\text{C}$  dell'etilene sono tutti di  $120^\circ$ . Inoltre, in ciascuna molecola, tutti gli atomi si trovano su di un piano, quindi, sia la formaldeide che l'etilene sono molecole planari. La geometria di un atomo circondato da tre regioni di densità elettronica, come nella formaldeide e nell'etilene, è definita trigonale planare.

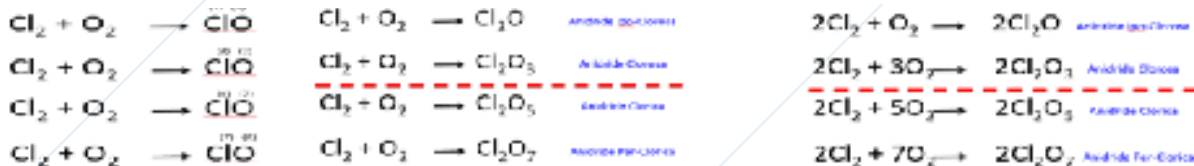
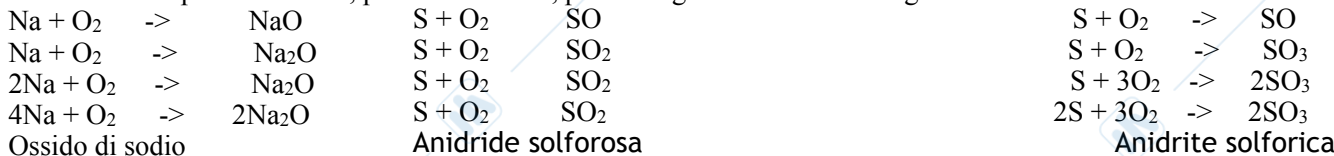


**I composti chimici**

**Ossidi**

Gli ossidi sono il prodotto di reazione dell'ossigeno con un metallo (ossidi) o con un non metallo (anidridi).

Per bilanciare: prima i metalli, poi i non metalli, poi l'idrogeno ed infine l'ossigeno.



**Idracidi**

Sono dei composti binari costituiti da idrogeno ed alcuni non metalli (Alogeni: Fluoro, cloro, bromo, Iodio) o Zolfo (solo con numero di ossidazione 2).

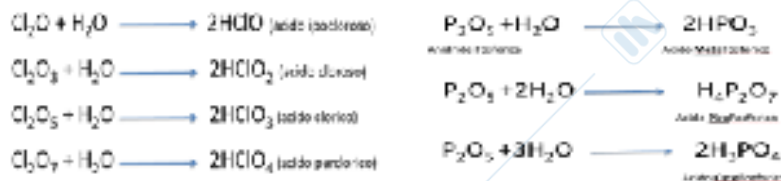
Composto	Nome	In soluzione acquosa
$HF$	Fluoruro di idrogeno	Acido fluoridrico
$HCl$	Cloruro di idrogeno	Acido cloridrico
$HBr$	Bromuro di idrogeno	Acido bromidrico
$HI$	Ioduro di idrogeno	Acido iodidrico
$H_2S$	Solfuro di idrogeno	Acido solfidrico

**Irossidi**

Sono formati da un metallo ed un gruppo OH. Si aggiungono tanti gruppi OH in base al numero di ossidazione del metallo. Sono il prodotto di reazione tra un ossido metallico o un'anidride con  $H_2O$ . Sono formati da un metallo ed un gruppo OH.

**Idruri**

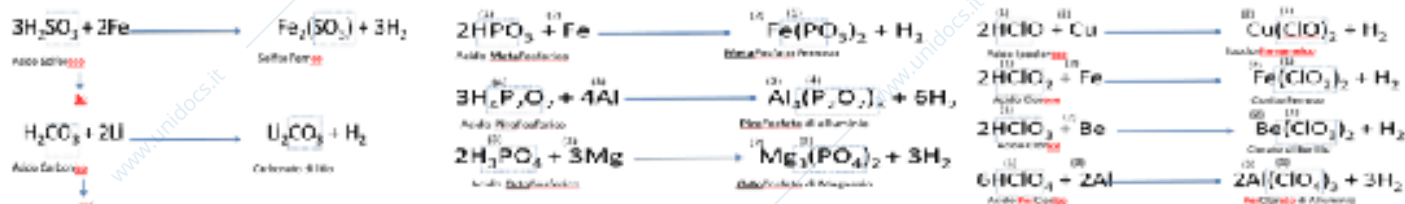
Sono i composti binari contenenti idrogeno ed un metallo. I composti tra idrogeno e gli elementi del VI o del VII gruppo, prendono il nome di idracidi, perché manifestano carattere acido.



**Sali**

Un sale è un derivato di un acido (idracido o ossiacido) per sostituzione totale o parziale dell'H con un metallo.

Per bilanciare: prima i metalli, poi i non metalli, poi l'idrogeno ed infine l'ossigeno.



**Atomi e concetto di mole**

Il calcolo dei rapporti quantitativi tra le sostanze coinvolte nelle reazioni chimiche, ossia la stechiometria, è l'applicazione della logica e dell'aritmetica ai sistemi chimici per rispondere a domande di ordine pratico. Ad esempio: una ditta farmaceutica vuole produrre 1000 kg di un determinato prodotto. Quale quantità di reagenti deve ordinare? Se questi ultimi costano 20 euro al grammo, quanto denaro dovrà mettere in bilancio per questo progetto?

Gli atomi sono estremamente piccoli, eppure le loro masse sono state determinate sperimentalmente per tutti gli elementi. L'unità di misura utilizzata è l'unità di massa atomica (u.m.a.):

$1 \text{ u.m.a.} = 1.661 \times 10^{-24} \text{ g}$

**Mole e numero di Avogadro**

Il valore esatto dell'u.m.a. è definito in relazione ad uno standard. L'isotopo carbonio 12 è stato scelto come standard e ad esso è stata assegnata una massa di 12 u.m.a. Pertanto, questo standard di riferimento definisce un u.m.a. esattamente come 1/12 della massa di un atomo di carbonio 12. La tavola periodica riporta le masse atomiche in u.m.a. Queste masse atomiche sono valori medi, derivanti dal contributo di tutti gli isotopi presenti in natura per ogni elemento. Nella pratica quotidiana, si usano quantità ben più grandi di materia (grammi o chilogrammi). Un'unità più comoda e pratica per definire un insieme di atomi è la mole (mol). La mole è la quantità di una sostanza che contiene esattamente lo stesso

numero di atomi, molecole o ioni presenti in 12 g dell'isotopo carbonio 12. Questo numero, determinato sperimentalmente, è il numero di Avogadro:

$$1 \text{ mol di atomi} = 6,022 \times 10^{23} \text{ atomi di un elemento}$$

Una mole di atomi di un qualunque elemento contiene lo stesso numero di atomi (numero di Avogadro).

La massa molecolare di un composto chimico (detta anche peso molecolare) è la massa di una singola molecola di tale composto, espressa in unità di massa atomica (o u.m.a. o dalton). La massa molecolare può essere calcolata come la somma delle masse atomiche di tutti gli atomi costituenti la molecola. Per esempio, note le masse atomiche di H (1,00794 u) e O (15,9994 u), la massa molecolare dell'acqua (H<sub>2</sub>O) si calcola:

$$(2 \times 1,00794) + 15,9994 = 18,01528 \text{ g/mol}$$

Lezione 5

**Reazioni redox**

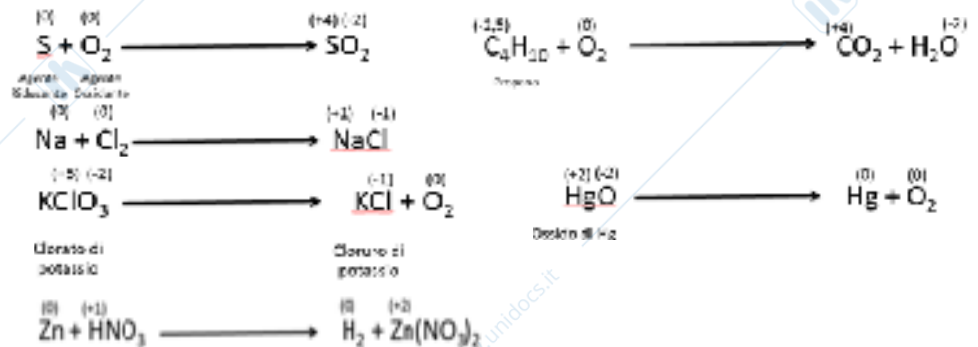
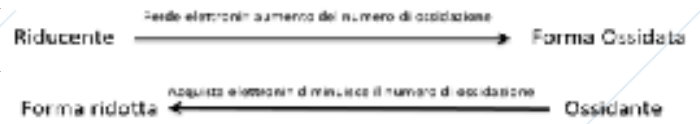
Sono reazioni che avvengono con trasferimento di uno o più elettroni da un reagente all'altro. Pertanto queste reazioni comportano la variazione del numero di ossidazione delle sostanze presenti nella reazione. Il numero di ossidazione è definito come la carica che ogni atomo avrebbe in un composto se tutti i legami fossero di tipo ionico, cioè, in altre parole, se tutti gli elettroni impegnati nei legami andassero all'elemento più elettronegativo (se vi è nella reazione una sostanza che aumenta il proprio numero di ossidazione allora ci deve essere un'altra sostanza che contemporaneamente riduce il proprio numero di ossidazione).

- Per ossidazione di una sostanza si intende la perdita di elettroni che comporta un aumento del n.o.

- Per riduzione di una sostanza si intende invece l'acquisto di elettroni con conseguente diminuzione del n.o.

Il numero di elettroni persi dal riducente deve essere uguale al numero di elettroni persi dall'ossidante.

- Reazioni di combustione:



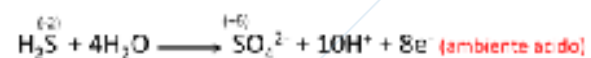
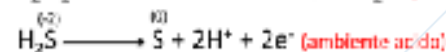
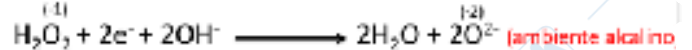
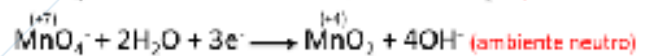
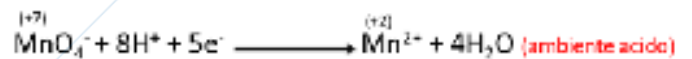
- Reazioni di sintesi:

- Reazioni di decomposizione:

- Reazione di spostamento:

**Agenti ossidanti più comuni**

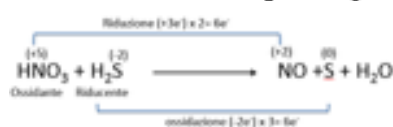
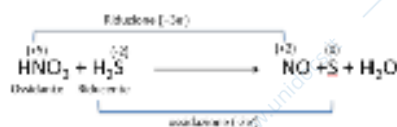
- Semireazioni di riduzione: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (ione permanganato)



- Semireazioni di riduzione: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (perossido di idrogeno)

- Semireazioni di riduzione: H<sub>2</sub>S (acido solfidrico)

**Bilancio delle reazioni redox**



Bilancio massa



## Cinetica chimica ed equilibrio

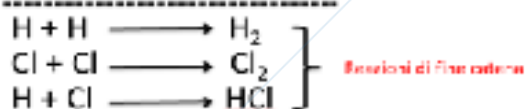
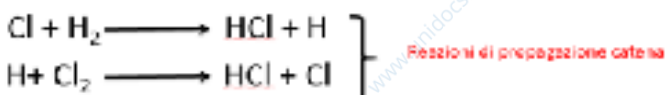
### Cinetica Chimica

La cinetica chimica è una branca della chimica che si occupa della velocità delle reazioni, dei fattori che la influenzano, come la temperatura o la concentrazione dei reagenti e dei prodotti, e della sequenza di eventi attraverso i quali i reagenti si trasformano in prodotti.

Le reazioni chimiche possono avvenire con velocità molto diverse. Alcune avvengono nel giro di pochi secondi altre invece avvengono nell'ordine di mesi o anni.

La molecolarità di una reazione è data dal numero di particelle elementari (atomi, molecole o ioni) che prendono parte ad una specifica reazione.

Meccanismo della reazione:



### Velocità della reazione

È la variazione, nel tempo, della concentrazione di una delle specie che partecipano al processo chimico.

### Espressione della velocità di una reazione chimica

$$v = \frac{dc}{dt} \quad (\text{moli l}^{-1} \text{s}^{-1})$$

dc = aumento concentrazione prodotti  
dt = intervallo infinitesimo di tempo

influenzano la velocità di una reazione:

- La concentrazione dei reagenti;
- L'azione di radiazioni;
- La temperatura;
- La presenza di catalizzatori.

La relazione tra concentrazione dei reagenti o prodotti e velocità della reazione si può dedurre solo sperimentalmente attraverso le equazioni di velocità (o equazioni cinetiche o leggi di velocità).

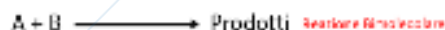
Si definisce ordine di reazione rispetto ad un certo componente, l'esponente con il quale la concentrazione di quel componente figura nell'equazione cinetica.

Anche l'ordine della reazione è un parametro che può essere determinato solo per via sperimentale: si riferisce agli esponenti ai quali bisogna elevare le concentrazioni dei reagenti per descrivere la dipendenza della velocità di reazione dalla loro concentrazione nell'equazione cinetica. Gli esponenti che compaiono nell'equazione cinetica non coincidono necessariamente con i coefficienti stechiometrici della reazione.

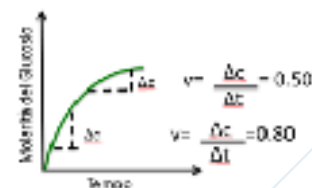
### Effetto della temperatura sulla velocità di reazione.

L'aumento della temperatura aumenta la velocità delle reazioni sia endotermiche che esotermiche. Generalmente si può osservare che un aumento di 10 °C della temperatura comporta un raddoppiamento della velocità di reazione.

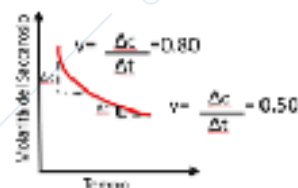
Tale aumento di velocità non è da imputare all'aumento dell'energia cinetica dei reagenti. Infatti, un aumento di 10°C provoca un aumento dell'energia cinetica delle molecole del solo 2%.



Variazione della Molarità del Glucosio nel tempo



Variazione della Molarità del Saccarosio nel tempo



Fattori che

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad (\text{moli l}^{-1} \text{s}^{-1})$$

dc = diminuzione concentrazione prodotti  
dt = intervallo infinitesimo di tempo

Reazione:



Equazione Cinetica ([ ] = molarità):

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

Di sottratti velocità o velocità specifica della reazione

Ordine della reazione:

1

Reazione:



Equazione Cinetica ([ ] = molarità):

$$v = k[NO_2][HCl]$$

Ordine della reazione:

2

Arrhenius propose che portano alla formazione dei prodotti solo gli urti efficaci tra le particelle dei reagenti. Per urti efficaci si intendono gli urti dovuti a particelle che contengono una quantità di energia superiore ad un valore soglia detto: energia di attivazione. L'energia di attivazione si può quindi definire come la quantità minima di energia necessaria per iniziare una reazione chimica.

$$v = A e^{-E_a/RT} = A / (e^{E_a/RT})$$

Dove: A è un fattore di frequenza di collisione (tipico della reazione e che varia poco con la temperatura), R è una costante dei gas e T è la temperatura assoluta.

Una reazione chimica può essere descritta per mezzo delle variazioni di energia potenziale che avvengono durante la reazione.

- La reazione procede dai reagenti ai prodotti attraverso uno stato estremamente instabile chiamato complesso attivato. Il complesso attivato non può essere isolato dalla miscela di reazione poiché è formato da un gruppo di atomi con vita molto breve trasformandosi velocemente nei prodotti di reazione;

- La formazione del complesso attivato richiede energia; la differenza tra l'energia dei reagenti e quella del complesso attivato è definita come energia di attivazione.

### Effetto di un catalizzatore sulla velocità di reazione

Un catalizzatore è un fattore che in piccole quantità aumenta la velocità di una reazione.

Quando viene aggiunto ai reagenti, il catalizzatore non subisce nessuna trasformazione netta e non altera il risultato della reazione, ma interagisce con i reagenti e crea una via alternativa per la formazione dei prodotti. Molte reazioni chimiche utilizzate nelle industrie impiegherebbero troppo tempo per essere utilizzabili ai fini pratici in assenza di catalizzatori. Anche nel nostro organismo, le reazioni biochimiche sono accelerate dalla presenza di catalizzatori biologici: gli enzimi.

L'odontoiatria conservativa moderna è basata sul concetto di minima invasività, con la rimozione del solo tessuto cariato e la sua sostituzione con un materiale da restauro, che viene legato direttamente al tessuto sano. Negli ultimi anni, infatti, sono state quasi abbandonate gli amalgami d'argento (che richiedevano una preparazione ritentiva, quindi estesa) a favore dei compositi.

Il composito è costituito da:

- Matrice Resinosa -> è la componente chimicamente attiva del composito, è inizialmente sotto forma di monomero fluido, e viene poi convertita in polimero rigido (polimerizzazione);

Riempitivo inorganico -> le particelle riempitive possono essere di vetro (come il vetro di bario o borosilicato), ossido di zirconio, ossido di alluminio, o biossido di silicio, che vengono aggiunti alla matrice per migliorarne le proprietà fisiche. Il riempitivo migliora la traslucenza, riduce il coefficiente di dilatazione termica, riduce la contrazione di polimerizzazione del composito, rende il materiale più duro, più denso e più resistente all'uso.

- Agente accoppiante -> è il silano, una molecola che ha due gruppi funzionali:

- Gruppo polare -OH attratto dai gruppi OH presenti sulla superficie del riempitivo;
- Gruppo non polare (metacrilato) capace di reagire con la resina attraverso il doppio legame C=C.

Il ruolo del Silano è quindi quello di legare tra di loro due materiali non affini, come la matrice idrofoba e il riempitivo idrofilo. Il più utilizzato è il metacrilossipropiltrimetossilossano.

- Attivatore -> l'attivatore è un componente chimico che ha la funzione di fare iniziare la polimerizzazione.

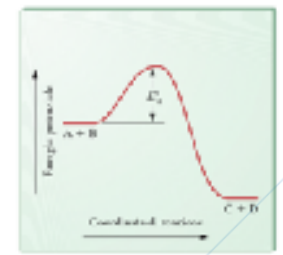
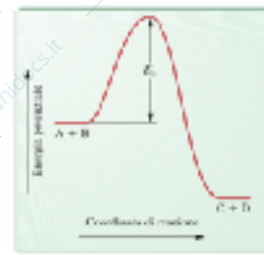
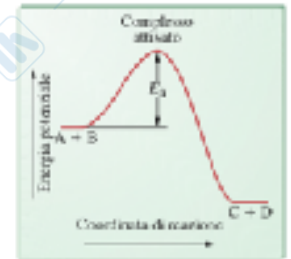
L'attivazione può essere iniziata per mezzo della reazione chimica dei componenti misti (autopolimerizzanti o duali) o attraverso l'esposizione a luce di adeguata lunghezza d'onda (fotopolimerizzanti). Le resine composite autopolimerizzanti contengono un iniziatore (solitamente il perossido di benzoile) ed un attivatore (solitamente un'ammina organica), che, una volta che le due paste in cui è fornito il composito vengono spatolate, reagiscono portando alla polimerizzazione. Il vantaggio maggiore delle resine composite autopolimerizzanti è l'alto grado di polimerizzazione raggiunto, maggiore rispetto alle resine fotopolimerizzanti. Per contro, le autopolimerizzanti devono essere utilizzate velocemente e fanno inoltre perdere molto tempo all'operatore nel rimuovere gli eccessi e ricreare l'anatomia del dente. Le resine fotopolimerizzabili contengono un iniziatore (solitamente canforochinone) e un'ammina terziaria come agente riducente. Una volta sottoposti all'effetto dell'attivatore (fonte di luce alogena), questi reagiscono portando alla formazione di radicali liberi che portano a rottura dei doppi legami C=C. Questo porterà al legame dei vari monomeri a formare un polimero ad alto peso molecolare.

Lezione 7

### Elettrochimica

- Cella elettrochimica -> sistema costituito da elettrodi immersi in soluzioni elettrolitiche nel quale una reazione chimica può sia produrre che consumare corrente elettrica;

- Cella voltaica o galvanica -> cella elettrochimica in cui una reazione spontanea genera corrente elettrica ( $\Delta G < 0$ );



- Cella elettrolitica -> cella elettrochimica nella quale la corrente elettrica induce una reazione non spontanea ( $\Delta G > 0$ ).

### La pila

Una pila è un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica. Spesso viene utilizzato il termine batteria o cella galvanica come sinonimo di "pila".

Utilizzata tipicamente come generatore di corrente o generatore di tensione per l'alimentazione di circuiti e dispositivi elettrici. La pila propriamente detta non è ricaricabile e viene anche detta batteria primaria, per distinguerla dalla batteria ricaricabile che viene detta batteria secondaria o accumulatore di carica elettrica.

Un insieme di più batterie disposte in serie si definisce pacco batteria.

Il principio chimico-fisico è la reazione di ossidoriduzione: una sostanza subisce un processo di ossidazione, perdendo elettroni, mentre un'altra sostanza subisce un processo di riduzione, acquistando elettroni. La pila consente di intercettare e sfruttare il flusso di elettroni tra le due sostanze e questo flusso genera corrente elettrica continua, il cui potenziale elettrico è funzione delle reazioni redox che avvengono.

$\Delta V$

Una pila si scarica quando queste reazioni chimiche raggiungono lo stato di equilibrio.

### La prima pila o pila di Volta

Nel 1799, Alessandro Volta riuscì a realizzare la prima pila (oggi detta voltaica) con:

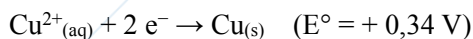
- Un supporto in legno;
- Dischetti di rame e zinco;
- Panno imbevuto di una soluzione acquosa di acido solforico;
- Due fili di rame.

Lo Zn si consuma mentre il Cu rimane intatto o eventualmente si ossida. Lo Zn cede due elettroni e passa da Zn metallico a  $Zn^{2+}$ : questi elettroni non passano al Cu, che serve esclusivamente per creare la differenza di potenziale, ma passano allo ione ossonio  $H_3O^+$ . Infatti la d.d.p. che si misura ai due capi di uno strato Cu-umido-Zn è di circa 0,7V. Equivale alla semicoppia Zn/ $Zn^{2+}$  usando come altra semicoppia  $H_2/H_3O^+$ .

### Pila Daniell

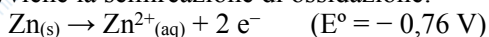
Elaborata da John Frederic Daniell nel 1836. Costituita da:

- Compartimento anodico con una barretta di Zn immersa in una soluzione di  $ZnSO_4$  1M;
- Una barretta di Cu con un compartimento catodico immersa in una soluzione di  $CuSO_4$  1M;
- I due compartimenti (semicelle) sono collegate da un ponte salino, ovvero un tubo riempito di una soluzione satura di  $KNO_3$ .
- Alla chiusura del circuito esterno, al catodo avviene la semireazione di riduzione:



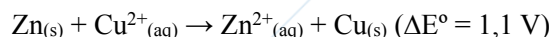
- Ioni  $Cu^{2+}$  scompaiono dalla soluzione e si depositano come metallo sulla lamina.

- All'anodo avviene la semireazione di ossidazione:



- Zn metallico si stacca dalla lamina raggiungendo la soluzione come ioni  $Zn^{2+}$ .

Reazione completa:



Attenzione: nel comparto catodico mancherebbero cariche positive e nel comparto anodico si avrebbe un eccesso di cariche positive. Tutto viene compensato dal ponte salino: gli ioni potassio ( $K^+$ ) e nitrato ( $N^-$ ) si spostano raggiungendo rispettivamente il compartimento catodico ed anodico ristabilendo l'elettro-neutralità della soluzione (Legge di Kirchhoff).

Potenziale teorico:  $\Delta E^\circ = E^\circ - E^\circ = 1,1 \text{ V}$

### Pile moderne

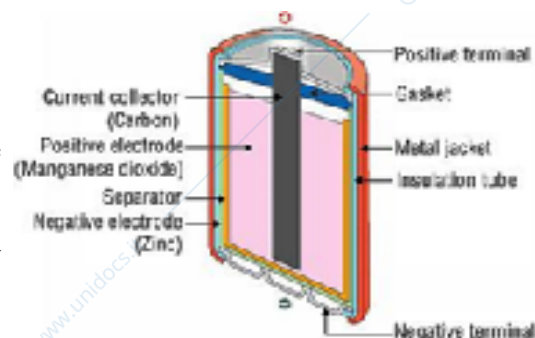
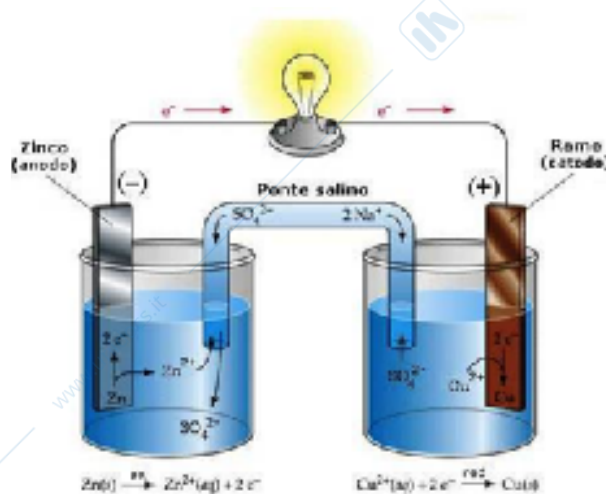
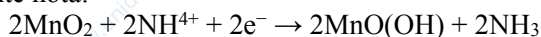
- Pila di Leclanchè o pila Zinco-Carbone

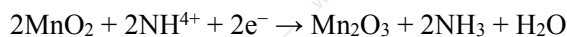
Anodo: Zn metallico nella base inferiore e sulla superficie del cilindro;

Interno: pasta gelatinosa di  $MnO_2$  e  $NH_4Cl$  mista a polvere di carbone;

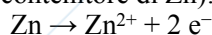
Catodo: barretta di grafite, immersa nella pasta con sommità che sporge dalla base superiore del cilindro.

Semireazione di riduzione (superficie del catodo di grafite), stechiometria non esattamente nota:

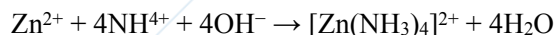




Semireazione di ossidazione (superficie interna del contenitore di Zn):



Reazione completa:



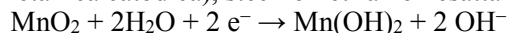
- Pila alcalina

Ossidante:  $\text{MnO}_2$  (polvere a contatto con il contenitore esterno metallico e inerte-catodo);

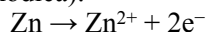
Riducete: Zn (polvere attorno ad una barra metallica inerte-anodo);

Le due polveri sono immerse in una pasta gelatinosa alcalina di KOH.

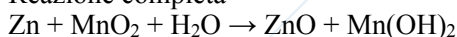
Semireazione di riduzione (superficie metallica catodica), stechiometria non esattamente nota:



Semireazione di ossidazione (superficie metallica anodica):



Reazione completa



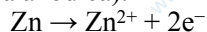
- Batteria a argento

Anodo: base superiore (lastra metallica inerte);

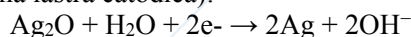
Catodo: base inferiore e parete laterale (lastra metallica inerte);

Interno: due paste gelatinose alcaline a base di KOH e contenenti una polvere di Zn e una polvere di  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Le due paste sono separate da un separatore permeabile agli ioni.

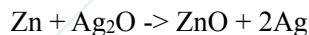
Semireazione di ossidazione (superficie interna lastra anodica):



Semireazione di riduzione (superficie Interna lastra catodica):



Reazione completa:



- Batteria al Litio

Anodo: base superiore (lastra metallica inerte);

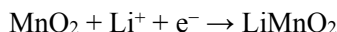
Catodo: base inferiore (lastra metallica inerte);

Interno: la base inferiore è a contatto con uno o più strati di Li immersi in un solvente organico aprotico (non rilascia  $\text{H}^+$ ); la base superiore è a contatto con un composto ossidante variabile immerso nello stesso solvente.

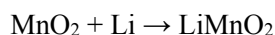
Semireazione di ossidazione (anodo):



Semireazione di reazione (catodo):



Reazione completa:



### Forza elettromotrice

Per spostare elettroni in un conduttore o ioni attraverso una soluzione occorre del lavoro. Le cariche elettriche si spostano da un punto a potenziale elettrico più alto ad un punto a potenziale elettrico più basso.

Differenza di potenziale tra due punti: differenza di potenziale elettrico (pressione elettrica) tra i due punti.

Si misura in Volt (V), che nel SI rappresenta l'unità della differenza di potenziale. Il lavoro necessario per spostare una carica elettrica attraverso un conduttore dipende dalla quantità di carica spostata e dalla d.d.p. elettrico:

$$\Delta V =$$

Nel SI, si misura in Volt = Joule/Coulomb.

La Costante di Faraday (F) è la quantità di carica portata da una mole di elettroni ed equivale a  $9,65 \times 10^4 \text{C}$ . Il lavoro (L) compiuto da una cella elettrolitica è uguale alla quantità di carica (ovvero la costante di Faraday) e la differenza di potenziale (Volt):

$$L = -F \times \Delta V$$

Attenzione: la cella voltaica perde energia nel compiere questo lavoro, quindi la  $\Delta V$  è negativa perché si spostano dal potenziale più alto a quello più basso. Quindi potenziale finale - potenziale iniziale  $< 0$

La massima  $\Delta V$  tra due elettrodi di una cella voltaica è definita forza elettromotrice (fem) e si indica con  $E_{\text{cella}}$ .

È possibile scrivere una relazione che definisca il lavoro massimo che una cella può fornire:

$$L_{\text{max}} = -n F E_{\text{cella}}$$

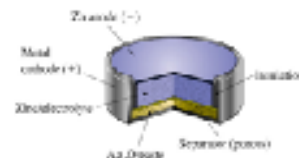
Dove n è il numero di elettroni trasferiti.

La fem della cella è uguale alla differenza dei potenziali di riduzione dei due elettrodi, ovvero la differenza tra il potenziale di riduzione del catodo e il potenziale di riduzione dell'anodo:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

### Definizioni

La fem standard ( $E^\circ_{\text{cella}}$ ) è la fem di una cella che opera nelle condizioni dello stato standard prescelto:

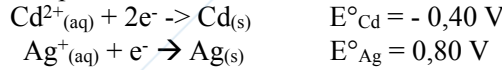


- Concentrazione dei soluti 1M;
- Pressione di ciascun gas 1 atm;
- Temperatura 25°C.

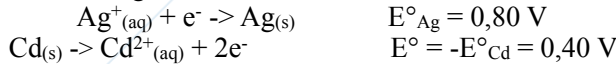
Potenziale standard di un elettrodo (E°) è il potenziale di quell'elettrodo nelle condizioni standard

- Concentrazione dei soluti 1M;
- Pressione di ciascun gas 1 atm;
- Temperatura 25°C.

La fem di una cella costituita da due elettrodi standard può essere calcolata usando una tabella dei potenziali standard di riduzione:



Quindi  $E^\circ_{\text{Ag}} > E^\circ_{\text{Cd}} \rightarrow \text{Ag}$  si riduce mentre  $\text{Cd}$  si ossida.



$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{Ag}} + (-E^\circ_{\text{Cd}}) = 1,20 \text{ V}$$

**Costante di equilibrio della fem**

Uno dei maggiori risultati dell'elettrochimica è la relazione tra la fem di una cella, la variazione di energia libera ( $\Delta G$ ) e la costante di equilibrio della reazione di cella.  $\Delta G$  rappresenta il lavoro utile massimo che quella reazione può produrre:

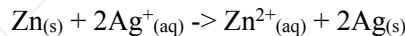
$$\Delta G = L_{\text{max}}$$

In una cella voltaica il lavoro è quello elettrico per cui, quando reagenti e prodotti sono nelle condizioni standard:

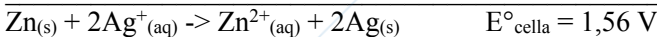
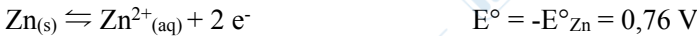
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}}$$

Le misure di fem diventano fonte di informazioni termodinamiche, così come dati termodinamici possono essere utilizzati per calcolare la fem di una cella.

Ad esempio:



Semireazioni



Ogni semireazione  $\rightarrow$  2 elettroni, cioè  $n = 2$

Costante di Faraday  $F = 9,65 \times 10^4$ . Per cui  $\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{\text{cella}} = -2 \times 9,65 \times 10^4 \text{ C} \times 1,56 \text{ V} = -3,01 \times 10^5 \text{ J}$

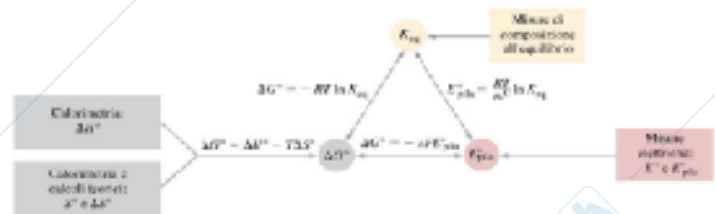
**Relazione tra K,  $\Delta G^\circ$  e  $E^\circ_{\text{cella}}$**

Le misure della fem di una cella forniscono anche una via per calcolare la costante di equilibrio della reazione di cella. Combinando la relazione  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}}$  con l'equazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , si ottiene:

da cui:

Sostituendo i valori delle costanti R e T a 25°C si ottiene:

Quindi, se è nota una qualsiasi delle tre grandezze K,  $\Delta G^\circ$  e  $E^\circ_{\text{cella}}$ , le altre due possono essere calcolate grazie alle relazioni esistenti.



$\Delta G^\circ$	$E^\circ_{\text{cella}}$	Reazione in condizioni standard
-	> 1	+ Favorisce la formazione di prodotti
0	1	0 Reagenti e prodotti sono ugualmente favoriti
+	< 1	- Favorisce la formazione di reagenti

**Equazione di Nernst**

La dipendenza della fem dalla concentrazione può essere ottenuta dall'equazione che collega la variazione di energia libera alla concentrazione. La variazione di energia libera  $\Delta G$ , è legata alla variazione di energia libera standard  $\Delta G^\circ$ .

$\text{Li}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Li}_{(s)}$	-3,04
$\text{Na}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Na}_{(s)}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}_{(s)}$	-2,38
$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}_{(s)}$	-1,66
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2_{(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	0,83
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}_{(s)}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	-0,41
$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)}$	-0,40
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$	-0,23
$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	-0,04
$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$	0,00
$\text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}_{(aq)}$	0,15
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(aq)}$	0,16
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$	0,34
$\text{I}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	0,49
$\text{Cu}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$	0,52
$\text{I}_2_{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(aq)}$	0,54
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	0,77
$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-_{(aq)}$	0,80
$\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$	0,80
$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_{(l)}$	0,85
$\text{Cl}_2_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	0,90
$2\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$	0,90
$\text{NO}_2^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,96
$\text{Br}_2_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-_{(aq)}$	1,07
$\text{O}_2_{(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)} + 14\text{H}^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,33
$\text{Cl}_2_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-_{(aq)}$	1,36
$\text{MnO}_2_{(s)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,49
$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,78
$\text{F}_2_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-_{(aq)}$	2,01
$\text{F}_2_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-_{(aq)}$	2,87

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Dove  $Q$  è il quoziente di reazione, ovvero simile all'espressione della costante di equilibrio  $K_{eq}$ .  
In questo caso, le concentrazioni sono quelle presenti nella miscela di reazione in un dato momento.  
Sostituendo  $\Delta G = -nFE$  nell'equazione  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  si ha:

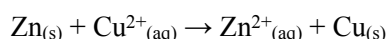
Risolviendo l'equazione si ottiene l'equazione di Nernst:

L'equazione viene di solito rappresentata usando il logaritmo in base 10:

Con  $T = 298 \text{ K}$  e la quantità  $2,303 RT/F$  vale  $0,0592$  (espresso in Volt) per cui

Questa equazione semplificata permette di trovare la fem prodotta da una cella in condizioni non standard o per determinare la concentrazione di un reagente o un prodotto misurando la fem della cella.

Ad esempio:



$n = 2 \rightarrow$  elettroni trasferiti da Zn a  $\text{Cu}^{2+}$  ed  $E^\circ = 1,10 \text{ V}$  (fem standard).

Dunque a  $T = 298 \text{ K}$  l'equazione di Nernst diventa:

La fem aumenta quando  $[\text{Cu}^{2+}]$  aumenta e  $[\text{Zn}^{2+}]$  diminuisce, quando  $[\text{Cu}^{2+}] = 5,0 \text{ M}$  e  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,050 \text{ M}$  si ha:

In generale, se le concentrazioni dei reagenti aumentano rispetto a quelle dei prodotti la fem aumenta, mentre al contrario diminuisce. Via via che la cella si scarica e i reagenti sono trasformati in prodotti il valore di  $Q$  aumenta e il valore di  $E$  diminuisce fino a  $E = 0$ . Poiché:

$$\Delta G = -nFE$$

Quando  $E = 0$  anche  $\Delta G = 0$ , ciò significa che il sistema è in equilibrio: la reazione della cella è in equilibrio e non avviene più alcuna reazione. La pila è scarica.

#### Applicazione clinica dell'Equazione di Nernst

Generalmente si pensa che il cuore sia una pompa meccanica, cioè un muscolo che fa circolare sangue attraverso una regolare contrazione. Galvani e Volta scoprirono che le contrazioni cardiache sono controllate da fenomeni elettrici. I segnali elettrici che causano il battito cardiaco sono una combinazione di elettrochimica e proprietà delle membrane semipermeabili. Le membrane cellulari hanno permeabilità variabile rispetto a importanti ioni fisiologici ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ). Le concentrazioni di questi ioni sono diverse nei fluidi intracellulari (ICF) e nei fluidi extracellulari (ECF). Nel muscolo cardiaco le concentrazioni di  $\text{K}^+$  nell'ICF e nell'ECF di solito sono rispettivamente  $135$  e  $4 \text{ mM}$ .

La differenza di concentrazione di  $\text{K}^+$  tra ICF ed ECF genera una cella a concentrazione. Anche se sono presenti gli stessi ioni da entrambe le parti della membrana si ha una differenza di potenziale tra i due fluidi, che si possono calcolare usando l'equazione di Nernst:

I cambiamenti nelle concentrazioni relative degli ioni nell'ECF e nell'ICF portano a cambiamenti nella fem della cella voltaica. Le cellule del cuore che governano la velocità della contrazione cardiaca sono chiamate cellule pacemaker, ovvero delle celle voltaiche.

#### Elettrolisi

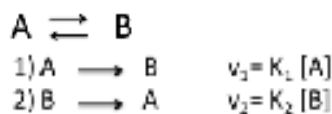
L'elettricità può essere utilizzata per decomporre il Cloruro di Sodio ( $\text{NaCl}$ ) nei suoi elementi:

Un simile processo è chiamato reazione di elettrolisi e ha luogo in una cella elettrolitica. Una cella elettrolitica è composta da due elettrodi immersi in una soluzione o in un sale fuso.

### Equilibrio Chimico e Cinetica Enzimatica

#### Equilibrio Chimico

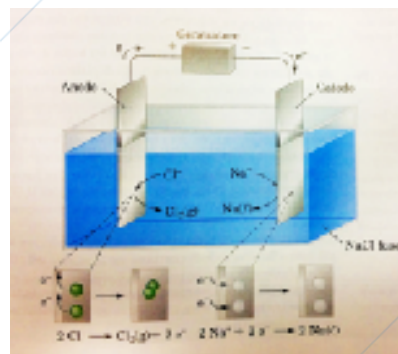
Prendiamo in considerazione una reazione reversibile:  
Per la velocità iniziale della reazione possiamo scrivere:



Dopo un intervallo di tempo  $t$  la velocità  $v_1$  con cui  $A$  scompare della controreazione che da  $B$  porta ad  $A$ . Per tale ragione, indicando con  $[A]_t$  e  $[B]_t$  le concentrazioni al tempo  $t$ , la velocità della reazione al tempo  $t$  sarà:

$$v_1' = k_1 [A]_t - k_2 [B]_t$$

Col procedere della reazione, cioè con l'aumentare di  $t$ , il valore del termine  $k_1 [A]_t$ , cioè della velocità  $v \rightarrow$ , va diminuendo perché diminuisce la concentrazione di  $[A]_t$ , ed il valore  $k_2 [B]_t$ , cioè il valore della velocità  $v \leftarrow$ , va aumentando perché



Lezione 8

aumenta la concentrazione di [B]. Dopo un certo tempo le due velocità divengono necessariamente uguali e si dice quindi che la reazione si trova in equilibrio. Di conseguenza la reazione si trova all'equilibrio quando la velocità della reazione globale si annulla:

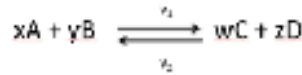
$$v_{eq} = K_1 [A]_{eq} - k_2 [B]_{eq} = 0$$

$$K_1 / K_2 = [B]_{eq} / [A]_{eq}$$

$$K_1 / K_2 = K$$

K è detta costante di equilibrio.

Nel caso di una reazione chimica reversibile più complessa si avrà:



$$K_1 / K_2 = \frac{[C]^w [D]^z}{[A]^x [B]^y} = K$$

Nel diciannovesimo secolo il chimico

francese Le Chatelier scoprì che i cambiamenti

che avvengono all'equilibrio dipendono dalla quantità di "stress" (perturbazione) applicata al sistema. La perturbazione può essere un aumento o una diminuzione della temperatura del sistema all'equilibrio, della pressione, del volume, oppure una variazione della concentrazione dei reagenti o dei prodotti. Se viene apportata una perturbazione esterna ad un sistema in equilibrio, il sistema risponde cambiando la composizione (concentrazione dei reagenti e dei prodotti) all'equilibrio in modo da minimizzare la perturbazione.

Si consideri la seguente reazione reversibile:



Aggiunta di prodotti: Spostamento della posizione dell'equilibrio

Aggiunta di reagenti: Spostamento della posizione dell'equilibrio

La progressione di una reazione enzimatica viene seguita in base alla formazione del prodotto della reazione, oppure alla scomparsa del suo substrato.

La velocità di reazione si ricava dalla quantità del prodotto formatosi o del substrato scomparso nell'unità di tempo. La velocità della reazione enzimatica decresce con il tempo. A tale progressiva diminuzione contribuiscono:

- La diminuzione della concentrazione di substrato;
- L'accumulo del prodotto della reazione;
- La denaturazione o deattivazione dell'enzima che si accentua con il tempo (temperatura, pH, etc).

### Influenza della concentrazione dell'enzima

Per una determinata concentrazione di substrato, la velocità iniziale ( $v_0$ ) è proporzionale alla concentrazione dell'enzima.

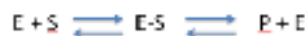
### Influenza della concentrazione del substrato

Ad una determinata concentrazione dell'enzima, la variazione della concentrazione del substrato S fa variare la velocità iniziale della reazione secondo una curva con andamento iperbolico. Man mano che la concentrazione del substrato aumenta, l'incremento della  $v_0$  diminuisce progressivamente fino al raggiungimento asintotico della velocità massima ( $v_{max}$ ). Sopra questo limite l'ulteriore aumento del [S] non modifica più la  $v_0$

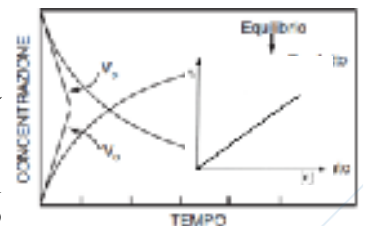
### Costante di Michaelis e Menten

Il peculiare effetto della concentrazione del substrato sulla velocità di reazione trova il suo rationale nella teoria postulata da Michaelis e Menten.

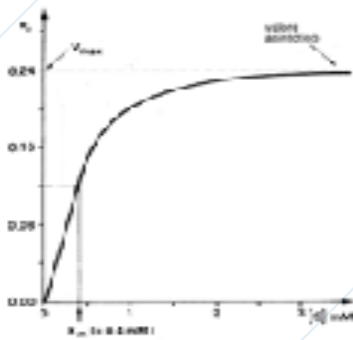
Secondo questa teoria l'enzima E che, per definizione, è a concentrazione costante, reagisce con il substrato S per formare il complesso enzima-substrato (E-S) questo va incontro ad una trasformazione molecolare che porta alla liberazione del prodotto P ed alla rigenerazione dell'enzima libero E:



La quantità di P dipende direttamente dalla concentrazione di E-S e solo secondariamente dalla concentrazione di S. Un incremento di S determina un aumento proporzionale di E-S, che a sua volta si traduce in un aumento lineare della velocità di reazione. Essendo E costante, ciò vale fino ad una certa concentrazione di S. Oltre questa concentrazione, ad



un ulteriore aumento di S non corrisponde più un aumento proporzionale di E-S in quanto la quantità di E diventa un fattore limitante la formazione di E-S.



Allorché la concentrazione di S diventa sufficiente a mantenere tutto l'enzima in forma di E-S, l'ulteriore aumento di S non ha più nessun effetto. Questa condizione si definisce stato stazionario. A questo punto l'enzima è saturato ed ha raggiunto la sua massima azione catalitica ( $v_{max}$ ); per questo motivo la curva iperbolica viene anche chiamata curva di saturazione.

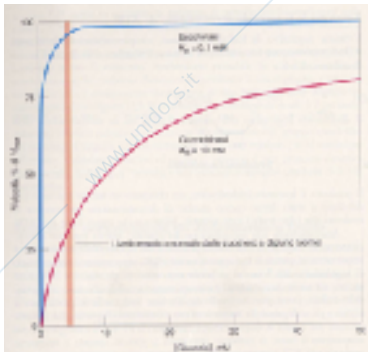
L'elaborazione matematica di questi concetti ha portato alla formulazione dell'equazione di Michaelis-Menten:

$$V_0 = V_{max} \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

Dove  $K_m$  è la costante di Michaelis-Menten corrispondente alla concentrazione di substrato in corrispondenza della quale la velocità è semimassimale.

La costante di Michaelis e Menten esprime quantitativamente l'affinità dell'enzima per il substrato: minore è il valore della  $K_m$ , maggiore è l'affinità. Se l'affinità dell'enzima per un determinato substrato è elevata, bastano poche molecole di substrato per saturare l'enzima e per raggiungere il valore critico della  $V_{max}$ .

Enzima	Substrato	$K_m$ (mM)
Anidrasi carbonica	$H_2CO_3$	12
Chimotripsina	N-benzilargininossime	2,5
	N-formilargininossime	12
	N-acetilargininossime	32
	Glicil-argininossime	122
	Acetil-Lisotolossime	5
Isocasi	Glucosio	0,15
	Fruktosio	1,5
TriClorofosfatasi	Lattosio	4
Glucosammina-ossidasi	$NH_4$	57
	Glutammato	0,12
	$\alpha$ -Chetoglutarato	2
	NAD <sup>+</sup>	0,025
	NADH	0,018
amminonitrilasi	$\beta$ -Chetoglutarato	0,1
	Ossalato	0,04
	Gliammato	4
Teonina deaminasi	Teonina	5
Arginina-asi	Arginina	0,003
	RNA <sup>+</sup>	0,0004
	ATP	0,3
Piruvato carbossilasi	$HCO_3^-$	1,0
	Piruvato	0,4
	ATP	0,06
Penicillinasasi	Benzilpenicillina	0,05
Isocasi	Lac-N-acetilglucosammina	0,006



Lezione 9

### Acidi e basi

Gli acidi e le basi costituiscono un gruppo importante di composti organici e inorganici responsabili di un particolare comportamento chimico che li coinvolge in reazioni che avvengono per mezzo del trasferimento di ioni  $H^+$ .

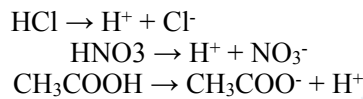
#### Acidi e basi secondo Arrhenius

Una delle prime teorie sugli acidi e le basi fu formulata nel 1884 dal chimico svedese Svante Arrhenius.

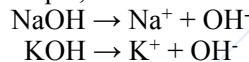
Secondo tale teoria:

- Acidi -> sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni  $H^+$  (ioni idrogeno);
- Basi -> sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni  $OH^-$  (ioni idrossido o ioni ossidrilici).

Quindi, secondo la teoria di Arrhenius, sono acidi  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ , dato che, in acqua si dissociano in tal modo:



Sono basi, per esempio  $NaOH$  e  $KOH$  dato che, in acqua, si dissociano nei modi seguenti:



Inoltre secondo questa teoria:

- Una soluzione è acida se contiene un eccesso di ioni idrogeno, basica se contiene un eccesso di ioni idrossido;
- Un acido o una base si definiscono forti se si dissociano completamente; la reazione di dissociazione è irreversibile;
- Un acido o una base si definiscono deboli se si dissociano parzialmente; la reazione di dissociazione è reversibile e raggiunge un equilibrio tra le specie dissociata ed indissociata.

Alla teoria di Arrhenius si possono però muovere degli appunti: l'attribuzione di una sostanza alla categoria degli acidi o delle basi è subordinata al fatto di usare come solvente l'acqua. Non si può parlare di acido o di base in un solvente diverso dall'acqua, o addirittura in assenza di solvente. Inoltre alcune strutture non prevedono la presenza di  $H$  o  $OH$  (ad esempio  $NH_3$ ).

#### Acidi e basi secondo Bronsted e Lowry

Lo scienziato danese J. N. Bronsted e l'inglese T. M. Lowry nel 1923, indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una teoria sul comportamento degli acidi e delle basi, che teneva conto del trasferimento dei protoni  $H^+$ , definendo:

- Acido -> sostanza capace di cedere ioni  $H^+$  (protoni);
- Base -> sostanza capace di acquistare ioni  $H^+$  (protoni).

Secondo Bronsted e Lowry, l'acido può donare il protone solo in presenza di una base che lo accetti. Pertanto non esistono acidi e basi come tali, ma solo coppie di acidi e basi che in soluzione acquosa danno luogo a una reazione: la reazione acido-base. La reazione tra  $NH_3$  e  $H_2O$  è una reazione acido-base in quanto l'acido (acqua) cede un protone alla base (ammoniaca,  $NH_3$ ) formando lo ione ammonio e lo ione ossidrilico  $OH^-$ :



Se, però, prendiamo in considerazione la reazione inversa:

Ne deduciamo che in questo caso è lo ione ammonio  $NH_4^+$  che si comporta da acido in quanto cede un protone  $H^+$  allo ione



$OH^-$  che si comporta invece da base. Pertanto, la reazione acido-base è una reazione di equilibrio che può essere così



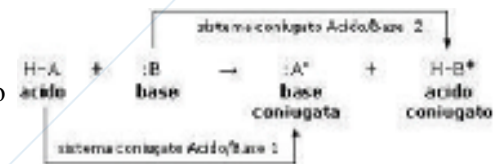
rappresentata:

Il primo membro dell'equazione contiene una specie che si comporta da base ( $NH_3$ ) e una che si comporta da acido (acqua), mentre il secondo membro contiene l'acido e la base che si sono formati e che vengono denominati rispettivamente acido coniugato ( $NH_4^+$ ) e base coniugata ( $OH^-$ ). Pertanto:

-  $NH_4^+$  è l'acido coniugato della base  $NH_3$ ;

-  $OH^-$  è la base coniugata dell'acido  $H_2O$ .

Generalizzando, se si indica con  $:B$  una generica base e con  $HA$  un generico acido, l'equilibrio della reazione acido-base può essere così schematizzato:



Dove  $HB^+$  è l'acido coniugato della base  $:B$  e  $:A^-$  è la base coniugata dell'acido  $HA$ .

La teoria di Lewis, proposta nel 1923 dal chimico americano G. Lewis, rappresenta una ulteriore estensione del concetto di acido-base rispetto alla teoria di Bronsted-Lowry.

### Acidi e basi secondo Lewis

Secondo la teoria di Lewis si definisce:

- Acido  $\rightarrow$  sostanza in grado di accettare una coppia di elettroni;

- Base  $\rightarrow$  sostanza in grado di cedere una coppia di elettroni non condivisi.

La reazione tra una base di Lewis ( $:B$ ) e un acido di Lewis ( $A$ ) forma un addotto o complesso ( $B:A$ ).



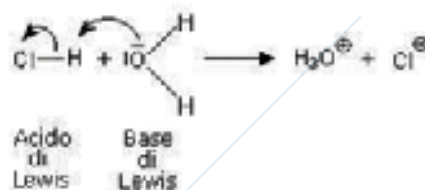
La reazione tra un acido e una base di Lewis viene rappresentata con frecce curve che partono dal doppietto elettronico della base e giungono all'orbitale vuoto dell'acido.

Per esempio, la reazione:



Viene rappresentata in questo modo:

### Prodotto ionico dell'acqua e acidità delle soluzioni



Se si misura la conducibilità dell'acqua con strumenti sufficientemente sensibili, si osserva che, sia pure in minima quantità, conduce la corrente elettrica. Questo significa che nell'acqua sono presenti degli ioni, anche se in concentrazione molto limitata; questi ioni si formano secondo la seguente reazione:



Si tratta di un normale equilibrio acido-base secondo il quale una molecola d'acqua si comporta da acido e un'altra molecola di acqua si comporta da base. Questa reazione è detta di autoionizzazione o di autoprotolisi.

### Prodotto ionico dell'acqua e costante di equilibrio

La costante di equilibrio per questa reazione può essere espressa nel seguente modo:

$$K_{eq} \cdot [H_2O]^2 = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Il valore della concentrazione dell'acqua  $[H_2O]$  è un valore costante e può essere inglobato nella  $K_{eq}$ . Il prodotto tra  $K_{eq}$  e  $[H_2O]^2$  è pertanto un valore costante che viene indicato con il simbolo  $K_w$ . La relazione diventa:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Il  $K_w$  è quindi un valore costante che viene denominato prodotto ionico dell'acqua. Alla temperatura di 25°C, il suo valore determinato sperimentalmente risulta essere pari a  $1,0 \cdot 10^{-14}$ . Pertanto si ha:

### Acidità e basicità delle soluzioni

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Come si vede dall'equilibrio di autoprotolisi, da una molecola di  $H_2O$  si ottiene uno ione  $H^+$  e uno ione  $OH^-$ . Possiamo perciò ritenere che la concentrazione degli ioni  $H^+$ , ovvero degli ioni  $H^+$ , è uguale a quella degli ioni  $OH^-$ , quindi in acqua pura si avrà:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

L'acqua pura, avendo una concentrazione di ioni  $H^+$  uguale a quella degli ioni  $OH^-$ , pari a  $10^{-7}$ , viene definita neutra.

La relazione  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  vale non soltanto per l'acqua pura, ma per qualsiasi soluzione acquosa. Se in acqua viene messo un acido che, dissociandosi, fa aumentare la concentrazione degli ioni  $H^+$ , la concentrazione di quelli  $OH^-$  diminuisce e tale soluzione viene detta acida. Se invece viene aggiunta una sostanza che fa aumentare la concentrazione degli ioni  $OH^-$ , la concentrazione degli ioni  $H^+$  diminuisce e tale soluzione viene detta basica.

Tutte le volte che si ha un aumento o una diminuzione della concentrazione degli ioni  $H^+$  si ha contemporaneamente una diminuzione o un aumento della concentrazione degli ioni  $OH^-$ . Conoscendo la  $[OH^-]$  è possibile calcolare la  $[H^+]$  tramite la seguente formula:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{e viceversa} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Esercizio: calcolare la  $[OH^-]$  di una soluzione acquosa che ha una concentrazione di ioni idrogeno  $[H^+]$  pari a  $10^{-5}$ .

$$[OH^-] = K_w / [H^+] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$$

La soluzione pertanto risulta acida.

### Il pH

Essendo in soluzioni acquose le concentrazioni degli ioni  $H^+$  e degli ioni  $OH^-$  espresse da valori molto piccoli, da un punto di vista pratico è conveniente utilizzare un operatore matematico che permette di operare con numeri più semplici. Tale operatore è il pH.

Si definisce pH il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni  $H^+$ :

Si definisce pOH il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni  $OH^-$ :

A 25°C, essendo  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  in base alle proprietà dei logaritmi, si ha:

$$\begin{aligned} pH &= -\log [H^+] \\ pOH &= -\log [OH^-] \end{aligned}$$

$$pH + pOH = 14$$

### Scala del pH

La scala del pH è compresa tra 0 e 14. In base al valore del pH una soluzione può essere:

- Neutra ->  $pH = 7$ ;

- Acida ->  $pH < 7$ ;

- Basica ->  $pH > 7$ .

### Forza degli acidi e delle basi

Gli acidi e le basi, posti in soluzione acquosa, assumono comportamenti diversi, in base ai quali vengono classificati come forti o deboli. Sono considerati forti quegli acidi e quelle basi che in acqua sono completamente ionizzati.

- Secondo la teoria di Bronsted e Lowry, sono acidi forti quelli che cedono protoni all'acqua in maniera completa; di conseguenza, le basi forti sono quelle che acquistano in maniera completa protoni dall'acqua.

Dire che un composto è completamente ionizzato o dissociato significa affermare che passando in soluzione tutte le sue molecole si trasformano in ioni. Per esempio, se poniamo in acqua l'acido nitrico (acido forte), ci saranno in soluzione solo ioni  $H^+$  e ioni  $N$ :



Fra i tanti acidi noti, sono pochi quelli che si comportano da acidi forti. Tra questi ricordiamo l'acido perclorico  $HClO_4$ , l'acido nitrico  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ .

Gli idrossidi del I e del II gruppo della tavola periodica costituiscono invece le basi forti. Tra queste ricordiamo l'idrossido di sodio  $NaOH$ ,  $LiOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$ . Alcuni idrossidi del gruppo II, l'idrossido di magnesio  $Mg(OH)_2$  e l'idrossido di calcio  $Ca(OH)_2$ , pur essendo basi forti sono poco solubili: essi dunque, benché la loro dissociazione in acqua sia completa, in soluzione liberano pochi ioni  $OH^-$  a causa della difficoltà a sciogliersi.

- Gli acidi e le basi deboli invece, quando si sciolgono in acqua, si ionizzano solo in minima parte



[H <sup>+</sup> ]	pH	[OH <sup>-</sup> ]	pOH	Tipo di soluzione
10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>-13</sup>	13	acida
10 <sup>-2</sup>	2	10 <sup>-12</sup>	12	acida
10 <sup>-3</sup>	3	10 <sup>-11</sup>	11	acida
10 <sup>-4</sup>	4	10 <sup>-10</sup>	10	acida
10 <sup>-5</sup>	5	10 <sup>-9</sup>	9	acida
10 <sup>-6</sup>	6	10 <sup>-8</sup>	8	acida
10 <sup>-7</sup>	7	10 <sup>-7</sup>	7	Neutra
10 <sup>-8</sup>	8	10 <sup>-6</sup>	6	basica
10 <sup>-9</sup>	9	10 <sup>-5</sup>	5	basica
10 <sup>-10</sup>	10	10 <sup>-4</sup>	4	basica
10 <sup>-11</sup>	11	10 <sup>-3</sup>	3	basica
10 <sup>-12</sup>	12	10 <sup>-2</sup>	2	basica
10 <sup>-13</sup>	13	10 <sup>-1</sup>	1	basica

tendendo a rimanere in forma indissociata. Per esempio l'acido acetico, in soluzione, libera solo pochi ioni  $H^+$  e  $CH_3COO^-$ :

Da un punto di vista quantitativo, la forza degli acidi e delle basi è determinata dal valore della costante acida o basica. Tanto più elevato è il valore della costante, tanto più forte è l'acido o la base.

### Costante di ionizzazione acida e costante di ionizzazione basica

La forza di un acido può essere determinata dal valore della sua costante acida.

Consideriamo la dissociazione in acqua di un acido debole, per esempio dell'acido acetico:

E scriviamo la costante di equilibrio della  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$  reazione:  
Da cui:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [H_2O]}$$

$$K_{eq} \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Dato che l'acido acetico, essendo un acido debole è poco dissociato, la quantità di acqua che da esso accetta protoni è tanto piccola che la concentrazione all'equilibrio dell'acqua si può ritenere uguale a quella iniziale. Quindi il prodotto tra  $K_{eq}$  e  $[H_2O]$  si può considerare costante e lo si indica con  $K_a$ . La formula precedente, pertanto può essere scritta nel seguente modo:

La costante  $K_a$  è detta costante di ionizzazione acida (dell'acido acetico nel caso specifico).

Per un generico acido HA che si dissocia secondo il seguente equilibrio:

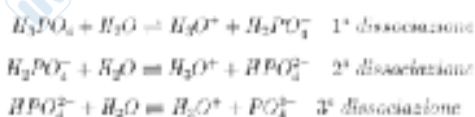


Possiamo scrivere:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{[H_2O]} \cdot [A^-]}{[HA]_{[H_2O]}}$$

Quanto più l'acido è debole, cioè quanto più l'equilibrio della reazione di dissociazione è spostato a sinistra, tanto più piccolo è il valore della sua costante acida  $K_a$ . In altre parole, il valore della costante acida  $K_a$  è la misura della forza di un acido: tra due acidi, il più forte è quello che ha la costante acida più grande.

Nel caso di acidi poliprotici, dato che la dissociazione avviene per gradi, si hanno costanti acide di prima, seconda e terza dissociazione. Per l'acido fosforico che è un acido debole, si ha:



Per ciascuna di esse la costante acida ha un determinato valore diverso.

### Costante di ionizzazione basica

Se si considera la reazione dell'ammoniaca in acqua e  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$  si ripete il ragionamento fatto per l'acido acetico, si ottiene:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

La costante  $K_b$  è detta costante basica (dell'ammoniaca nel caso specifico). Analogamente a quanto detto sugli acidi, tanto più debole è la base, tanto più piccolo è il valore della sua costante basica.

### pH di acidi e basi forti

Per calcolare il pH di una soluzione di un acido forte o il pOH di una soluzione di una base forte, nel caso in cui si tratti di acidi e basi monoprotiche, basta conoscere la concentrazione  $C_a$  dell'acido o la concentrazione  $C_b$  della base espresse in termini di molarità.

In questi casi, infatti, poiché gli acidi e le basi sono completamente dissociati,  $C_a$  corrisponde alla concentrazione degli ioni  $[H^+]$  mentre  $C_b$  corrisponde a quella degli ioni  $[OH^-]$ .

### Calcolo del pH di un acido forte monoprotico

Per un acido forte monoprotico valgono le seguenti formule:

$$C_a = [H^+] \quad \text{da cui} \quad pH = -\log C_a$$

### Calcolo del pH di una base forte monoprotica

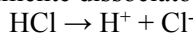
Per una base forte monoprotica valgono le seguenti formule:

$$C_b = [OH^-] \quad \text{da cui} \quad pOH = \log C_b$$

Esercizi

1. Calcolare il pH di una soluzione di acido cloridrico HCl, la cui concentrazione  $C_a = 10^{-3}$  M.

L'acido cloridrico è un acido forte e quindi completamente dissociato:



Pertanto:

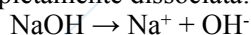
$$[H^+] = C_a = 10^{-3} \text{ M}$$

Da cui:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-3} = 3$$

2. Calcolare il pH di una soluzione di idrossido di sodio NaOH, la cui concentrazione è  $C_b = 0,01$  M.

L'idrossido di sodio è una base forte e quindi completamente dissociata:



Pertanto:

$$[\text{OH}^-] = C_b = 0,01 \text{ M}$$

Da cui:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,01 = 2$$

Ricordando che  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , si ha:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

### pH di acidi e basi deboli

Gli acidi e le basi deboli in soluzione si ionizzano solo parzialmente tendendo a rimanere per buona parte indissociati. Per un generico acido debole HA, l'equilibrio di dissociazione è espresso dall'equazione:



La cui costante acida è:

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

Volendo calcolare il pH di una soluzione di un acido debole HA, indichiamo con  $C_a$  la sua concentrazione molare iniziale, teorica, prima della dissociazione.

Indicando con X la quantità di HA che si dissocia, all'equilibrio avremo che  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = X$  infatti da X mol/L di HA che si dissociano otterremo X mol/L di  $\text{H}^+$  e X mol/L di  $\text{A}^-$ , mentre la concentrazione di HA che resta all'equilibrio sarà  $C_a - X$ , cioè la quantità iniziale meno quella che si è dissociata. Sostituendo si ha che:

$$K_a = \frac{X \cdot X}{C_a - X} = \frac{X^2}{C_a - X}$$

Essendo HA un acido debole, la maggior parte dell'acido resta indissociato. Il valore di X è trascurabile rispetto al valore di  $C_a$  (cioè la quantità di HA che si dissocia è trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale dell'acido), pertanto con buona approssimazione possiamo affermare che  $C_a - X = C_a$ . L'espressione della  $K_a$  può essere quindi così riscritta: e ricordando che  $X = [\text{H}^+]$ :

Da cui possiamo scrivere la formula finale per il calcolo della  $[\text{H}^+]$  di un acido debole:

$$K_a = \frac{X^2}{C_a} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

Dalla quale si può ricavare il pH:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_a - \log C_a)$$

### Calcolo del pH di basi deboli

Analogamente, per il calcolo della  $[\text{OH}^-]$  per una base debole, usando lo stesso procedimento, si avrà:

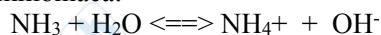
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

Dove  $K_b$  è la costante della base e  $C_b$  la sua concentrazione. Dalla relazione precedente si può ricavare la formula per il calcolo del pOH:

Esercizio: calcolare il pH di una soluzione 0,1M di ammoniaca sapendo che  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_b - \log C_b)$$

Scriviamo l'equazione di ionizzazione dell'ammoniaca:



Applicando la formula e sostituendo gli opportuni valori si ha:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log (1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87 \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 2,87 = 11,13 \end{aligned}$$

Lezione 10

### Soluzioni Tampone

Le soluzioni tampone sono soluzioni contenenti miscele di soluti che impediscono significative variazioni di pH per aggiunta di moderate quantità di acidi e di basi forti. Esse possono contenere, in concentrazioni all'incirca uguali e contemporaneamente o un acido debole e la sua base coniugata (ad esempio:  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ ) oppure una base debole e il suo acido coniugato (es.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ).



Per vedere a cosa è dovuto l'effetto tampone di queste soluzioni, consideriamo una soluzione formata da acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e acetato di sodio  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . L'acido acetico, essendo debole, si dissocia solo parzialmente:

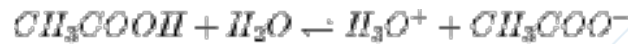
Mentre l'acetato di sodio si dissocia completamente:

Il sale ha lo scopo di aumentare la concentrazione dello ione  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  cioè dello stesso ione che si forma, però in piccole



quantità, per dissociazione dell'acido debole. In questo modo si ottiene una soluzione con concentrazioni di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  molto vicine tra loro; ed è proprio questo che determina l'effetto tamponante della soluzione.

Se si aggiunge dell'acido forte alla soluzione tampone, aumenta la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ma tale aumento viene annullato dagli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  presenti nella soluzione, dato che, per ristabilire l'equilibrio, la reazione procede da destra verso sinistra.



Se si aggiunge della base forte alla soluzione tampone, gli ioni  $\text{OH}^-$  della base neutralizzano subito i pochi ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  presenti nella soluzione, però altri se ne formano in continuazione per dissociazione dell'acido. Il processo ha termine solo quando tutti gli ioni  $\text{OH}^-$  risultano neutralizzati; in questo caso la reazione procede da sinistra a destra.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] K_a / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

-  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  indica la concentrazione dell'acido che compone il tampone;

-  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  indica la concentrazione della base coniugata (derivante prevalentemente dalla dissociazione del sale acetato di sodio che compone il tampone).

$$[\text{H}^+] =$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log$$

Quest'ultima è detta equazione di Henderson-Hasselbalch.

#### Determinazione della $[\text{H}^+]$ di un tampone

Consideriamo una soluzione tampone formata da un acido debole e la sua base coniugata (es.  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ ). È possibile determinare la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  della soluzione con la seguente formula:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

Dove  $K_a$  è la costante di ionizzazione dell'acido,  $C_a$  è la concentrazione dell'acido nella soluzione tampone e  $C_s$  è la concentrazione del sale nella soluzione tampone.

#### Determinazione della $[\text{OH}^-]$ di un tampone

Consideriamo una soluzione tampone formata da una base debole e dal suo acido coniugato (ad esempio  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$ ). È possibile determinare la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  della soluzione per mezzo della seguente formula:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

Dove  $K_b$  è la costante di ionizzazione della base,  $C_b$  è la concentrazione della base nella soluzione tampone e  $C_s$  è la concentrazione del sale nella soluzione tampone.

Esercizi

1. Calcolare la variazione di pH di una soluzione tampone 0,1M sia in acido acetico che in acetato, quando si aggiungono 0,01 mol/l di HCl, sapendo che  $K_a$  dell'acido acetico è  $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

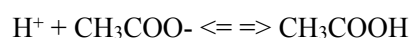
Il pH iniziale della soluzione tampone si calcola dalla relazione:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot C_a / C_s = (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1) / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Dove  $C_a$  è la concentrazione dell'acido acetico e  $C_s$  è la concentrazione dell'acetato.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

Dopo l'aggiunta di 0,01 mol/l di HCl si ha che questo reagisce in modo quantitativo con lo ione acetato secondo la seguente reazione:



Il numero delle moli dell'acido acetico aumenta di una quantità pari al numero di moli di HCl aggiunte, mentre il numero di moli di acetato diminuisce di una uguale quantità:

$$C_a = (0,1 + 0,01) = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$C_s = (0,1 - 0,01) = 0,09 \text{ mol/l}$$

La nuova concentrazione idrogenionica risulta:

$$[H^+] = K_a \cdot C_a / C_s = (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,11) / 0,09 = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (2,2 \cdot 10^{-5}) = 4,65$$

Con una variazione di pH molto piccola, infatti:

$$\Delta pH = 4,74 - 4,65 = 0,09$$

2. Prendiamo in considerazione la molecola di acido acetilsalicilico (Aspirina®) e analizziamo il suo comportamento sia in ambiente neutro sia in ambiente acido.

- In ambiente acido

pH stomaco = 1,4

pK<sub>a</sub> del farmaco = 3,4

Con questi due dati, risolviamo la formula di Henderson-Hasselbach:

$$[A^-]/[AH] = 10^{(pH - pK_a)} = 10^{(1,4 - 3,4)} = 10^{-2} = 1/100$$

In questo esempio possiamo dire che prevale la forma indissociata, quindi maggiormente lipofila e facile da assorbire. Ricordiamo che un acido debole in un ambiente acido è maggiormente assorbibile. Però se l'Aspirina viene presa a stomaco vuoto c'è la possibilità di incorrere a ulcere della mucosa gastrica.

- In un ambiente neutro

pH plasma = 7,4

pK<sub>a</sub> del farmaco = 3,4

Con questi due dati, risolviamo la formula di Henderson-Hasselbach:

$$[A^-]/[AH] = 10^{(pH - pK_a)} = 10^{(7,4 - 3,4)} = 10^4 = 10000$$

In questo esempio possiamo dire che prevale la forma dissociata e come detto nell'esempio di prima un acido debole viene maggiormente assorbito con un pH acido.

È molto importante ricordare che se abbiamo un farmaco acido debole e lo mettiamo in un ambiente acido, ne favoriamo l'assorbimento. Se invece lo stesso medicinale lo si mette in un ambiente basico la sua possibilità di assorbimento diventa scarsa.

FARMACO ACIDO DEBOLE →  
FARMACO BASE DEBOLE →

ASSORBITO BENE IN AMBIENTE ACIDO  
ASSORBITO BENE IN AMBIENTE

BASICO

### Sistemi Tampone Fisiologici

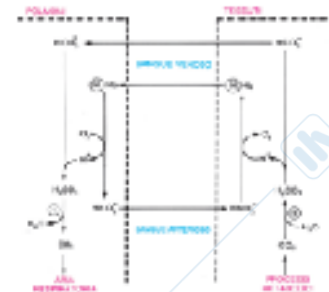
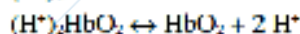
L'anidride carbonica e lo ione bicarbonato costituiscono pertanto una coppia coniugata acido-base di Bronsted e Lowry ed essendo entrambe presenti nel sangue in concentrazione significativa formano un sistema tampone per il quale vale la legge di Henderson e Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

Il principale tampone proteico del sangue è costituito dall'emoglobina, la proteina contenuta nei globuli rossi e capace di combinarsi reversibilmente con l'ossigeno. L'emoglobina (abbreviata Hb) è una macromolecola proteica formata da quattro subunità uguali a due a due (e dette α e β; l'intera molecola è schematizzata come α<sub>2</sub>β<sub>2</sub>). Può trovarsi nel sangue nelle forme desossigenata ed ossigenata (parzialmente o totalmente), che indicheremo genericamente come Hb ed HbO<sub>2</sub>, avvertendo che nel sangue venoso è presente una miscela delle due mentre nel sangue arterioso si trova quasi esclusivamente HbO<sub>2</sub>.

La molecola di Hb presenta vari gruppi ionizzabili, ma nell'intervallo di pH fisiologico del sangue si comporta come un acido debole biprotico con i due pK<sub>a</sub> uguali tra loro (questo è possibile perché i gruppi ionizzabili si trovano su subunità diverse e non si influenzano tra loro). Tenendo conto di quanto detto e del fatto che la concentrazione di Hb è circa 5 mM nei globuli rossi e circa 2,5 mM nel sangue intero, si può ritenere che la concentrazione dell'Hb come tampone corrisponda a circa un quinto di quella del sistema anidride carbonica bicarbonato.

Il pK<sub>a</sub> apparente dell'Hb dipende dal suo stato di ossigenazione in modo tale che Hb è un acido più debole di HbO<sub>2</sub>:



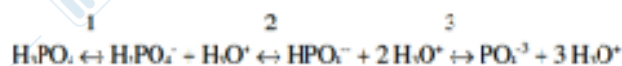
pK<sub>a</sub> = 7,8

pK<sub>a</sub> = 7,0

È evidente che l'Hb è un buon tampone al pH del sangue: infatti entrambi i suoi pK<sub>a</sub> sono prossimi a 7,4.

Bisogna inoltre considerare che la variazione del pK<sub>a</sub> conseguente all'ossigenazione dell'Hb va nella direzione di migliorare ulteriormente il suo potere tampone; infatti:

- Nel sangue venoso, che è più acido, l'Hb è in parte desossigenata ed il suo  $pK_a$  è maggiore del pH del sangue; pertanto l'Hb si combina con  $H^+$  e si oppone all'acidificazione causata dal rilascio di  $CO_2$  da parte dei tessuti;
  - Nel sangue arterioso, che è più basico, l'Hb è completamente ossigenata ( $HbO_2$ ) ed il suo  $pK_a$  è più basso del pH; pertanto l' $HbO_2$  rilascia  $H^+$  e si oppone all'alcalinizzazione causata dall'eliminazione respiratoria della  $CO_2$ .
- Si vede quindi che l'azione tampone dell'Hb è sinergica con quella della  $CO_2$  ed i due sistemi lavorano meglio insieme di come farebbero se fossero isolati ed indipendenti.
- Lo ione fosfato ha una bassa concentrazione nel sangue (circa 1,5 mM) ed il suo effetto tampone è pertanto meno rilevante di quello della  $CO_2$  e dell'Hb.



I tre  $pK_a$  a  $37^\circ C$  sono:  $pK_{a,1}=2,5$ ;  $pK_{a,2}=7,1$ ;  $pK_{a,3}=12$ .

Si vede che soltanto il secondo  $pK_a$  è abbastanza prossimo al pH del sangue da consentire una popolazione significativa di entrambe le specie della coppia coniugata acido-base; pertanto il tampone fosfato nel sangue è effettivamente costituito dalla sola coppia  $H_2PO_4 / HPO_4$ ; le altre specie ( $H_3PO_4$  e  $PO_4^{3-}$ ) presentano invece una concentrazione trascurabile.

Lezione 11

### Proteine trasportatrici di ossigeno

Negli animali superiori il trasporto dell'ossigeno da parte di specifiche molecole vettrici è condizione imposta dalla bassa solubilità dell'ossigeno in acqua. L'emoglobina contenuta nei globuli rossi del sangue, trasporta l'ossigeno dell'aria dai polmoni ai tessuti. Grazie all'emoglobina la capacità di trasporto di un litro di sangue passa da 5 a 250 ml di ossigeno. La mioglobina, contenuta principalmente nelle fibrocellule del miocardio e del muscolo scheletrico lega anche essa l'ossigeno e funge sia da riserva che da facilitatrice della diffusione intracellulare.

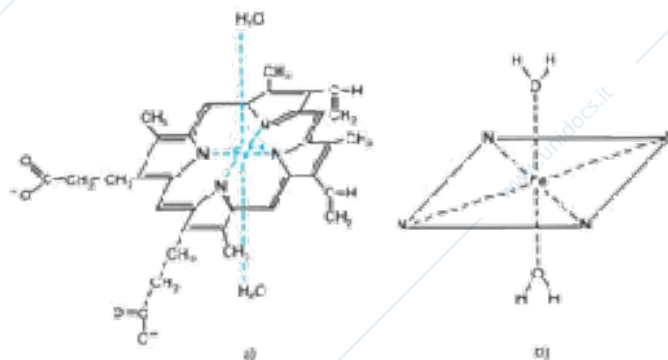
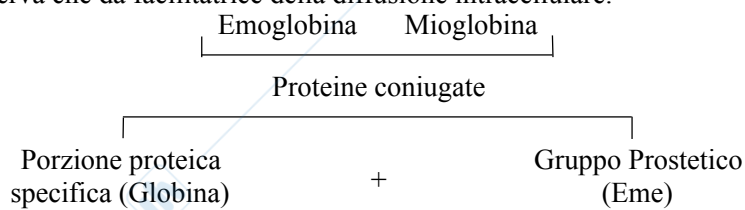


Figura 8.2 Formula di struttura completa (a) e semplificata (b) dell'eme libero.

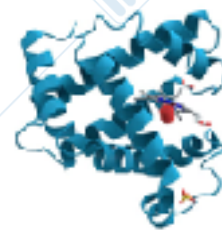
### Mioglobina

La mioglobina è costituita da 153 residui aminoacidici ed è una proteina globulare costituita da una singola catena polipeptidica avvolta su sé stessa a formare 8 alfa-eliche, a differenza dell'emoglobina, che è tetramerica. Da ciò deriva il fatto che la mioglobina è capace di legare solo una molecola di ossigeno per volta.

La funzione della globina è quella di creare intorno all'eme un ambiente idrofobico tale da preservare il ferro allo stato ridotto e permettere il legame con l'ossigeno.

### Emoglobina

È un'oloproteina tetramerica solubile, pesante circa 64.000 dalton. Le catene del tetramero fisiologicamente sono a due a due uguali: due appartenenti alla classe  $\alpha$  (in arancione nella figura) e due alla classe  $\beta$  (in azzurro). La struttura quaternaria conferisce all'emoglobina proprietà funzionali peculiari che consentono a questa molecola di esplicare al meglio la sua funzione di trasportatrice di ossigeno nel sangue.

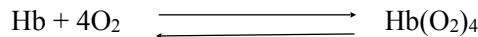


## Funzioni dell'emoglobina

- Trasporto dell'ossigeno dai polmoni ai tessuti;
- Azione tampone sul pH del sangue;
- Trasporto della CO<sub>2</sub> dai tessuti ai polmoni.

## Trasporto dell'ossigeno

La principale funzione dell'emoglobina è quella del trasporto nel sangue dell'ossigeno dai polmoni ai tessuti. La quantità di ossigeno che si combina con l'emoglobina dipende innanzi tutto dalla tensione o pressione parziale di ossigeno. Considerando che una molecola di emoglobina contiene 4 gruppi eme, ognuno capace di legare reversibilmente una molecola di ossigeno, la reazione dell'emoglobina con l'ossigeno avviene secondo il seguente equilibrio:



Ad elevate tensioni di ossigeno, quali si hanno nei polmoni, l'equilibrio è spostato verso destra; a basse tensioni, quali si hanno nei tessuti periferici, l'equilibrio è spostato verso sinistra.

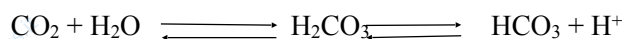
La forma sigmoidale dell'emoglobina è dovuta all'interdipendenza funzionale dei suoi 4 gruppi eme. Infatti la costante di equilibrio relativa alla combinazione dell'ossigeno con ognuno di essi è influenzata dallo stato di ossigenazione degli altri. In altre parole, mentre il primo eme si combina lentamente con l'ossigeno, il secondo, per influenza del primo già ossigenato, si combina più velocemente e così via il terzo ed il quarto. (Effetto cooperativo).

## Fattori che influenzano l'affinità dell'emoglobina per l'ossigeno

- Pressione della CO<sub>2</sub> e pH;
- Temperatura;
- 2,3-bisfosfoglicerato (BPG);

## Pressione della CO<sub>2</sub> e pH

Con l'aumento della pressione parziale di CO<sub>2</sub> aumenta la pO<sub>2</sub> richiesta per la saturazione dell'emoglobina. Lo stesso effetto si ha aumentando la concentrazione di H<sup>+</sup> per cui l'affinità dell'emoglobina per l'O<sub>2</sub> aumenta con il pH e diminuisce con il diminuire di questo. Poiché la CO<sub>2</sub> è presente in soluzione prevalentemente in forma di acido carbonico, l'effetto della CO<sub>2</sub> è attribuibile alla relativa diminuzione del pH. A causa della dissociazione dell'acido carbonico il pH si abbassa man mano che si accumula CO<sub>2</sub>:



Dal suo scopritore, l'effetto del pH o della CO<sub>2</sub> sulla dissociazione dell'emoglobina è denominato effetto Bohr.

La risposta della emoglobina al pH (effetto Bohr) si può esprimere mediante la seguente reazione:



Questa reazione indica che un aumento di H<sup>+</sup> nei tessuti, spostando il decorso della reazione da sinistra a destra, induce il rilascio di O<sub>2</sub> con concomitante protonazione dell'Hb e diminuzione di H<sup>+</sup>. Per contro, un aumento di O<sub>2</sub> nei polmoni sposta l'equilibrio da destra a sinistra con rilascio di protoni e legame con l'ossigeno.

## Funzioni dell'emoglobina

- Trasporto dell'ossigeno dai polmoni ai tessuti;
- Azione tampone sul pH del sangue;
- Trasporto della CO<sub>2</sub> dai tessuti ai polmoni.

## Azione tampone

L'azione tampone della emoglobina sul pH del sangue avviene con due meccanismi:

- Meccanismo molecolare -> si basa sull'intervento dei gruppi ionizzabili dell'emoglobina aventi valori di pK prossimi al valore del pH del sangue. Questi gruppi, costituiti dai 38 residui dell'istidina, possono assumere o cedere protoni con il variare del pH.
- Meccanismo funzionale -> si basa sull'effetto Bohr. Quando l'Hb reagisce con O<sub>2</sub> la sua struttura quaternaria subisce una modificazione conformazionale che consegue allo spostamento del Fe<sup>2+</sup> rispetto al piano dell'anello porfirinico

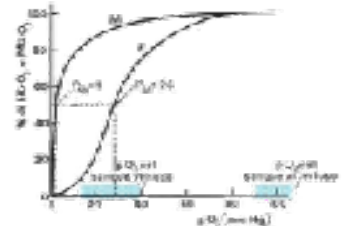
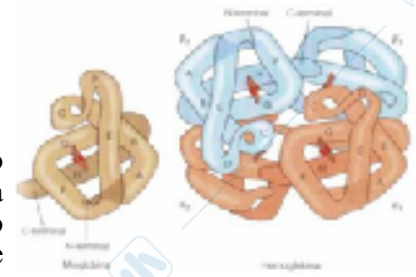


Figura 5.2: Curve di dissociazione della molecola di Hb e delle emoglobine (C). pH e il valore della pO<sub>2</sub> in corrispondenza dell'arteria. Temperature delle arterie: 37 e 40°C.

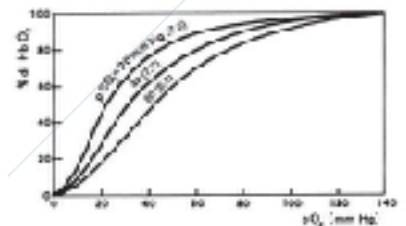
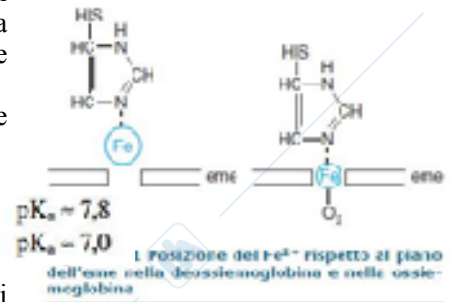
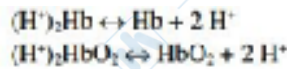


Figura 5.3

Curve di saturazione dell'emoglobina corrispondenti alle pressioni parziali di O<sub>2</sub> (pO<sub>2</sub>) e al corrispondente valori di pH (in parentesi).

dell'eme. Il residuo di istidina viene così spostato verso l'eme. Una conseguenza di questa risistemazione intramolecolare è che alcuni residui aminoacidici vengono a trovarsi in un nuovo ambiente elettrochimico che impone una maggiore dissociazione protonica.

Il pK<sub>a</sub> apparente dell'Hb dipende dal suo stato di ossigenazione in modo tale che Hb è un acido più debole di HbO<sub>2</sub>:



È evidente che l'Hb è un buon tampone al pH del sangue: infatti entrambi i suoi pK<sub>a</sub> sono prossimi a 7,4. Bisogna inoltre considerare che la variazione del pK<sub>a</sub> conseguente all'ossigenazione dell'Hb va nella direzione di migliorare ulteriormente il suo potere tampone; infatti:

- Nel sangue venoso, che è più acido, l'Hb è in parte desossigenata ed il suo pK<sub>a</sub> è maggiore del pH del sangue; pertanto l'Hb si combina con H<sup>+</sup> e si oppone all'acidificazione causata dal rilascio di CO<sub>2</sub> da parte dei tessuti;
- Nel sangue arterioso, che è più basico, l'Hb è completamente ossigenata (HbO<sub>2</sub>) ed il suo pK<sub>a</sub> è più basso del pH; pertanto l'HbO<sub>2</sub> rilascia H<sup>+</sup> e si oppone all'alcalinizzazione causata dall'eliminazione respiratoria della CO<sub>2</sub>.

Si vede quindi che l'azione tampone dell'Hb è sinergica con quella della CO<sub>2</sub> ed i due sistemi lavorano meglio insieme di come farebbero se fossero isolati ed indipendenti.

L'anidride carbonica e lo ione bicarbonato costituiscono pertanto una coppia coniugata acido-base di Bronsted e Lowry ed essendo entrambe presenti nel sangue in concentrazione significativa formano un sistema tampone per il quale vale la legge di Henderson e Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

### Funzioni dell'emoglobina

- Trasporto dell'ossigeno dai polmoni ai tessuti;
- Azione tampone sul pH del sangue;
- Trasporto della CO<sub>2</sub> dai tessuti ai polmoni.

### Trasporto della CO<sub>2</sub> dai tessuti ai polmoni

- Trasporto diretto: l'emoglobina lega covalentemente un'aliquota della CO<sub>2</sub> corrispondente a circa il 10% del totale in corrispondenza dei residui di lisina;
- Trasporto indiretto: l'Hb contribuisce attraverso il suo potere tampone mantenendo gran parte della CO<sub>2</sub> in forma di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Nel sangue venoso la maggior parte della CO<sub>2</sub> è in forma di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (85%) mentre solo il 5% è in forma disciolta come CO<sub>2</sub>.

Lezione 12

### Stati di aggregazione della materia

Lo stato di aggregazione della materia è il bilancio tra stato di aggregazione degli atomi o delle molecole e l'energia di agitazione termica.

- Allo stato gassoso l'energia derivante dalle interazioni tra le particelle di una sostanza è trascurabile rispetto all'energia associata ai loro moti termici. Le particelle si muovono indipendentemente tra loro spinte dall'agitazione termica. Le caratteristiche fondamentali sono compressibilità e fluidità.
- Allo stato solido le forze di interazione tra le particelle prevalgono sui moti termici. La maggior parte dei solidi hanno una struttura ordinata le cui proprietà fondamentali sono rigidità ed incompressibilità.

	Gas	Liquido	Solido
<b>Volume e forma</b>	Si espande fino a riempire il volume del suo contenitore; quindi assume la forma del contenitore	Ha un volume proprio; il volume dipende soprattutto dalla massa e secondariamente dalla temperatura; assume la forma del contenitore	Ha un volume proprio; il volume dipende principalmente dalla massa e secondariamente dalla temperatura; ha una propria forma definita
<b>Densità</b>	Bassa (dell'ordine di 10 <sup>-3</sup> g/mL)	Alta (dell'ordine di 1 g/mL)	Alta (dell'ordine di 1-10 g/mL)
<b>Comprimibilità</b>	Alta	Molto bassa	Praticamente incompressibile
<b>Moto delle particelle</b>	Praticamente liberi	Le particelle "scivolano" una sull'altra	Le particelle vibrano attorno a posizioni definite
<b>Distanza intermolecolare</b>	Molto grande	Le particelle sono vicine fra loro	Le particelle sono vicine fra loro

- Allo stato liquido le forze di interazione tra le particelle sono sufficientemente forti da trattenerle le une vicino alle altre. Tuttavia, tali forze non sono abbastanza grandi da determinare una distribuzione ordinata delle particelle che possono muoversi costantemente all'interno della massa liquida (moto browniano). Il liquido è incomprimibile.

### Stato Gassoso

Per gas ideale si intende un gas che possieda le seguenti proprietà:

- Le molecole sono puntiformi;
- Interagiscono tra loro e con le pareti del recipiente mediante urti perfettamente elastici (ovvero non vi è dispersione di energia cinetica durante gli urti);
- Non esistono forze di interazione a distanza tra le molecole del gas: le molecole si dicono non interagenti;
- Le molecole del gas sono identiche tra loro e indistinguibili.

Un gas ideale è un modello ideale di gas per cui varrebbero anche a basse temperature e alte densità le tre leggi fisiche dei gas perfetti (legge di Boyle-Mariotte, prima legge di Gay-Lussac o legge di Charles, seconda legge di Gay-Lussac), ovvero che rispetta la legge dei gas perfetti:

$$PV=nRT$$

Con P pressione, V volume, n numero di moli, T temperatura e R è la costante dei gas perfetti (circa 8,314 J/K·mol).

### Legge di Boyle-Mariotte

Lo scienziato Robert Boyle stabilì che il volume di un gas varia in modo inversamente proporzionale alla pressione esercitata dal gas, se il numero di moli e la temperatura del gas sono mantenuti costanti.

$$PV=k_1$$

Ad esempio, se un gas ideale, inizialmente a pressione  $P_i$  e volume  $V_i$  subisce una trasformazione a temperatura costante fino ad uno stato finale con pressione  $P_f$  e volume  $V_f$ , poiché il prodotto PV è una costante, si ha:

$$P_i V_i = P_f V_f$$

Si consideri un gas che occupa il volume di 10 L a 1 atm di pressione il prodotto PV (=10) è una costante  $k_1$ . Raddoppiando la pressione a 2 atm il volume diminuisce a 5 L.

### Legge di Charles

Il volume di un gas varia in modo direttamente proporzionale alla temperatura assoluta (espressa in gradi Kelvin, K) se la pressione ed il numero di moli del gas vengono mantenuti costanti. Matematicamente, il rapporto fra volume (V) e temperatura (T) è una costante:

$$V/T=k_2$$

Eguagliando le condizioni iniziali ( $V_i, T_i$ ) e finali ( $V_f, T_f$ ) si ottiene:

$$=$$

Per questa ragione la capacità polmonare diminuisce all'aumentare della temperatura.

### Legge di Avogadro

Volumi uguali di gas ideali diversi contengono lo stesso numero di moli quando vengono misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Matematicamente il rapporto tra volume (V) e numero di moli (n) è costante:

$$V/n=k_3$$

Esercizio: se 5.5 mol di CO occupano 20.6 L, quanti L occuperanno 16.5 mol di CO nelle stesse condizioni di temperatura e pressione?

$$V_f = V_i \times n_f / n_i = 61.8 \text{ L}$$

### Volume molare di un gas

Il volume occupato da 1 mole di gas viene chiamato volume molare. In condizioni standard di pressione e temperatura (273 K e 1 atm), il volume molare di qualsiasi gas è 22.4 L.

Una mole di  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  ed He occupano lo stesso volume: 22.4 L in condizioni standard.

### Legge dei gas ideali

Dalle leggi di Boyle, Charles ed Avogadro si ricava:

$$PV=nRT$$

Esercizi

1. Calcolare il numero di moli di elio in un pallone da 1L a 27 °C ed 1 atm di pressione.

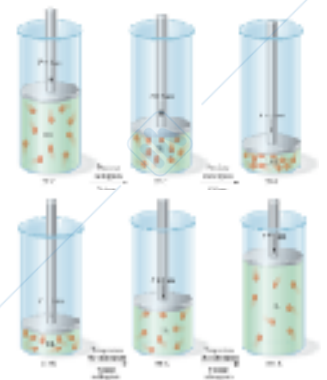
$$n = PV/RT = 0.0406$$

2. L'ossigeno utilizzato negli ospedali e nei laboratori viene spesso ottenuto da bombole contenenti ossigeno liquido. Se una bombola contiene 100 Kg di ossigeno liquido, quanti L di ossigeno si possono produrre a 1 atm di pressione e temperatura ambiente (20°C)?

Massa ossigeno = 100Kg

$T = 20 + 273 = 293 \text{ K}$

$P = 1 \text{ atm}$



V di O<sub>2</sub> = ?

$$n_{O_2} = 100000/32 = 3125$$

$$V = nRT/P = 75172 \text{ L}$$

### Legge delle pressioni parziali dei gas

Una miscela di gas esercita una pressione che è la somma delle pressioni che ciascun gas eserciterebbe se fosse presente da solo nelle stesse condizioni.

$$P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

Ad esempio, la pressione totale dell'atmosfera è la somma delle pressioni parziali di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (i principali componenti dell'aria):

$$P_{\text{aria}} = P_{N_2} + P_{O_2}$$

La legge di Dalton aiuta a spiegare il modo in cui avviene la respirazione cellulare. Per mantenere l'equilibrio, i gas (CO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub>) si spostano sempre da una regione a pressione parziale maggiore ad una regione con pressione parziale minore. All'interfaccia dei polmoni, che agiscono da membrana tra il sangue e l'atmosfera, si verifica la seguente condizione: all'esterno la pressione atmosferica parziale dell'O<sub>2</sub> è alta mentre quella della CO<sub>2</sub> è bassa. Il contrario è vero dall'altra parte della membrana (ossia nel sangue), quindi la CO<sub>2</sub> viene efficacemente rimossa dal sangue, mentre l'O<sub>2</sub> viene efficacemente spinto nel flusso sanguigno.

### Gas ideali e gas reali

Finora abbiamo ipotizzato che tutti i gas si comportino come gas ideali. In realtà un gas ideale non esiste. Infatti, le forze di interazione, anche se le particelle di un gas sono assai distanziate, non sono totalmente assenti in nessun campione di gas. Per tanto, i calcoli che si possono effettuare su gas polari come HF, NO ed SO<sub>2</sub> utilizzando l'equazione dei gas ideali sono solo approssimazioni.

#### Stato liquido

Comprimibilità e viscosità -> la viscosità di un liquido è una misura della sua resistenza allo scorrimento. Essa è funzione sia delle forze di attrazione fra le molecole sia della geometria molecolare.

Il glicerolo o glicerina, che viene utilizzato in svariate creme per la pelle, ha la seguente formula di struttura, esso è abbastanza viscoso a causa della sua natura polare e delle sue forze di attrazione intermolecolari.



Tensione Superficiale -> le molecole all'interno di un liquido sono attratte in tutte le direzioni da forze intermolecolari. La tensione superficiale di un liquido è una misura delle forze di attrazione tra le molecole che si trovano nello strato superficiale di un liquido. Per diminuire la tensione superficiale, si possono aggiungere ad un liquido sostanze note come tensioattivi. Tensioattivi di uso comune sono i saponi ed i detersivi che riducono la tensione superficiale dell'acqua favorendone l'interazione con il grasso e lo sporco.

#### Stato Solido

Un solido può essere cristallino e presentare una struttura regolare o amorfo e non avere nessuna struttura organizzata. Il diamante ed il cloruro di sodio sono esempi di sostanze cristalline; i vetri, alcuni tipi di plastica ed alcuni cementi sono esempi di solidi amorfi.

#### Solidi Cristallini

I solidi cristallini appartengono ad uno dei seguenti quattro gruppi:

- Solidi ionici -> le particelle che danno origine ad un solido ionico sono ioni positivi e negativi. Le forze di attrazione sono di tipo elettrostatico. I solidi ionici normalmente presentano alti punti di fusione e sono duri e fragili;

- Solidi covalenti -> le particelle che danno origine ad un solido covalente sono atomi uniti da legami covalenti. I solidi covalenti presentano punti di fusione molto alti (compresi tra 1220 e 2000 °C) e sono estremamente duri. Sono insolubili nella maggior parte dei solventi. Il diamante è un solido covalente composto da atomi di carbonio legati con legami covalenti;

- Solidi molecolari -> le particelle che formano i solidi molecolari sono unite per mezzo di forze di attrazione intermolecolari (interazioni dipolo-dipolo, legami idrogeno). I solidi molecolari non sono particolarmente duri e possiedono bassi punti di fusione. Spesso sono volatili e cattivi conduttori di elettricità;

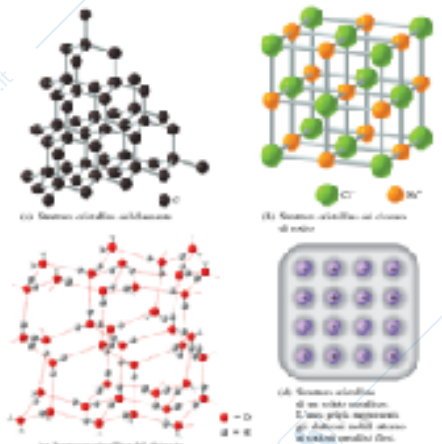
- Solidi metallici; Le particelle che formano un solido metallico sono atomi metallici uniti da legami metallici. I legami metallici sono formati dalla sovrapposizione di orbitali atomici con conseguente presenza di regioni ad alta densità elettronica che circondano i nuclei metallici positivi. Gli elettroni in queste regioni sono estremamente mobili e possono muoversi liberamente da un atomo all'altro attraverso vie che sono, in realtà, orbitali atomici sovrapposti. Di conseguenza, molti solidi metallici presentano un'elevata conduttività.

#### I sistemi omogenei e i sistemi eterogenei

- Si dice fase una porzione di materia fisicamente distinguibile e delimitata che ha proprietà intensive uniformi;

- Un sistema costituito da una sola fase è detto omogeneo;

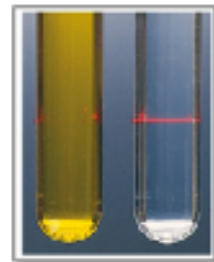
- Un sistema costituito da due o più fasi è detto eterogeneo;



## Le sostanze pure e i miscugli

La materia può essere suddivisa in sostanze pure e miscugli. Un sistema è puro solo se è formato da una singola sostanza. Le sostanze pure hanno caratteristiche e composizione costanti.

- Un sistema formato da due o più sostanze è un miscuglio. Anche i miscugli possono essere omogenei o eterogenei:
  - Un miscuglio omogeneo di due o più sostanze è chiamato soluzione. Il materiale più abbondante del miscuglio è il solvente, mentre i materiali meno abbondanti si chiamano soluti;
  - Un miscuglio eterogeneo è costituito da componenti chimicamente definiti e da fasi fisicamente distinguibili. I miscugli eterogenei possono presentare aspetti anche molto diversi al variare dello stato di aggregazione delle fasi che li costituiscono. La schiuma è un tipico esempio di miscuglio costituito dalla dispersione di gas in un liquido, la nebbia è un miscuglio tra acqua-aria, il fumo è un miscuglio eterogeneo di un solido in un gas.
  - I colloidali costituiscono una classe di materiali che ha caratteristiche intermedie tra quelle dei miscugli omogenei e quelle dei miscugli eterogenei. Una dispersione colloidale si distingue da una soluzione per l'effetto Tyndall: un raggio luminoso viene deviato dalle grandi particelle della fase dispersa favorendo una luminosità diffusa. Se la fase disperdente, liquida o gassosa, prevale su quella solida si ha un sol, se prevale la fase solida sulla fase disperdente, si ha un gel.



## Principali metodi di separazione di miscugli e sostanze

- La filtrazione è il metodo per separare, per mezzo di filtri, i materiali solidi da un miscuglio liquido o gassoso;
- L'estrazione è il metodo per separare i componenti di un miscuglio per mezzo di un solvente;
- La centrifugazione è il metodo per separare miscugli eterogenei di liquidi e/o solidi aventi densità diversa;
- La cromatografia è il metodo per separare i componenti di un miscuglio che si spostano con velocità diverse su un supporto (fase fissa), trascinati da un solvente (fase mobile);
- La distillazione si basa sulla diversa volatilità dei componenti di miscele liquide. Minore è la temperatura di evaporazione, maggiore è la volatilità.

## Proprietà delle soluzioni

Le proprietà colligative sono proprietà delle soluzioni che dipendono dalla concentrazione delle particelle di soluto e non dalla loro natura. Esistono quattro proprietà colligative delle soluzioni:

- Abbassamento della tensione di vapore;
- Abbassamento crioscopico;
- Innalzamento ebullioscopico;
- Pressione osmotica.

## Tensione di vapore

La legge di Raoult stabilisce che quando si aggiunge ad un solvente puro un soluto non volatile, la tensione (o pressione) di vapore del solvente diminuisce proporzionalmente alla concentrazione del soluto.

A= solvente volatile (es: acqua)

B= soluto non elettrolita

$X_A$ = frazione molare del solvente (numero di moli di solvente/numero di moli totali)

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

$P_A^\circ$  = pressione di vapore del solvente allo stato puro

Nel caso in cui il soluto B fosse volatile:

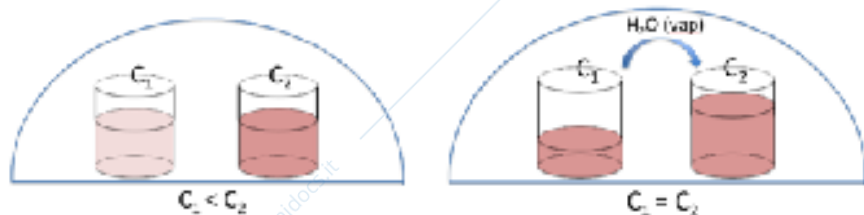
$$P_B = X_B P_B^\circ$$

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Nel caso in cui il soluto B non fosse volatile:

$$P_{\text{tot}} = X_A P_A^\circ$$

## Dimostrazione dell'abbassamento della tensione di vapore



**Innalzamento del punto di ebollizione ed  
abbassamento del punto di congelamento**

$$\Delta T_b = K_b m$$

$m$  = molalità della soluzione

$K_b$  = costante ebullioscopica molale (dipende solo dal solvente)

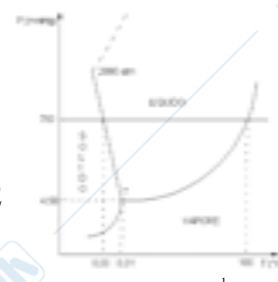
$$\Delta T_f = K_f m$$

$m$  = molalità della soluzione

$K_f$  = costante crioscopica molale (dipende solo dal solvente)

La molalità è un'unità di misura della concentrazione di una specie chimica in una soluzione. È definita come il rapporto tra le moli di soluto B presenti e la massa in kg di solvente A:

Molalità = moli di soluto / Kg di solvente



$$K_b \text{ H}_2\text{O} = 0,512 \text{ K mol}^{-1} \text{ Kg}$$

Esercizio: determinare la percentuale in massa del glicole etilico ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ) nella miscela antigelo acqua-glicole affinché questa fornisca una protezione antigelo fino a  $-40^\circ\text{C}$ .

$$T_f^0 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

$$T_f = -40^\circ\text{C} + 273 = 233 \text{ K}$$

$$K_f (\text{H}_2\text{O}) = 1,858 \text{ K mol}^{-1} \text{ Kg}$$

$$PM = 62,05 \text{ g/mol}$$

$$\Delta T_f = K_f m \longrightarrow$$

$$m = \Delta T_f / K_f = (T_f^0 - T_f) / K_f = (273 - 233) / 1,858 = 21,5 \text{ mol}$$

$$g (\text{glicole etilico}) = 21,5 \times 62,05 = 1334 \text{ g}$$

$$(1334 / (1334 + 1000)) \times 100 = 57,2\%$$

### Pressione osmotica

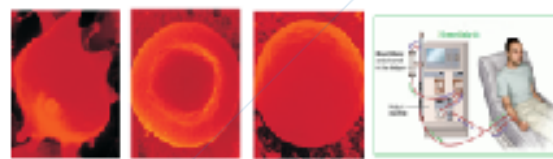
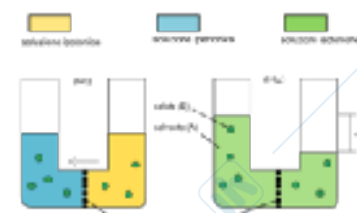
Per osmosi si intende il fenomeno per cui se due soluzioni contenenti lo stesso solvente e lo stesso soluto, ma a concentrazione diversa, sono separate da una membrana semipermeabile, il solvente passa dalla soluzione più diluita a quella più concentrata fino al raggiungimento de

$$= c_m RT$$

$\pi$  = pressione osmotica (atm)

$c_m = n/V$  = concentrazione molare del soluto

È estremamente importante che qualsiasi liquido somministrato per via intravenosa possieda un'osmolarità adeguata; esso deve essere isotonic con i globuli rossi e con il plasma. Spesso le fleboclisi sono o di glucosio al 5.5% o saline normali. La prima soluzione contiene 5.5 g di glucosio in 100 ml (0.3 M) mentre la seconda è composta da 0.9 g di NaCl in 100 ml di soluzione (0.15 M).



### Lezione 13

## Chimica Organica

### Definizione

La chimica organica è la chimica dei composti contenenti carbonio. I carbonati, il biossido di carbonio e i cianuri metallici sono un'eccezione in quanto vengono classificati come composti inorganici. Una definizione più corretta è:

La chimica dei composti contenenti legami carbonio-carbonio

Il carbonio è l'unico elemento capace di legarsi fortemente con se stesso e formare lunghe catene o anelli e allo stesso tempo capace di legarsi fortemente con elementi non metallici come idrogeno, ossigeno, azoto e con gli alogeni. Per queste sue proprietà questo elemento dà origine a miriadi di composti (sono noti diversi milioni di composti, corrispondenti a circa il 98% di tutte le sostanze chimiche note, e il loro numero continua a crescere).

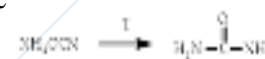
### Breve storia della chimica organica

Il termine chimica organica deriva dal fatto che una volta con questo termine si definivano i composti che potessero essere sintetizzati da organismi viventi, come ad esempio legno, ossa, vestiti, cibi, medicine e le sostanze complesse che formano il nostro corpo (in antitesi con la chimica inorganica basata sui composti sintetizzati artificialmente).

Questa teoria fu abbandonata nel 1828 quando il chimico Friedrich Wohler preparò l'urea (componente dell'urina quindi materiale organico) riscaldando il cianato di ammonio. Fu quindi evidente che una sostanza organica poteva essere sintetizzata anche in laboratorio oltre che da organismi viventi. Nonostante ciò si ritenne opportuno mantenere la vecchia divisione tra materiali organici e inorganici.

### Campi di interesse della chimica organica

Visto l'elevatissimo numero di composti organici esistenti, la chimica organica riveste un ruolo fondamentale in innumerevoli campi. In particolare, la chimica organica svolge un ruolo fondamentale per la comprensione dei sistemi viventi. Come detto in precedenza gli organismi viventi sono composti principalmente da molecole organiche e i meccanismi che permettono a questi organismi di sopravvivere e riprodursi, possono essere scomposti in una serie di semplici reazioni di chimica organica. La chimica organica è stata quindi fondamentale per capire i processi biologici e per sintetizzare farmaci. Un altro importante campo di applicazione della chimica organica è nella sintesi dei materiali



polimerici. I polimeri (o materie plastiche) sono infatti delle molecole organiche e i processi di sintesi (polimerizzazione) sono delle reazioni di chimica organica. I composti del carbonio (in particolare quelli ottenuti dal petrolio) svolgono inoltre un ruolo fondamentale nel soddisfare il nostro fabbisogno energetico (riscaldamento, trasporti, illuminazione...)

### Nomenclatura Chimica organica

In passato si assegnavano i nomi alle molecole organiche in base alla loro origine o a certe proprietà. Per esempio l'acido citrico deriva dal fatto che si trova nel frutto del cedro, l'acido formico è sintetizzato dalle formiche o la morfina induce il sonno (da Morpheus, dio greco del sonno). Visto l'enorme numero di composti organici che sono stati successivamente scoperti, è stato necessario creare una nomenclatura sistematica che potesse permettere una facile ed univoca identificazione di ogni molecola organica. Le regole generali di questa nomenclatura sono state codificate dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Per molti composti (in particolare i più comuni) viene ancora utilizzato anche in campo scientifico il nome tradizionale accanto alla nomenclatura IUPAC.

In queste lezioni verranno prima descritti gli idrocarburi alifatici e aromatici e successivamente verranno descritti tutti gli altri composti come derivati di queste molecole più semplici: per ogni classe di composti verranno descritte la formula generale, la nomenclatura, le reazioni principali e le applicazioni pratiche.

### Idrocarburi

Sono i composti organici binari, costituiti solo da C e H.

- Idrocarburi saturi: presentano esclusivamente legami singoli c-c;
- Idrocarburi insaturi: contengono almeno un legame multiplo c-c;

### Idrocarburi saturi: alcani

La famiglia degli alcani costituisce una serie omologa cioè una serie di composti dove ogni membro differisce dal successivo di un termine costante  $\text{CH}_2$  detto gruppo metilene. Formula generale:



- Ogni atomo di carbonio ha ibridazione  $\text{sp}^3$  ed è legato a 4 atomi mediante legami  $\sigma$ ;
- La nomenclatura IUPAC degli alcani fissa come desinenza della classe: -ano.

### Definizione di isomero

Si definiscono isomeri due o più molecole aventi stessa formula molecolare, ma differente formula di struttura. Esistono vari tipi di isomeria:

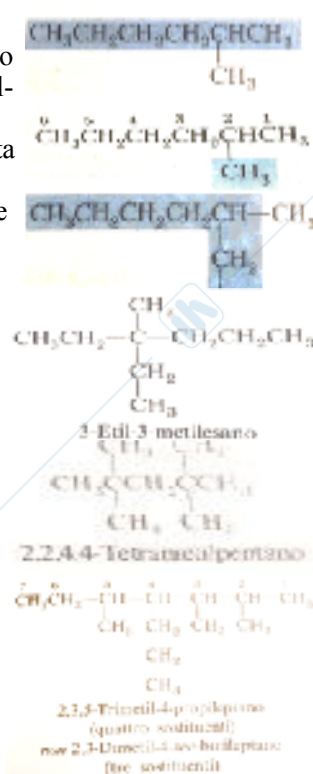
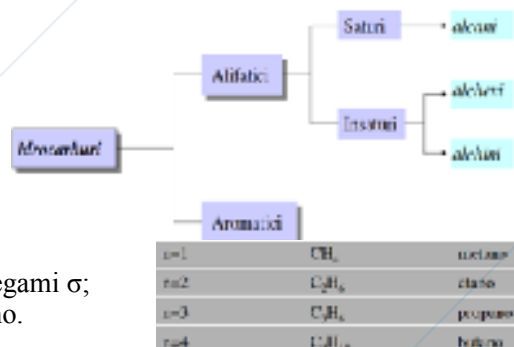
- Strutturale: gli atomi di carbonio sono legati tra di loro in maniera differente (per esempio isobutano e normalbutano).
- Stereoisomeria: gli stereoisomeri presentano gli stessi legami, ma differiscono per come gli atomi sono orientati nello spazio. Per trasformare uno stereoisomero nell'altro è necessario rompere e riformare almeno un legame.

### Nomenclatura degli alcani

- Gli alcani con  $n \leq 4$  hanno nomi tradizionali;
- Gli alcani con  $n > 4$  il nome degli alcani si ottiene aggiungendo il suffisso -ano alla radice greca del numero di atomi di carbonio (pent-, es-, ecc.). Per un idrocarburo ramificato la radice del nome è determinata dalla catena più lunga di atomi di carbonio.

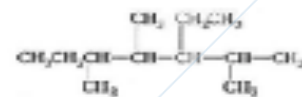
Per denominare gli alcani:

- Si scrive la catena lineare più lunga di atomi di carbonio del composto in questione. Il numero di atomi di questa catena determina il nome fondamentale dell'alcano (ad esempio: 2-metil-esano). Bisogna porre attenzione al modo con cui la formula dell'idrocarburo è scritta;
- Si numera la catena normale di atomi di carbonio in modo che la numerazione parta dall'estremità della catena normale più vicina ad una catena laterale;
- La posizione della catena laterale è individuata dal numero del carbonio della catena normale da cui la catena laterale si ramifica (2-metil-esano-3-metil-eptano);
- Quando sono presenti due o più sostituenti, si individua la loro posizione con il numero del carbonio della catena normale a cui sono legati. La numerazione della catena normale è scelta in modo da dare ai sostituenti i numeri più bassi possibile. L'ordine con cui i sostituenti figurano nel nome del composto è un semplice ordine alfabetico;
- Quando sono presenti sullo stesso atomo di carbonio due sostituenti diversi, il numero corrispondente è riportato due volte;
- Quando due o più sostituenti sono identici si usa il prefisso di-, tri-, tetra etc. I numeri sono separati da virgole;
- Quando si possono individuare nel composto due catene normali della stessa lunghezza, la catena normale che dà luogo al maggior numero di sostituenti definisce il nome di base dell'idrocarburo
- Quando gli alcani fungono da sostituenti essi vengono denominati sostituendo il suffisso -ano con il suffisso -il. Sono chiamati gruppi alchilici.



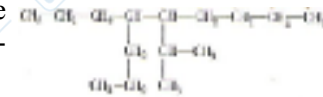
Esercizi: denomina i seguenti composti.

1. La catena principale è a sette atomi di carbonio; si tratta quindi di un eptano. La numerazione della catena avviene partendo dal primo atomo sulla destra della catena in quanto, tale numerazione, permette di assegnare ai gruppi alchilici della catena il numero più basso possibile. In posizione 2, 4, e 5 sono presenti tre gruppi metilici, mentre in posizione 3 è presente un gruppo etilico. I tre radicali metilici vengono designati con l'opportuno prefisso tri- indicante la presenza dei tre radicali alchilici dello stesso tipo (gruppi metilici).



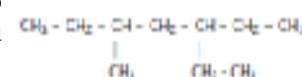
3-etil-2,4,5-trimetileptano

2. La catena più lunga è a nove atomi di carbonio. In posizione 4 è presente un gruppo propile mentre in posizione 5 è presente un isopropile. Il nome del composto non è 4-propil-5-isopropilnonano in quanto i sostituenti vengono elencati in ordine alfabetico.



5-isopropil-4-propilnonano

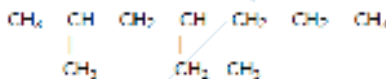
3. Se due sostituenti diversi occupano la stessa posizione bisogna numerare la catena facendo in modo che al sostituito che precede in ordina alfabetico venga assegnato il numero più basso possibile. Il nome del composto non è 3-metil-5-eteleptano.



3-etil-5-metileptano

Disegnare la struttura del seguente composto:

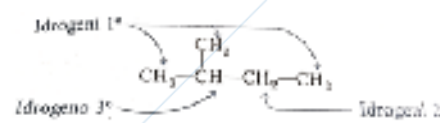
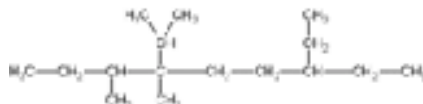
1. 4-etil-2-metileptano. La catena principale è a 7 atomi di carbonio. In posizione 4 è presente un gruppo metilico mentre in posizione 2 è presente un gruppo metilico. La struttura è la seguente:



2. 7-etil-4-isopropil-3,4-dimetilnonano. La molecola è a 9 atomi di carbonio. In posizione 4 è presente un gruppo isopropile. In posizione 3 e 4 sono presenti due gruppi metilici. In posizione 7 è presente un gruppo etilico. La struttura della molecola è la seguente:

### Classificazione degli idrogeni

La classificazione degli idrogeni di un alcano si basa sul tipo di atomo di carbonio a cui esso sono legati. Gli idrogeni legati ad un carbonio primario sono



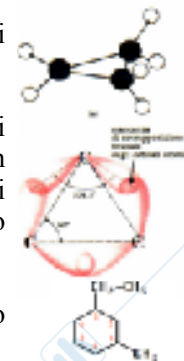
detti primari e così via. Ad esempio, il 2-metilbutano possiede idrogeni primari, secondari e terziari.

### Cicloalcani

Oltre a formare catene, gli atomi di C possono formare degli anelli. I cicloalcani sono anelli formati esclusivamente da gruppi CH<sub>2</sub>. Formula generale:



Il più semplice è il ciclopropano C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in cui gli atomi di C formano un triangolo equilatero con angoli di 60°; gli orbitali ibridi sp<sup>3</sup> non si sovrappongono estesamente e ciò provoca un legame C-C debole ed in tensione e la molecola è molto più reattiva del propano. Analogamente si comporta il ciclobutano (angoli di 90°). Al contrario il cicloesano e il cicloesano sono abbastanza stabili perché i loro anelli hanno angoli di legame più vicini all'angolo del tetraedro.



### Nomenclatura dei cicloalcani

La nomenclatura segue le stesse regole adottate per gli alcani. Si premette il prefisso ciclo- e l'anello viene numerato in modo da avere i numeri più bassi per i sostituenti.

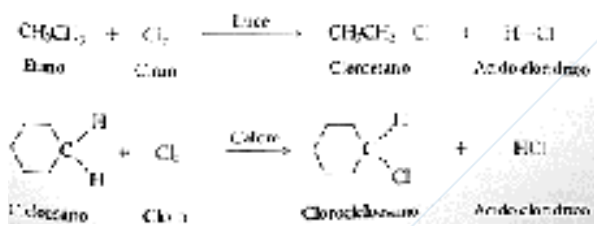
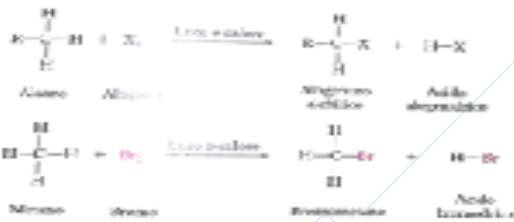
### Reazioni degli alcani e cicloalcani

- Combustione -> gli alcani, i cicloalcani e tutti gli altri idrocarburi possono essere ossidati, bruciando in presenza di un eccesso di ossigeno molecolare. In questa reazione, bruciano ad elevata temperatura producendo anidride carbonica e acqua e liberando una grande quantità di energia sotto forma di calore.



Alogenazione -> alcani e cicloalcani possono reagire con un alogeno (di solito Cl o Br).

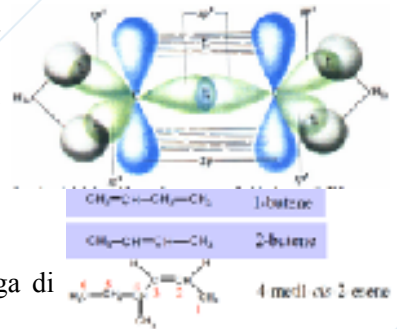
L'alogenazione è una reazione di sostituzione, cioè una reazione che ha come risultato lo spostamento di un gruppo da parte di un altro. In questa reazione un atomo di idrogeno dell'alcano viene sostituito da un atomo di alogeno ed i prodotti della reazione sono un alogenuro alchilico ed un acido alogenidrico. Per avere luogo questa reazione necessita come iniziatore la luce o il calore.



**Idrocarburi insaturi: alcheni**

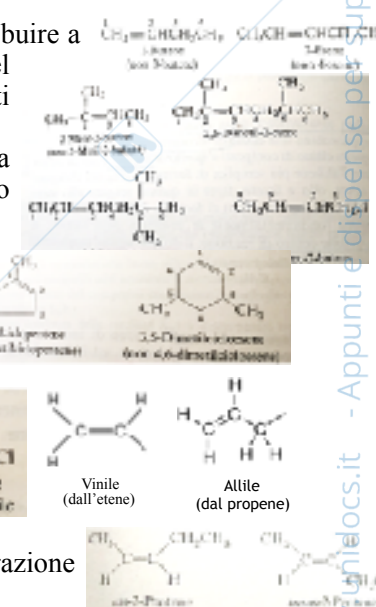
Gli alcheni sono idrocarburi con un legame doppio C=C dovuto all'ibridazione sp<sup>2</sup>. Hanno formula generale: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>

Negli alcheni i carboni dei doppi legami presentano ibridazione sp<sup>2</sup>. Il legame s C-C è formato per accoppiamento di due elettroni presenti negli orbitali sp<sup>2</sup> e il legame p per accoppiamento di elettroni p. I due orbitali p sui due atomi di carbonio dell'etilene devono essere allineati (paralleli) per poter formare legami p. Questo impedisce la rotazione dei due gruppi CH<sub>2</sub> l'uno rispetto all'altro a temperatura ordinaria, contrariamente agli alcani per i quali è possibile la libera rotazione.

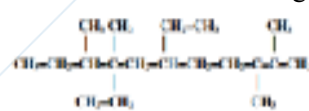


La nomenclatura è simile a quella degli alcani:

- Il nome di base dell'idrocarburo finisce in -ene;
- Il doppio legame è indicato dall'atomo di Carbonio a numerazione più bassa;
- Il nome fondamentale dell'idrocarburo è determinato dalla catena normale più lunga di atomi di carbonio che contiene il doppio legame;
- La catena normale più lunga di atomi di carbonio, comprendente il doppio legame è numerata a partire dall'estremità della catena che è più vicina al doppio legame in modo da attribuire a quest'ultimo il numero più basso. La posizione del doppio legame è individuata dal numero del primo atomo di carbonio impegnato nel doppio legame; questo numero è posto di norma davanti al nome dell'alchene;
- La posizione delle catene laterali è individuata dal numero dell'atomo di carbonio della catena principale da cui esse si diramano. Anche alle catene laterali va assegnato il numero più basso possibile;
- Nel caso di cicloalcheni sostituiti, gli atomi di carbonio dell'anello sono numerati in modo che i carboni del doppio legame portino i numeri 1 e 2. Nei cicloalcheni sostituiti non è perciò necessario precisare la posizione del doppio legame. Si numerano quindi i carboni del ciclo in senso orario o antiorario in modo da attribuire ai sostituenti dell'anello i numeri più bassi;
- I gruppi vinilico ed alilico sono due sostituenti alchenilici (di lato le loro formule). I suddetti gruppi insaturi possono determinare il nome di alcuni composti;
- La geometria del doppio legame è indicata con i prefissi cis e trans. Se due gruppi uguali (generalmente l'idrogeno) si trovano dalla stessa parte rispetto al doppio legame, la configurazione è cis; se si trovano da parti opposte, la configurazione è trans.



Esercizio: denomina il seguente composto.



La catena più lunga che contiene il doppio legame è a undici atomi di carbonio (è quella lineare). In posizione 6 e in posizione 8 abbiamo due gruppi etilici, mentre in posizione 2, 3, 8 e 9 abbiamo quattro gruppi metilici. Il doppio legame è invece in posizione 2. 6,8-diethyl-2,3,8,9-tetrametil-2-undecene

**Idrocarburi insaturi: alchini**

Gli alchini sono idrocarburi con un legame triplo C≡C dovuto all'ibridazione sp. Hanno formula generale: C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>

La nomenclatura fa uso del suffisso -ino ed è analoga a quella degli alcheni. Anche gli idrocarburi insaturi possono esistere in strutture cicliche.

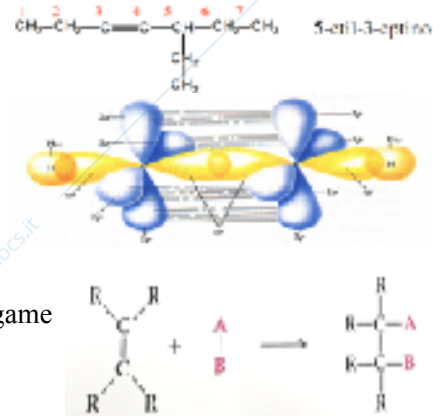
Negli alchini i carboni del triplo legame presentano ibridazione sp. Il legame s C-C è formato per accoppiamento di due elettroni presenti negli orbitali sp e i 2 legami p per accoppiamento di due coppie di elettroni p.

Analogamente agli alcheni, anche per gli alchini la rotazione intorno all'asse C-C è impedita a temperatura ordinaria.

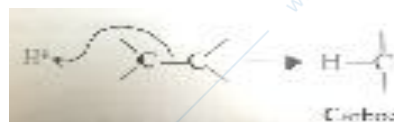
**Reazioni di alcheni e alchini**

Le reazioni tipiche degli alcheni e degli alchini sono

- Reazioni di addizione elettrofila -> questo tipo di reazione implica la rottura del legame



$\pi$ , generalmente ad opera di un reattivo elettrofilo, quale, per esempio lo ione  $H^+$ , seguito dall'addizione di un secondo gruppo carico negativamente. Sono classificabili come elettrofili i reagenti con carica positiva, quali il protone  $H^+$ , o reagenti senza carica come il bromo  $Br_2$  (in quanto è una molecola polarizzabile) e gli acidi di Lewis ( $BF_3$  ed  $AlCl_3$ ). Ioni metallici che possiedono orbitali vuoti come lo ione  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  sono reagenti elettrofili.



Possiamo notare che il doppio legame è rimpiazzato da un legame singolo; il preesistente legame  $\pi$  si spezza e al suo posto si costituisce un nuovo legame sigma per ogni atomo di carbonio; si forma così un alcano o un alcano sostituito.

Gli acidi forti, donatori di protoni, reagiscono con gli alcheni per formare carbocationi. In questa reazione il protone agisce da elettrofilo ed attacca il legame  $\pi$ , formando con i due elettroni  $\pi$  un legame  $\sigma$  con uno dei carboni del doppio legame.

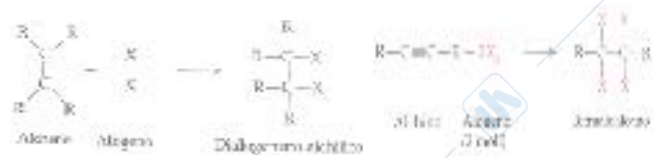
Il carbocatione come agente elettrofilo è attaccato da un nucleofilo ad esempio lo ione cloruro (se era stato impiegato HCl) per formare un alogenuro alchilico.

- Idrogenazione -> l'idrogenazione è la reazione di addizione di una molecola di idrogeno ( $H_2$ ) ad un doppio legame  $C=C$  e porta alla formazione di un alcano. In questa reazione il doppio legame si spezza ed al suo posto si ha la formazione di due nuovi legami singoli C-H. Per aumentare la velocità di reazione si utilizzano come catalizzatori platino, palladio o nichel e si opera ad alte temperature e pressioni.



Il processo di idrogenazione è impiegato nell'industria alimentare per produrre margarina, un composto di oli vegetali idrogenati. Gli oli vegetali sono insaturi, cioè sono caratterizzati dalla presenza di numerosi doppi legami, pertanto hanno una bassa temperatura di fusione ed a temperatura ambiente sono allo stato liquido. L'idrogenazione di questi oli provoca un aumento della temperatura di fusione e dà vita ad una tipologia di grassi solidi a temperatura ambiente.

- Alogenazione -> questa reazione procede facilmente a temperatura ambiente e non necessita di catalizzatori. Anche gli alchini reagiscono con gli alogeni. A seguito dell'addizione di due molecole di alogeno ad un alchino si ottiene un tetraaloalcano.



- Idratazione -> una molecola d'acqua può aggiungersi ad un alchene. Questa reazione richiede la presenza di tracce di un forte  $H^+$  come catalizzatore. Il prodotto è un alcool.

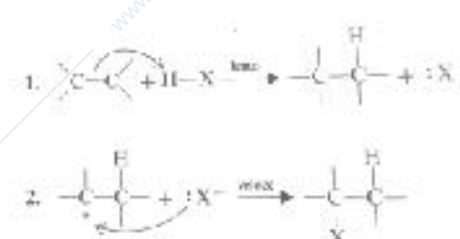


**Regola di Markovnikov**

Negli alcheni in cui il doppio legame avviene tra atomi di carbonio di ordine diversi (alcheni asimmetrici) è teoricamente possibile la formazione di due prodotti diversi. Per esempio nel propene, in cui il doppio legame unisce un carbonio primario ed uno secondario si avrà:

“Nelle reazioni di addizione elettrofila il gruppo o l'atomo si addiziona al carbonio del doppio legame che lega il maggior numero di atomi di idrogeno” (suggerimento: la ricchezza genera ricchezza).

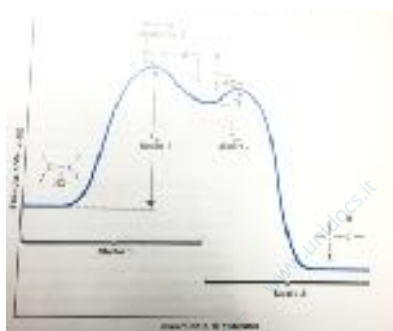
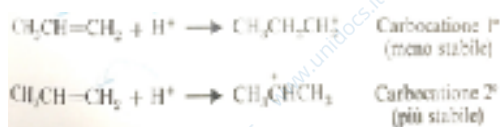
Il meccanismo di addizione di un acido alogenidrico ad un alchene implica i due stati seguenti:



1. È lo stadio lento della reazione: l'alchene accetta il protone dell'acido e forma un carbocatione. Questo stadio è endotermico ed ha un'elevata energia di attivazione.

2. Il carbocatione, specie elettrofila molto reattiva, reagisce molto rapidamente con uno ione alogenuro, in quanto la reazione è esotermica (neutralizzazione di cariche) e quindi ha bassa energia di attivazione.

Prendiamo in esame l'addizione di un alogenuro di idrogeno ad un alchene non simmetrico come il propene. Le due possibilità di attacco elettrofilo del protone conducono alla formazione di due carbocationi a differenti stabilità. Poiché il carbocatione  $2^\circ$  è più stabile del  $1^\circ$ , è favorita la formazione del carbocatione isopropilico e quindi il prodotto di reazione è il 2-cloropropano e non l'1-cloropropano.

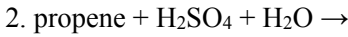
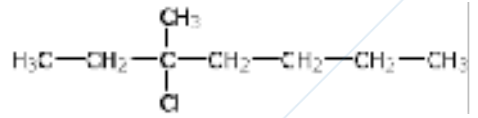


Esercizi: scrivere il prodotto delle seguenti reazioni:



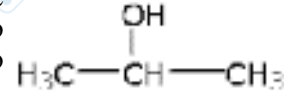
Si tratta di una reazione addizione di un acido alogenidrico ad un alchene. La reazione segue la regola di Markovnikov, pertanto l'idrogeno dell'acido si addiziona all'atomo di carbonio del doppio legame che ha il maggior numero di atomi di idrogeno legati a sè.

Il prodotto della reazione è il 3-cloro-3-metil-eptano.



L'aggiunta di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e di H<sub>2</sub>O ad un alchene porta alla idratazione dell'alchene stesso. La reazione segue la regola di Markovnikov, pertanto l'idrogeno dell'acqua si addiziona all'atomo di carbonio del doppio legame che ha il maggior numero di atomi di idrogeno legati a sè, mentre il gruppo OH si lega al carbonio meno idrogenato.

Il prodotto della reazione è il 2-propanolo.



Lezione 14

**Idrocarburi aromatici**

Nella prima parte del XIX secolo i chimici cominciarono ad imbattersi in sostanze organiche formate solo da atomi di idrogeno e carbonio, quindi idrocarburi, ma dotate di proprietà chimiche del tutto peculiari e ben distinte da quelle degli idrocarburi già noti, quali alcani, alcheni ed alchini. Essi chiamarono questi composti aromatici perché molti dei primi esempi furono isolati dalle resine odorose di alberi tropicali. I più comuni composti aromatici sono basati sull'anello esatomico aromatico del benzene.

**Nomenclatura**

La maggior parte dei composti aromatici più semplici sono considerati dal punto di vista della nomenclatura come derivati del benzene. Il nome del composto viene indicato semplicemente antepoendo al termine -benzene il nome dei gruppi o atomi sostituenti presenti o inserendo nel nome del composto il termine benz-. Per alcuni composti aromatici è ancora utilizzata una nomenclatura che fa riferimento al vecchio nome d'uso.

Quando sull'anello sono presenti due gruppi sostituenti, a seconda della loro relativa posizione, sono possibili tre isomeri che possono essere denominati sia facendo uso della nomenclatura IUPAC sia alla nomenclatura comune.

Se i due gruppi o atomi sono posizionati su atomi di carbonio adiacenti, si ha un isomero orto- (o), con la nomenclatura comune, o di isomero 1,2-, con la IUPAC;

- Se i due gruppi o atomi sono posizionati su atomi di carbonio separati da un atomo di carbonio, si parla di isomero meta- (m) o di isomero 1,3-;

- Se i due gruppi o atomi sono posizionati su atomi di carbonio separati da due atomi di carbonio, si parla di isomero para- (p), o di isomero 1,4-.

Se su un anello benzenico sono presenti tre o più sostituenti, si fa ricorso ai numeri di posizione per descriverne la localizzazione. In tal caso i nomi dei sostituenti, preceduti dal numero dell'atomo di carbonio a cui sono legati, vengono riportati in ordine alfabetico come prefisso nel nome.

Nella nomenclatura IUPAC il gruppo che si ottiene dall'eliminazione di un atomo di idrogeno dall'anello benzenico è chiamato gruppo fenilico o fenile (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Una molecola in cui un anello aromatico sia unito ad una catena idrocarburica è considerata come un idrocarburo alifatico fenil-sostituito.

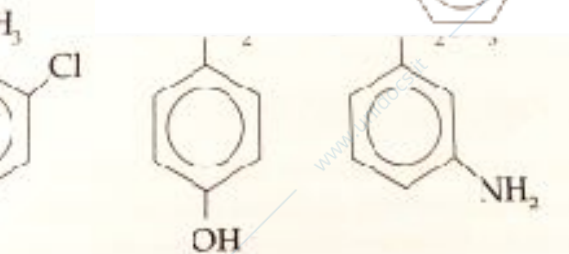
Un altro gruppo che si ritrova frequentemente nei composti aromatici e dotato di un nome particolare è il gruppo benzilico (benzile):



Cloruro di benzile



Alcol benzilico



**Idrocarburi policiclici aromatici**

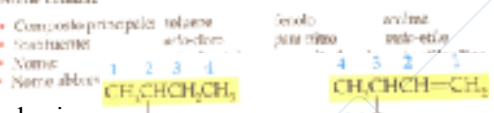
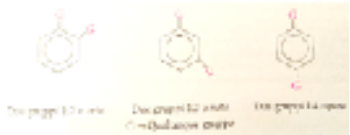
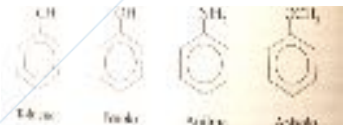
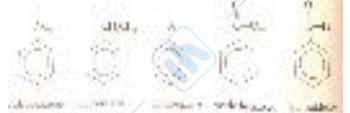
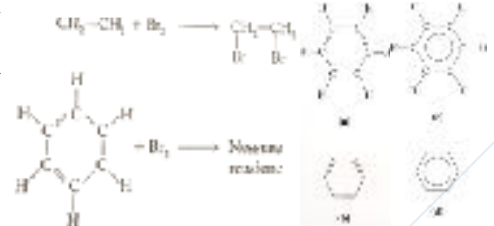
derivano dall'unione di anelli aromatici caratteristiche distintive.

**Nomenclatura**

- Nome IUPAC:
  - Composto principale: toluene o alchene
  - Sostituenti: 2-cloroetilene
  - Nome: 1-(2-cloroetilene)benzene
- Nome comune:
  - Composto principale: toluene o alchene
  - Sostituenti: 2-cloroetilene
  - Nome: 1-(2-cloroetilene)benzene
- Nome abbreviato:
  - 1,2-CH<sub>2</sub>CHCl-CH<sub>2</sub>



ant-toluene para-nitrofenolo meta-ethyltoluene oclorobenzene p-nitrofenolo meta-ethyltoluene



2-fenilbutano

3-fenil-1-butene

Verso la metà del secolo scorso ci si rese conto che la presenza di forme di risonanza come quelle ipotizzate da Kekulé nel benzene non era in grado da sola di giustificare la particolare stabilità dell'anello aromatico e si vide che anche il numero di elettroni  $\pi$  ha un ruolo fondamentale per l'instaurarsi del carattere aromatico. Affinché un composto organico presenti carattere aromatico, devono essere verificate tre condizioni:

- Il composto deve essere ciclico o formato dall'unione di due o più anelli;
- Tutti gli atomi costituenti l'anello o gli anelli devono essere ibridi di tipo  $sp^2$ ;
- Il numero di elettroni  $\pi$  deve soddisfare la regola di Huckel:  $\pi=4n+2$  dove  $n$  è un numero intero.

### Reazioni del benzene

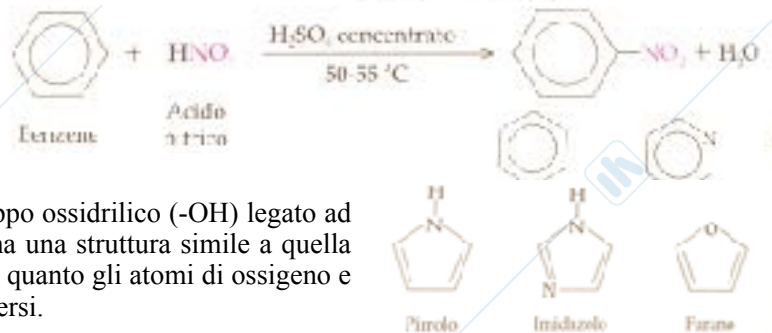
La reazione tipica del benzene e dei composti aromatici è la reazione di sostituzione elettrofila in cui un atomo di H viene sostituito da un altro atomo o gruppo di atomi. Diversamente dalla reazione degli alcheni, che avviene mediante la rottura di un legame C-C, nella reazione di sostituzione aromatica la rottura interessa un legame carbonio-idrogeno, che viene sostituito da un altro atomo o gruppi di atomi. Il benzene può reagire con  $Cl_2$  o  $Br_2$  e questa reazione richiede la presenza di ferro o di un alogenuro di ferro come catalizzatore.

Il benzene reagisce anche con il triossido di zolfo, dando luogo ad una reazione di sostituzione catalizzata dalla presenza di acido solforico. Il prodotto finale è l'acido benzensolfonico, un acido forte.

Il benzene dà luogo alla reazione di nitratura reagendo con acido nitrico concentrato in presenza di acido solforico

### Composti eterociclici aromatici

Sono chiamati composti eterociclici aromatici i composti aromatici in cui uno o più atomi di carbonio sono stati sostituiti da un atomo diverso (eteroatomo). Di seguito sono riportate le formule di struttura ed i nomi comuni di alcuni composti eterociclici aromatici.



### Alcoli

Un alcol è un composto organico che contiene un gruppo ossidrilico (-OH) legato ad un gruppo alchilico. La porzione R-O-H di un alcol ha una struttura simile a quella dell'acqua. Il gruppo ossidrilico è fortemente polare in quanto gli atomi di ossigeno e di idrogeno hanno valori di elettronegatività molto diversi.

### Nomenclatura

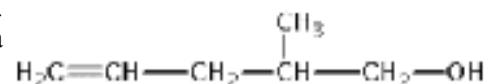
- Si determina il nome della catena principale, la più lunga catena continua di atomi di carbonio che contiene -OH;
- Si sostituisce la desinenza -o dell'alcano corrispondente con -olo, che caratterizza gli alcoli;
- Si numera la catena in modo da attribuire il numero più basso all'atomo di carbonio cui è legato il gruppo ossidrilico;
- Si dà nome e numero a tutti gli altri eventuali sostituenti e si aggiungono come prefisso al nome dell'alcololo;
- Gli alcoli che contengono due gruppi ossidrilici sono detti dioli, mentre quelli che ne contengono 3 sono detti trioli.

Esercizio: denomina i seguenti composti.

1. La catena più lunga contenente il gruppo -OH è a cinque atomi di carbonio.

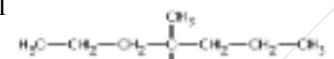
La numerazione della catena inizia da destra in quanto il gruppo -OH ha la precedenza sul doppio legame. Il nome del composto è:

2-metil-4-pentenolo.



2. La catena più lunga contenente il gruppo -OH è a 6 atomi di carbonio. Il nome del composto è:

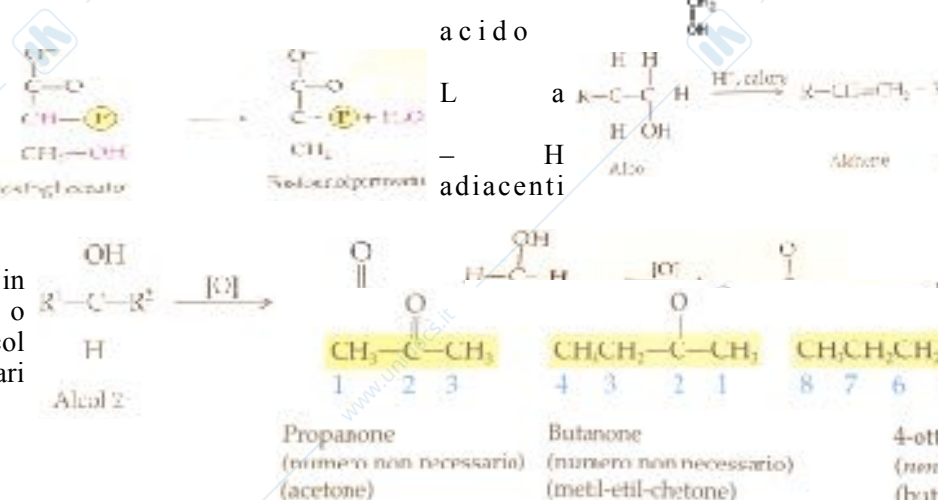
3-metil-3-propil-1-esanolo.



### Reazioni degli alcoli

Disidratazione -> gli alcoli riscaldati con solforico o fosforico danno luogo alla reazione di disidratazione (perdita di acqua). disidratazione è un esempio di reazione di eliminazione. In questo caso i gruppi -OH e vengono eliminati da atomi di carbonio in un alcol formando così un alchene ed acqua.

- Ossidazione -> molti agenti ossidanti sono in grado di ossidare gli alcoli ad aldeidi, chetoni o acidi carbossilici. L'ossidazione di un alcol secondario produce un chetone. Gli alcoli terziari non possono essere ossidati.



### Nomenclatura aldeidi

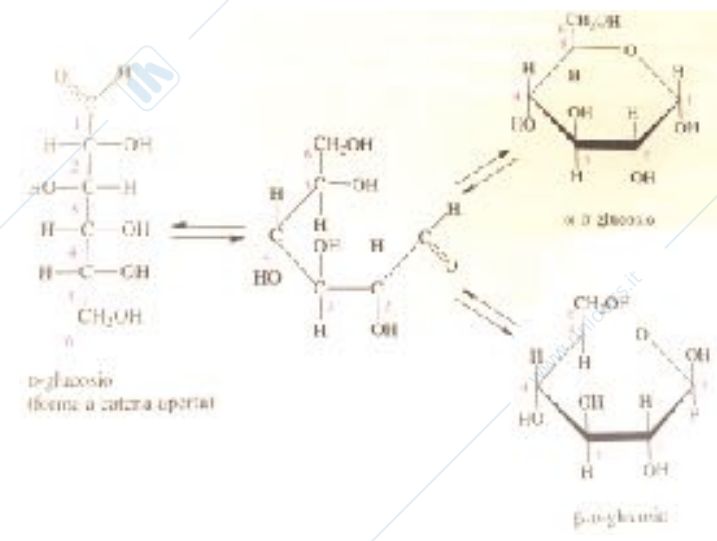
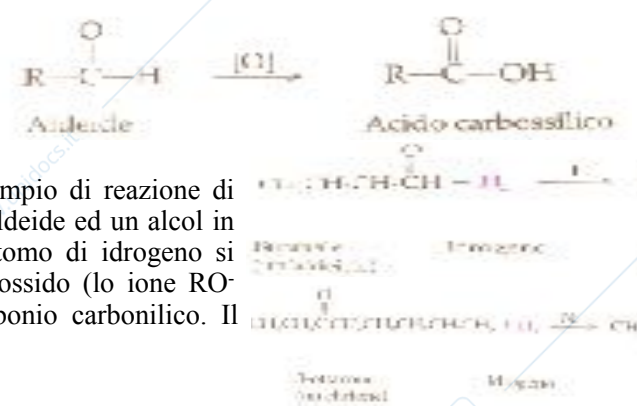
- Si determina la catena più lunga contenente il gruppo carbonilico e se ne scrive il nome come se fosse un alcano;
- Si sostituisce la o finale dell'alcano con -ale;
- Si numera la catena partendo dall'atomo di carbonio carbonilico indicandolo come carbonio 1;
- Si considerano nome e posizione di tutti i sostituenti e si inseriscono nel nome come prefissi.

### Nomenclatura chetoni

Le regole per scrivere il nome di un chetone sono analoghe a quelle viste per le aldeidi. Tuttavia in un chetone la desinenza -o del nome dell'alcano ad esso correlato è sostituita dalla desinenza -one e la posizione del gruppo carbonilico viene indicata con un numero ove necessario.

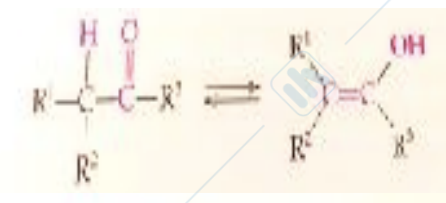
### Reazioni di aldeidi e chetoni

- Ossidazione -> le aldeidi possono essere facilmente ulteriormente ossidate ad acidi carbossilici, mentre i chetoni non danno luogo in genere ad un'ulteriore ossidazione.
- Riduzione -> sia le aldeidi che i chetoni possono essere facilmente ridotti portando alla formazione dei rispettivi alcoli. Il metodo classico per effettuare una riduzione di un'aldeide o di un chetone è l'idrogenazione. La riduzione (idrogenazione) di un chetone porta alla formazione di un alcol secondario mentre la riduzione di un'aldeide porta alla formazione di un alcol primario.
- Addizione -> la reazione più importante del gruppo carbonilico è l'addizione al legame doppio polare carbonio-ossigeno. Un esempio di reazione di addizione al gruppo carbonilico è costituito dalla reazione fra un'aldeide ed un alcol in presenza di un acido come catalizzatore. In questa reazione, l'atomo di idrogeno si addiziona all'ossigeno del gruppo carbonilico mentre lo ione alcossido (lo ione RO- restante dalla dissociazione acida dell'alcol) si addiziona al carbonio carbonilico. Il prodotto di questa reazione costituisce il semiacetale.



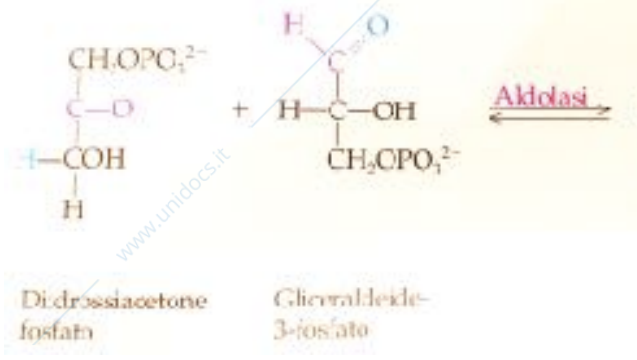
### Tautomeria cheto-enolica

Molte aldeidi e chetoni presentano un equilibrio tra i due isomeri strutturali detti tautomeri che differiscono l'uno dall'altro per lo spostamento di un doppio legame e di un atomo di idrogeno. Uno dei due tautomeri rappresenta la forma chetonica (a sinistra della reazione) ed ha la struttura tipica di un aldeide o di un chetone. L'altro costituisce la forma enolica (a destra della reazione) che è caratterizzata dalla presenza di un doppio legame carbonio-carbonio legato ad un gruppo ossidrilico.



### Condensazione aldolica

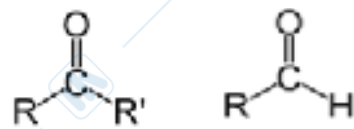
La condensazione aldolica è una reazione mediante la quale aldeidi e chetoni reagiscono fra loro formando così molecole più grandi formando un nuovo legame C-C.



## Aldeidi e Chetoni

### Struttura, Nomenclatura e Proprietà

Aldeidi e Chetoni sono composti che presentano come caratteristica fondamentale la presenza di un gruppo carbonilico C=O. I chetoni presenteranno in particolare come sostituenti del C carbonilico sempre due catene R aciliche a differenza delle aldeidi nelle quali almeno un sostituito è dato da H.



Per via delle loro caratteristiche strutturali avranno posizioni differenti all'interno delle catene carboniose. Le aldeidi si troveranno in posizione terminale nella catena mentre i chetoni avranno una posizione più interna o centrale nella catena legando due atomi di carbonio ai lati.

Secondo la nomenclatura I.U.P.A.C. per ricavare i nomi di aldeidi e chetoni si seguono le seguenti regole:

- Riconoscere e determinare la catena di atomi di carbonio più lunga che comprenda il gruppo funzionale principale;
- Formulare il nome inserendo: prefisso (numero di atomi di C met-, et-, prop-, ecc.), infisso "-an", suffisso "-ale", per le aldeidi, "-one", per i chetoni.

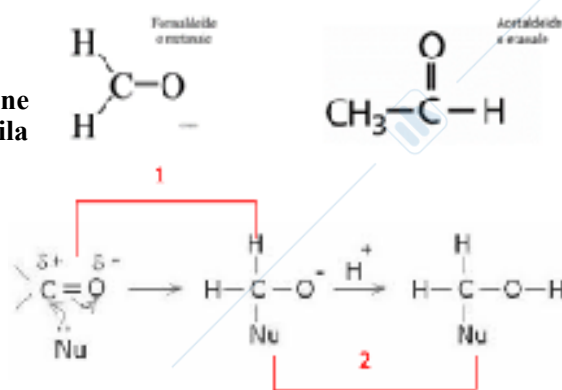
La porzione carbonilica (C=O) avrà comportamento da dipolo presentando porzione  $\delta^+$  e  $\delta^-$  reattivamente attiva.

### Aldeidi e chetoni in natura



### Aldeidi e Chetoni celebri

**Addizione Nucleofila**  
Tipica di due



composti carbonilici presentanti C=O che fungerà da elettrofilo mascherato (E+). La reazione è possibile con qualsiasi tipo di Nucleofilo (Nu-) in due step.

1. Addizione nucleofila propriamente detta: Nu- si lega al C  $\delta^+$  con l'apertura del = sull'O conferendogli netta carica negativa (-);
2. Acido-Base: l'O- funge da base strappando un H+ ad una specie acida HA 1

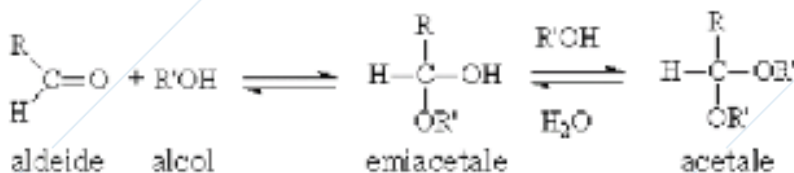
### Tipi di Nu-

I vari Nucleofili in grado di reagire con il gruppo carbonilico possono essere distinti in 4 gruppi:

- Idrogeno: H- (ione Idruro)/ LiAlH<sub>4</sub>/ NaBH<sub>4</sub>
- Carbonio: Ione Cianuro/ Ione Acetiluro/ R-Mg-X (Grignard)/ CH<sub>2</sub>-CH=O (Enolato)
- Ossigeno: H-O-H/ R-O-H
- Azoto: NH<sub>3</sub>/ R-NH<sub>2</sub>/ R-NH-R

### Esempi di reazioni

- Addizione Nucleofila -> aldeidi e chetoni in ambiente acido e in presenza di alcool in eccesso reagiranno dando formazione di emiacetali e acetali per i composti aldeidici e di emichetali e chetali per i chetonici.



- Tautomerica cheto-enolica -> permette la formazione di un chetone partendo da un alcool e può essere effettuata con due metodi:

1. Acido catalizzata:
2. Risonanza
- Acido-Base
- Acido-Base

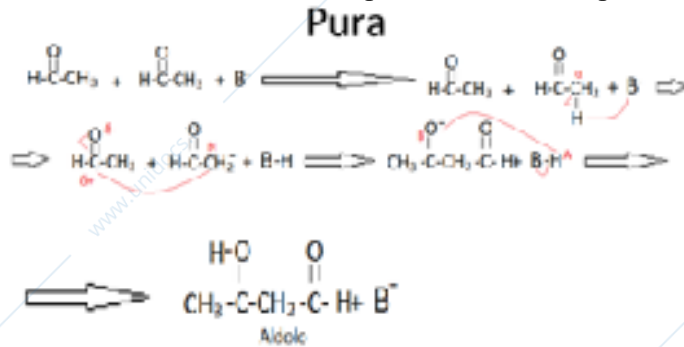
1. Base catalizzata:

- Acido-Base
- Risonanza
- Acido-Base

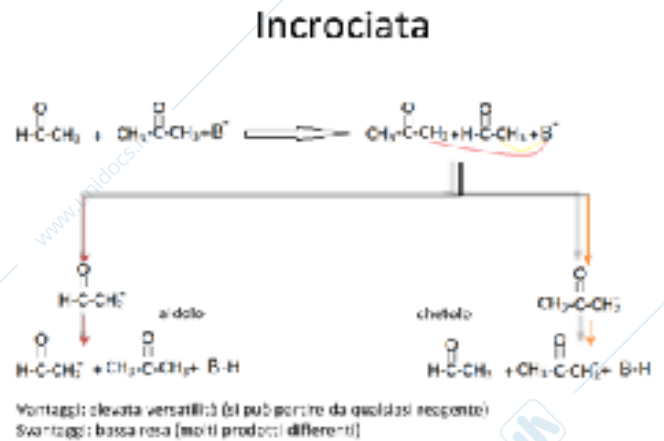
È anche possibile effettuare il passaggio inverso (arrivare all'alcool partendo dal chetone) invertendo i passaggi.

- Condensazione aldolica e chetolica -> consiste nella reazione di due carbonili in presenza di catalizzatore basico con formazione di un anione Enolato e, a seguito di addizione nucleofila, otterremo la formazione di un Aldolo (β-idrossi-aldeide) o di un Chetolo (β-idrossi-chetone). Si distinguono condensazioni aldoliche di tipo:

- Puro: 2 aldeidi o due chetoni uguali + una B-
- Incrociata: 2 aldeidi o 2 chetoni diversi o una aldeide + un chetone + una B-
- Orientata: due reagenti diversi particolari + B-
- Intramolecolare: composti dicarbonilici particolari + B-



Vantaggi: massima resa (100% unico prodotto);  
Svantaggi: poco versatile; obbligo di partenza da reagenti uguali  
Lo stesso meccanismo vale per i chetoni



Vantaggi: elevata versatilità (si può partire da qualsiasi reagente)  
Svantaggi: bassa resa (molti prodotti differenti)

**Orientata**

Ha l'intento di unire i vantaggi della pura con quelli dell'incrociata quindi si dovrà decidere chi fra aldeide e chetone dovrà fungere solo da Elettrofilo e chi solo da Nucleofilo. L'elettrofilo più forte fra i due è sicuramente l'aldeide che presenta una sola catena R quindi al fine di evitare il duplice comportamento del composto si fa in modo di utilizzare una aldeide che non presenti H in posizione α. Il chetone da utilizzare invece deve essere simmetrico o comunque che presentino un solo H in posizione α in modo da limitare la reazione in una zona specifica del composto.

**Intramolecolare**

Tipica dei composti Dicarbonilici in cui i due C=O sono separati da una catena di C lunga abbastanza da permettere una ciclizzazione stabile e quindi a 5 o 6 atomi.

**Gluconeogenesi**

Processo fisiologico metabolico che permette di creare glucosio da precursori non saccaridici come: piruvato, etanolo, amminoacidi ecc. Avviene attraverso i passaggi inversi che portano alla glicolisi. Al fine di ottenere il glucosio è necessario l'utilizzo di energia attraverso l'ATP.

**Esochinasi e Glucochinasi**

Qualsiasi sia la vita metabolica che intraprenderà il glucosio, per rimanere all'interno della cellula subirà una reazione di fosforilazione carico di due enzimi: esochinasi e glucochinasi; la reazione richiederà dispendio di ATP aggiungendo un gruppo fosforico in posizione 6, trasformando il glucosio in glucosio-6-fostato.

Che differenza c'è tra glucochinasi ed esochinasi?

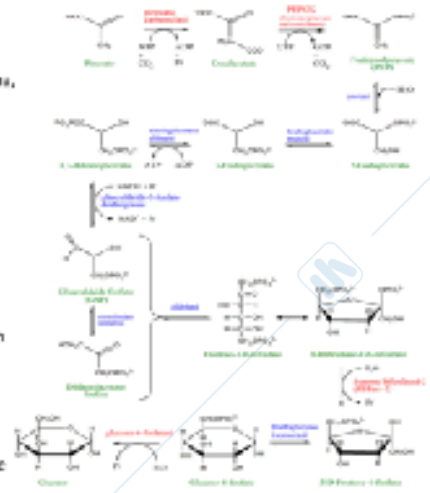
- Distribuzione dei due enzimi: la esochinasi è ubiquitaria, ovvero si trova in tutte le cellule, mentre la glucochinasi esclusivamente nelle cellule epatiche.

- La Km, come abbiamo detto, rappresenta l'affinità dell'enzima per il suo substrato: nel caso dell'esochinasi la Km è bassa mentre nella glucochinasi elevata, quindi il primo enzima avrà un'affinità maggiore rispetto al secondo. Il valore di Km dell'esochinasi è 0,1 mmol, della glucochinasi di 10 mmol. La concentrazione del glucosio da digiuno è di circa 5

**Gluconeogenesi**

Fasi della gluconeogenesi:

1. Conversione del piruvato in ossalacetato aggiungendo CO2
2. L'ossalacetato viene convertito in fosfoenolpiruvato (PEP) attraverso l'enzima, GTP dipendente
3. Il PEP viene convertito in 2-fosfoglicolato dall'enzima
4. La fosfoglicolato mutasi trasforma il prodotto in 3-fosfoglicolato
5. La fosfoglicolato chinasi permette la formazione dell'1-3-bisfosfoglicolato
6. Questo viene deidrogenato in gliconeide-3-fostato
7. L'enzima fruttosio fosfato isomerasi fa rivede in diidrossiacetone fosfato
8. Questo diventa fruttosio 1,6-bisfosfato con l'aldolasi
9. Il fruttosio 1,6 diventa fruttosio 6-fostato tramite la bifosfatasi
10. Il fruttosio viene mutato in glucosio 6-fostato dal α-fosfoglucoisomerasi
11. Citocromato del glucosio tramite l'azione del glucosio-6-fostatasi



mmol: questo valore supera di circa 50 volte il valore della Km dell'esochinasi quindi la sua velocità è quasi del 100; al contrario la velocità della glucochinasi è ancora bassa in quanto sono lontano dai valori concentrazione per i quali la velocità è semimassimale. Dopo un pasto la glicemia aumenta (aumenta la concentrazione di substrato); l'esochinasi già a digiuno stava funzionando al massimo della sua velocità quindi potrà agire ben poco per fosforilare il glucosio per mantenere la glicemia bassa, negli epatociti invece la glucochinasi essendo ancora ben lontana dal valore di Km intrappolerà il glucosio all'interno delle cellule. Questo spiega perché il fegato è il più importante glucostato del nostro corpo.

Se arriva un paziente con un'intossicazione da funghi (amatossine, fallotossine) e non riceverà un trapianto di fegato nel giro di qualche ora morirà a causa di un'insufficienza epatica cronica; alcuni organi definiti nobili, come il cervello, utilizzano esclusivamente il glucosio a scopo energetico quindi prima si incorrerà in coma epatico e, successivamente, in morte cerebrale.