

REAZIONI CHIMICHE

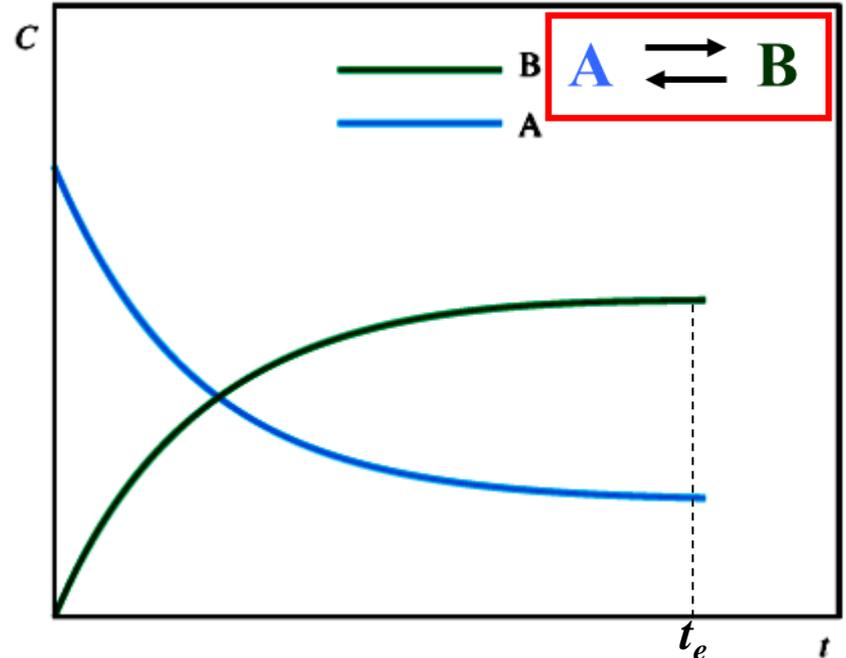
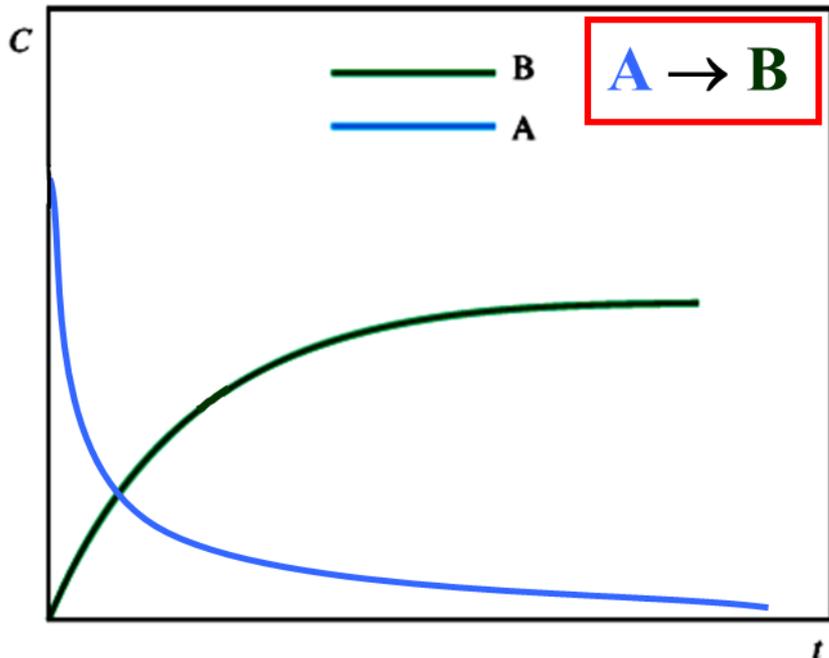
(aspetto quantitativo)

REAZIONI A COMPLETAMENTO O QUANTITATIVE

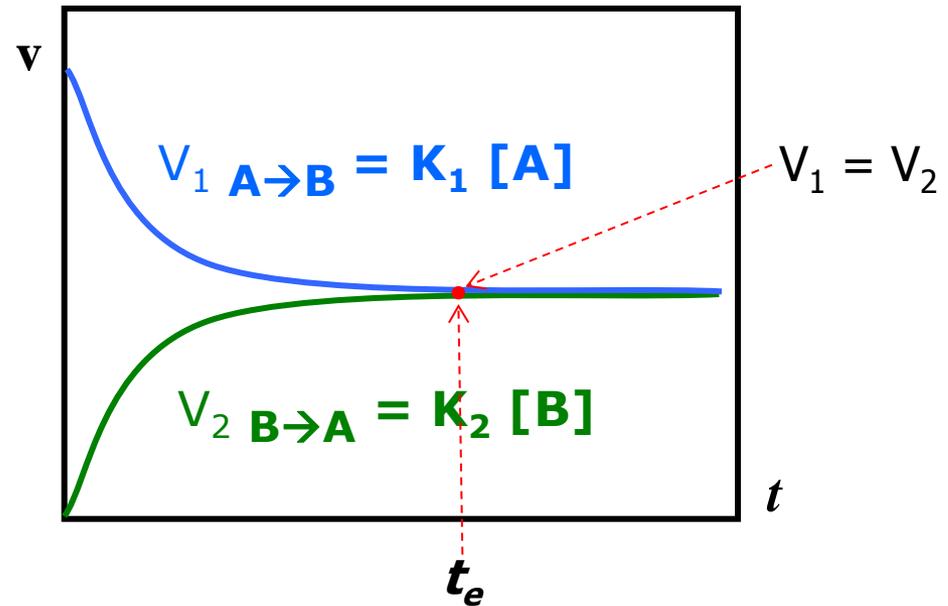
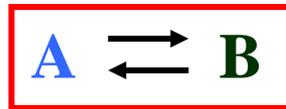
Alla fine della reazione non è possibile apprezzare il reagente in quanto presente in concentrazioni estremamente basse (reagente quasi del tutto consumato)

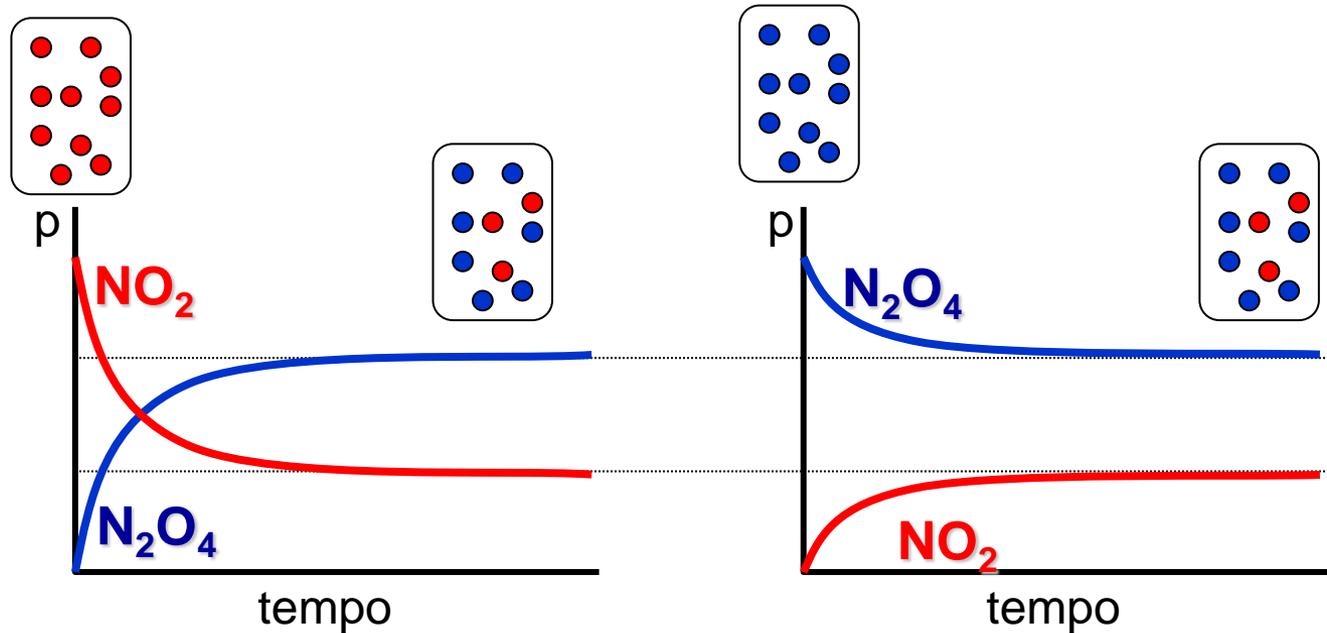
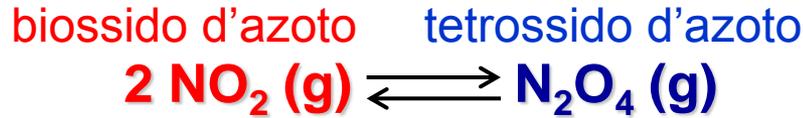
REAZIONI ALL'EQUILIBRIO

Ad un certo tempo t_e dall'inizio della reazione, le concentrazioni del reagente e del prodotto rimangono costanti nel tempo e sono entrambe apprezzabili (reagente non completamente consumato)



Una reazione, ad equilibrio raggiunto, rappresenta quindi uno **stato stazionario dinamico** nel quale i processi chimici avvengono con la stessa velocità da sinistra verso destra e da destra verso sinistra.





Viene definita costante di equilibrio (K_e o K_{eq}) il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti (al raggiungimento dell'equilibrio) ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico:

$$K_e = \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]}$$

Legge dell'azione di massa

Per una generica reazione:



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

Quando la reazione avrà raggiunto l'equilibrio, la K_e assume un valore che non cambierà più e caratteristico per ogni specifica reazione ad una determinata temperatura. In tali condizioni, vi è la maggiore stabilità e non sarà più possibile ottenere dalla reazione lavoro utile.

Principio di Le Chatelier (o dell'equilibrio mobile)

Se un sistema all'equilibrio subisce una alterazione, il sistema reagirà in modo da annullare, almeno in parte, l'alterazione subita.



Le perturbazioni al sistema all'equilibrio possono essere arrecate da:

- **Variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto**
- **Variazione della temperatura (K_e varia)**
- **Variazione della pressione o del volume**

Variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto

Consideriamo la generica reazione: $A + B \rightarrow C$

partendo con 20A e 20B si perviene all'equilibrio: $10 A + 10 B \rightleftharpoons 10 C$

$$K_e = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{[10]}{[10][10]} = 0.1$$

Immaginiamo di aggiungere **5 C** alla miscela in equilibrio



Quello che accade è che delle 5 molecole di C 2 vengono convertite in 2 A e 2B generando il nuovo equilibrio:



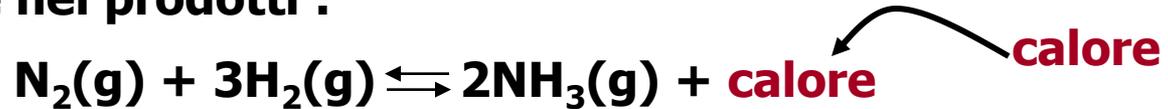
Il sistema ha reagito all'aggiunta del prodotto C riportando la costante di equilibrio al suo valore

Variazione della temperatura

Supponiamo di avere la **reazione esotermica** di formazione dell'ammoniaca a partire da azoto e idrogeno:



Se aumentiamo la temperatura del sistema, in pratica aumentiamo la quantità di calore nei prodotti :



Il sistema perturbato reagirà pertanto spostandosi verso i reagenti (\leftarrow), dove vi è assorbimento di calore, per ripristinare la condizione d'equilibrio.

Per una **reazione esotermica** quindi:

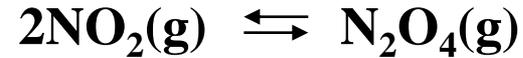
aumento di T \implies spostamento verso i reagenti (\leftarrow) \implies K_e diminuisce
diminuzione di T \implies spostamento verso i prodotti (\rightarrow) \implies K_e aumenta

Per una **reazione endotermica** al contrario:

aumento di T \implies spostamento verso i prodotti (\rightarrow) \implies K_e aumenta
diminuzione di T \implies spostamento verso i reagenti (\leftarrow) \implies K_e diminuisce

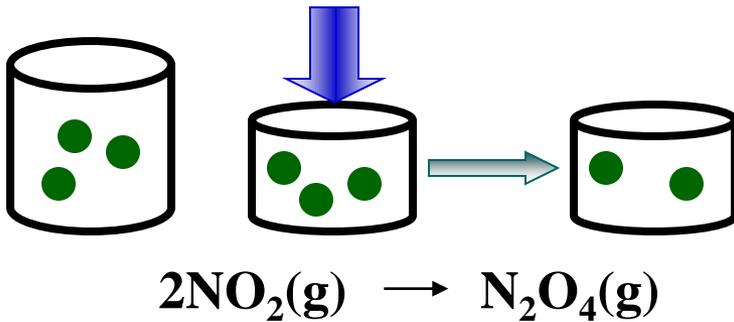
Variazione della pressione o del volume

Consideriamo una reazione in cui il reagente e il prodotto si trovano in fase gassosa:

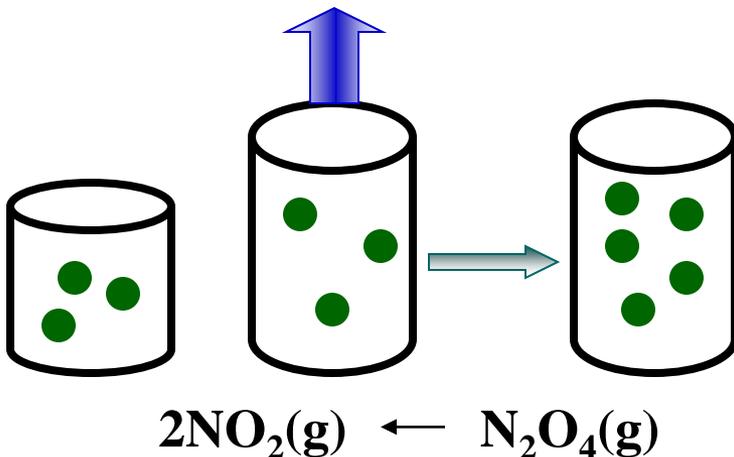


La costante di equilibrio K_p è:
$$K_p = \frac{p \text{ N}_2\text{O}_4}{p (\text{NO}_2)^2}$$

Se a temperatura costante:



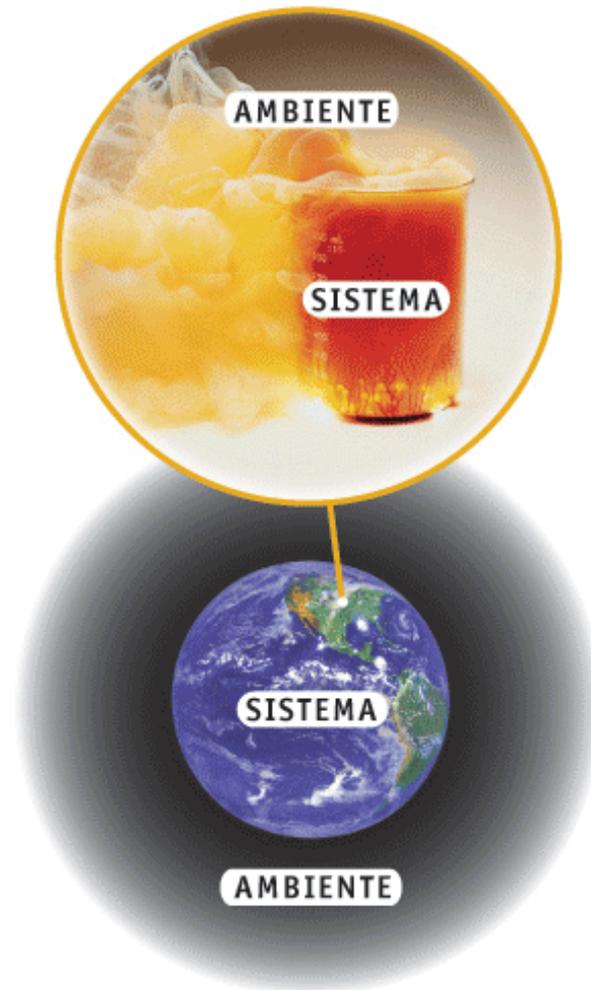
aumentiamo la pressione del sistema diminuendo il suo volume, il sistema reagirà spostandosi verso la situazione in cui vi è una diminuzione del numero totale di moli, abbassando così la pressione e riportandola al valore iniziale



diminuiamo la pressione del sistema aumentando il suo volume, il sistema reagirà spostandosi verso la situazione in cui vi è un aumento del numero totale di moli, aumentando così la pressione e riportandola al valore iniziale

Si può definire **sistema termodinamico** qualsiasi porzione dell'universo si prenda in esame

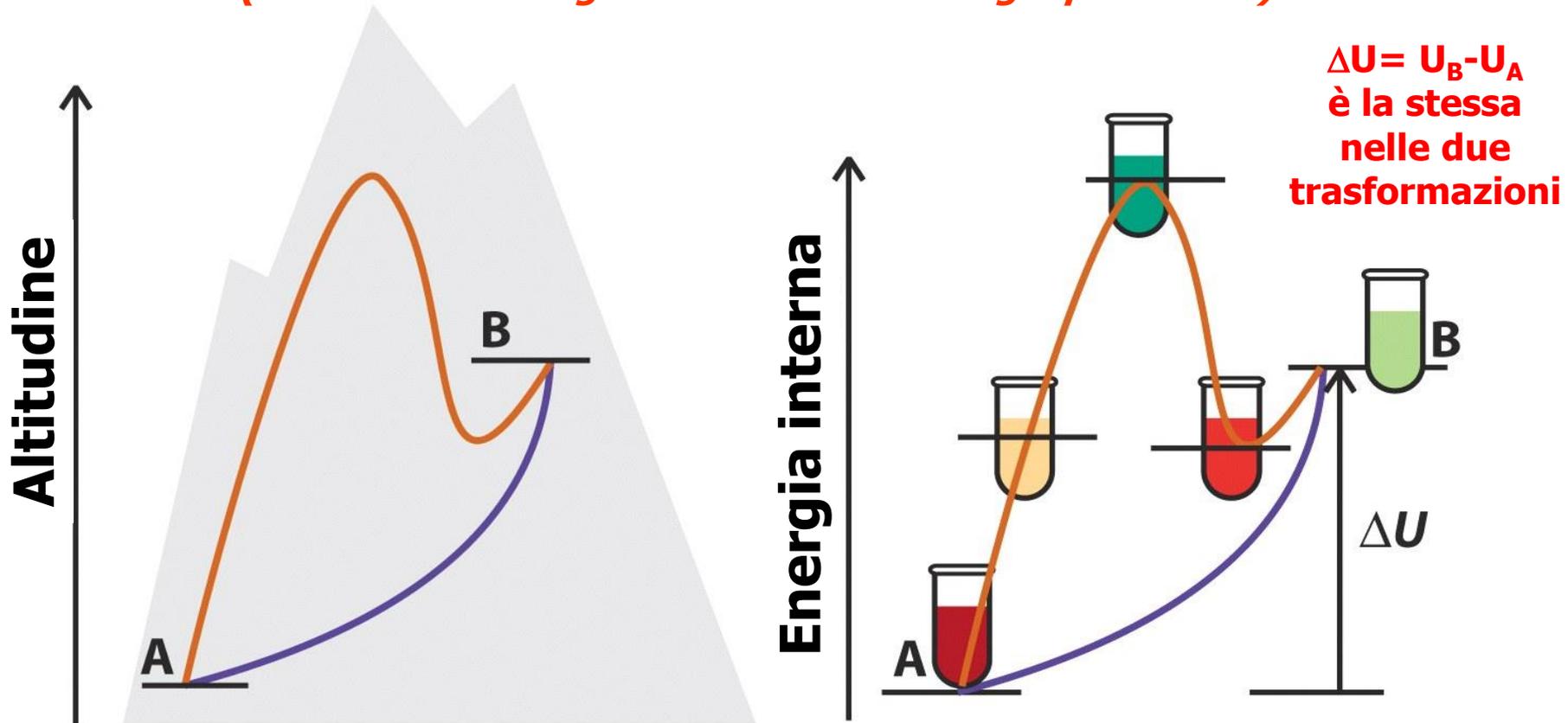
Il resto dell'universo viene definito “**ambiente**” o “**intorno**”



Funzioni di stato

Una funzione di stato è una variabile che allo stato di equilibrio del sistema risulta definita, **indipendentemente da come lo stato finale di equilibrio sia stato raggiunto.**

L'energia interna è una funzione di stato
(somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale)



SISTEMA CHIMICO

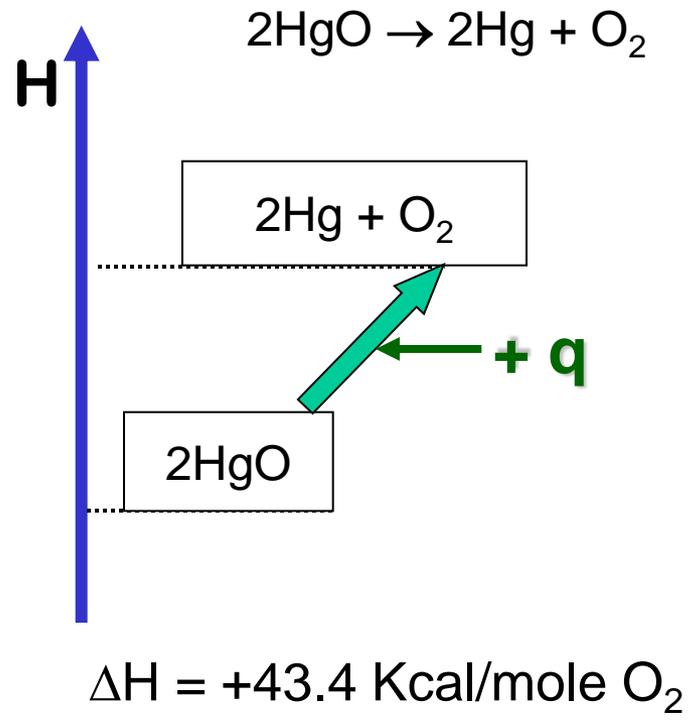
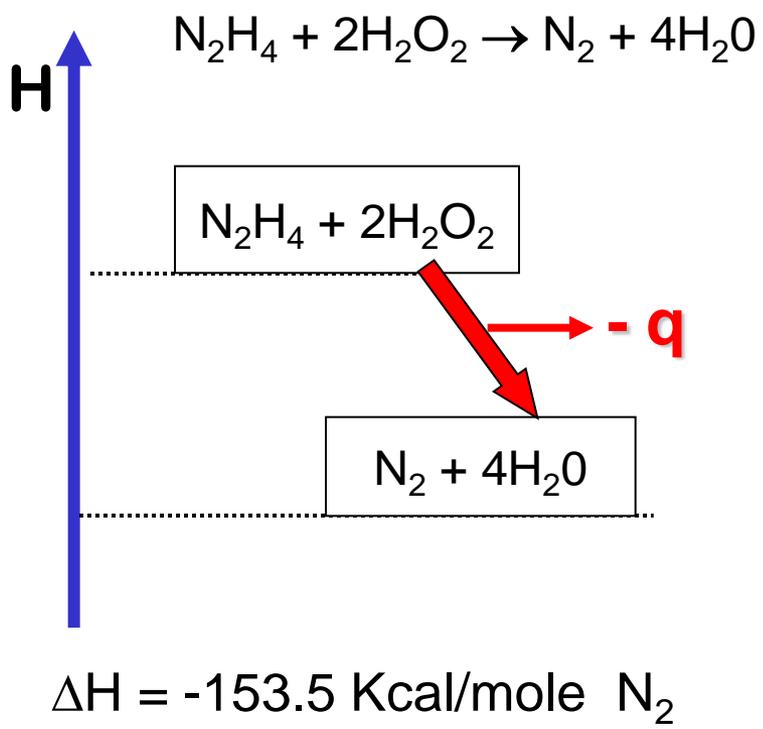
H = **ENTALPIA** (funzione di stato), a pressione costante, corrisponde al calore rilasciato o assorbito nel corso della reazione.

REAGENTI → PRODOTTI

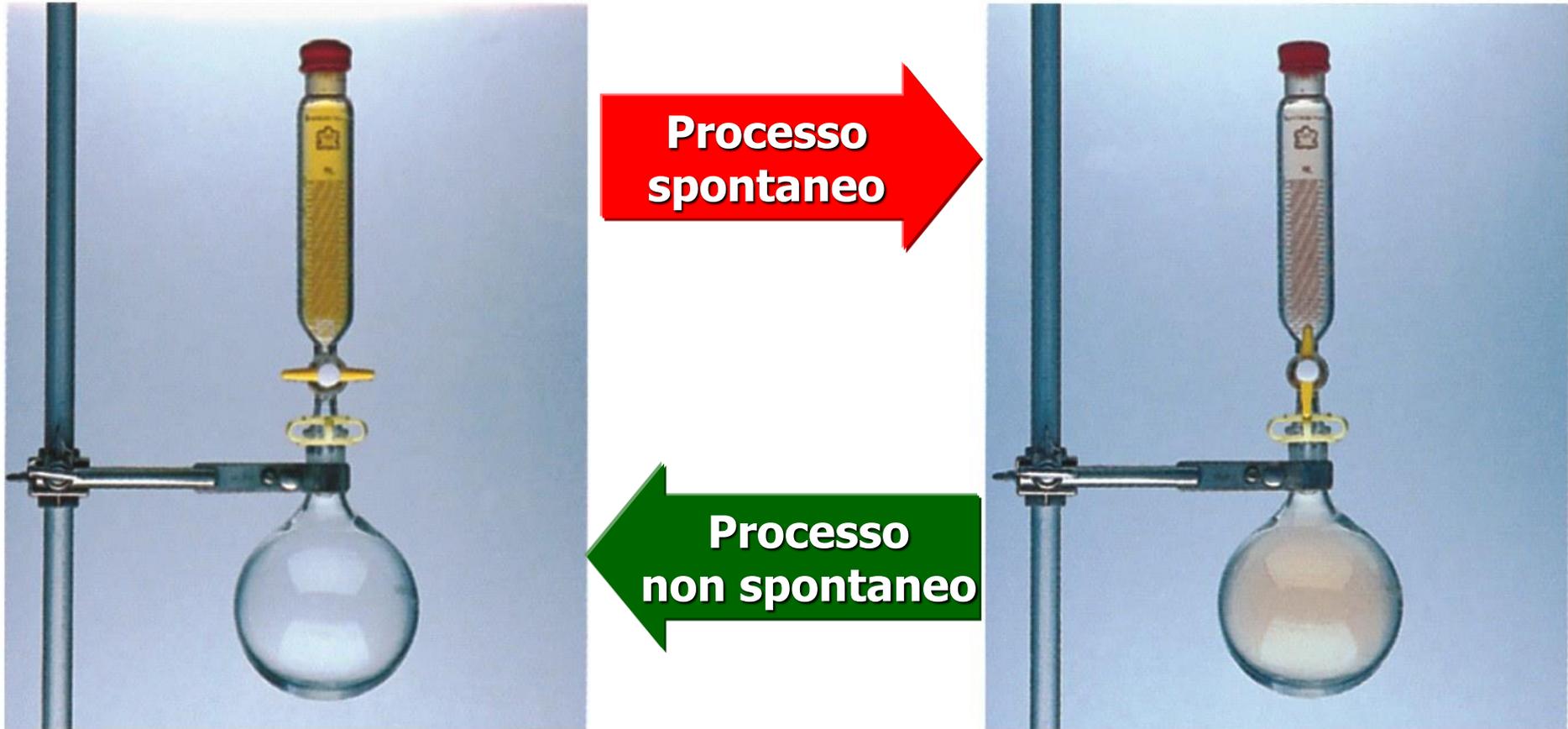
(variazione di entalpia) $\Delta H = H_{\text{PRODOTTI}} - H_{\text{REAGENTI}}$

Se $\Delta H < 0$ la reazione è **esotermica** (cessione di calore all'ambiente)

Se $\Delta H > 0$ la reazione è **endotermica** (assorbimento di calore dall'ambiente)



Il gas NO_2 riempie spontaneamente tutto il volume a disposizione. Il processo opposto, il ritorno del gas nell'ampolla di vetro non è un processo spontaneo.



I processi spontanei sono irreversibili

Secondo principio della termodinamica

L'entropia dell'universo aumenta in ogni processo spontaneo e rimane invariata in ogni processo all'equilibrio.

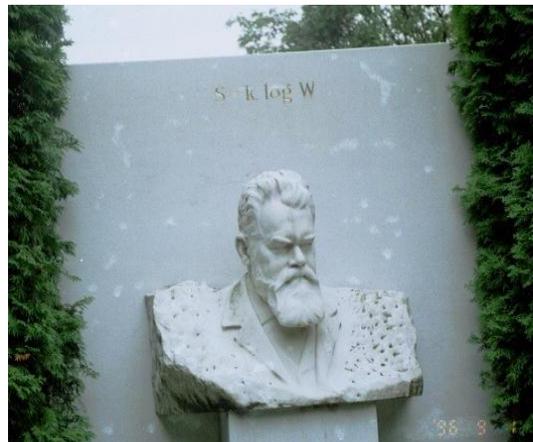
... e quindi :

Ogni processo spontaneo genera entropia

altro enunciato del

Secondo principio della termodinamica

ENTROPIA (S): è una misura del numero probabilistico di stati microscopici presenti in un sistema. In pratica è una variabile (funzione di stato) che serve a misurare lo stato di disordine del sistema.

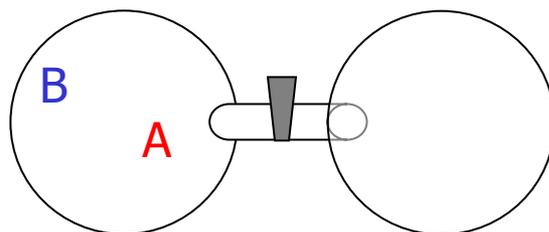


$$S = k \ln W$$

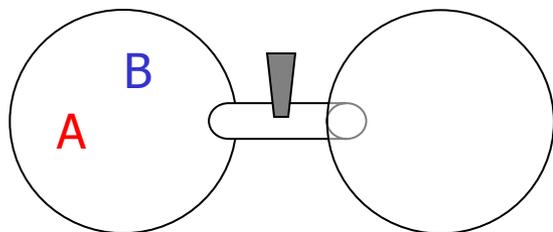
Costante di Boltzman

Substati del sistema
ovvero numero di modi in
cui è possibile disporre
atomi o molecole in un dato
stato tenendo conto
dell'energia totale

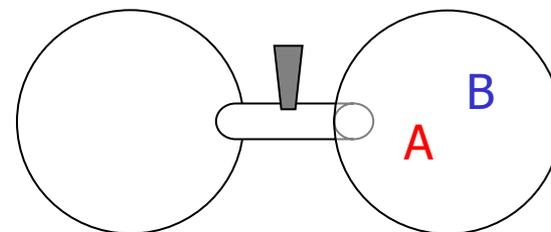
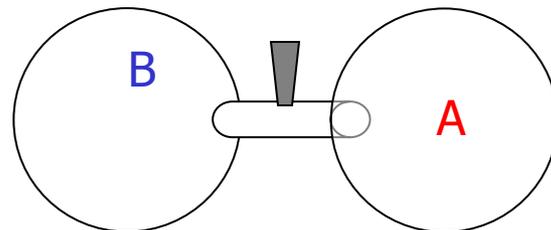
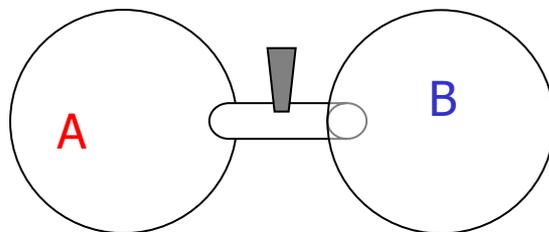
ENTROPIA: misura della dispersione della materia ovvero del **DISORDINE**

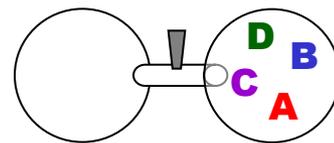
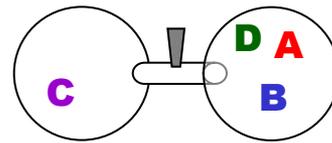
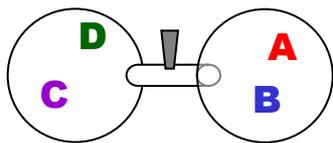
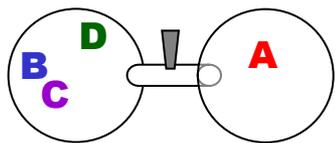
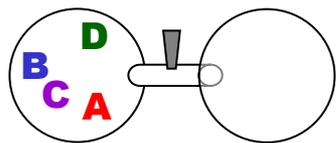
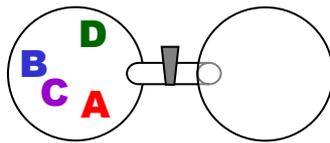


Possibili substatì probabilistici

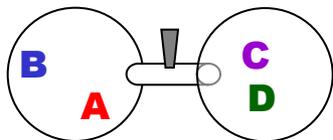
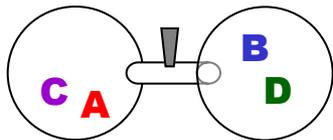
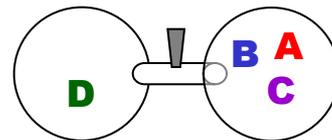
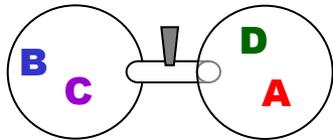
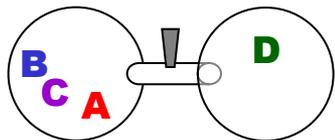
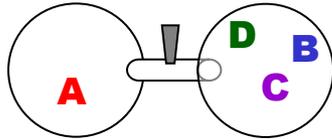
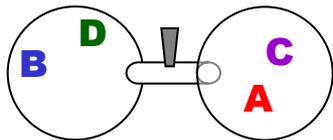
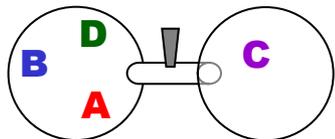
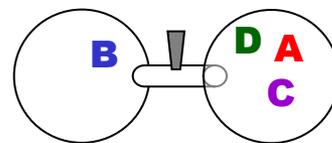
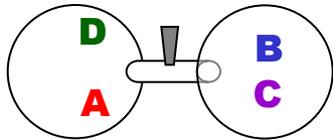
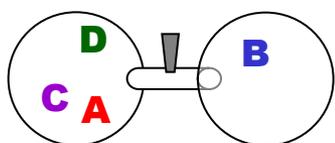


P = 1/4



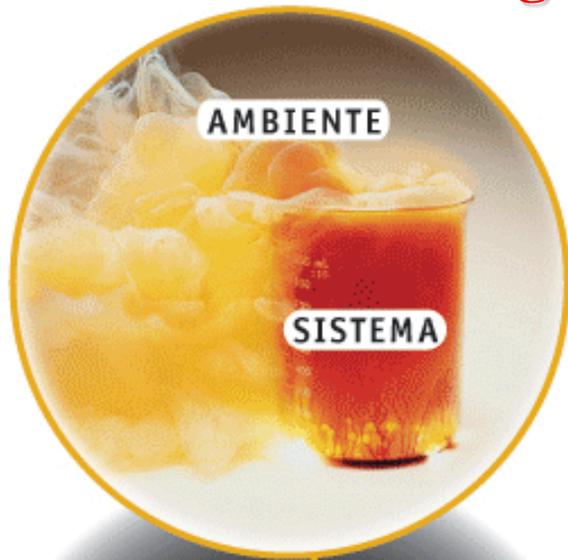


P = 1/16



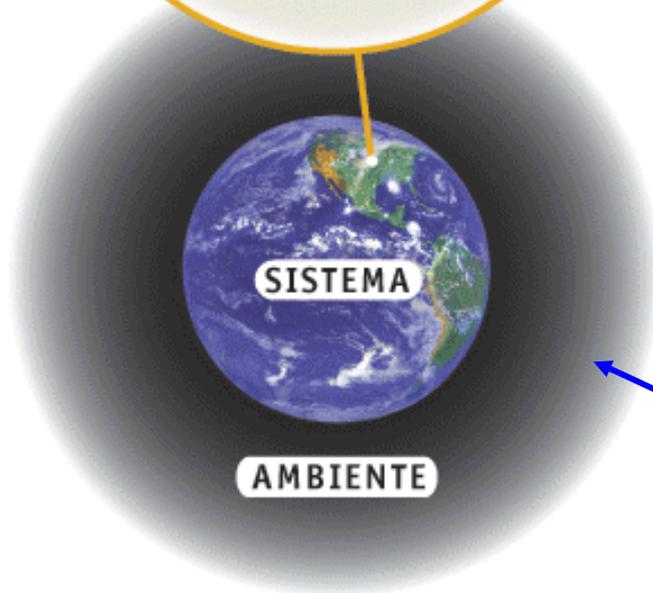
II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La variazione di entropia totale dell'universo aumenta in ogni processo spontaneo e rimane invariata in ogni processo all'equilibrio.



$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

difficile da misurare !



CONCLUSIONE:

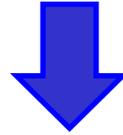
La variazione di entropia riferita al solo sistema non è di per se sufficiente ad indicare la spontaneità di un processo.

La difficoltà di valutare la variazione di entropia relativa all'ambiente non consente di utilizzare la funzione di stato S (entropia) per conoscere se una reazione è spontanea o meno.

~~S~~



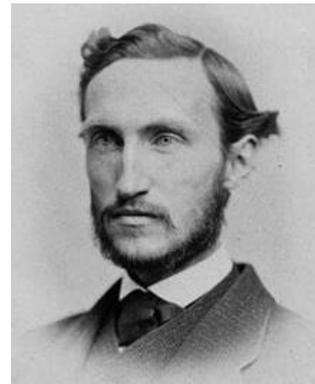
La spontaneità del processo si può conoscere invece valutando la variazione di due funzioni di stato del sistema:



l'entalpia e l'entropia

Partendo dal II principio della termodinamica, **Willard Gibbs** elaborò una equazione che teneva conto dei valori di entalpia ed entropia riferiti al solo sistema escludendo in tal modo le complicazioni relative all'ambiente. Tale equazione correla l'entalpia e l'entropia ad una nuova funzione di stato indicata con G e chiamata:

(G) Energia libera di Gibbs



L'equazione di Gibbs che introduce la nuova funzione di stato (energia libera, G) è la seguente: $G = H - T \cdot S$

Essendo sia **H** che **S** due **funzioni di stato**, in un processo (chimico o non) che comporti una variazione dell'entalpia e dell'entropia del sistema si ha : $G_2 - G_1 = H_2 - H_1 - T \cdot (S_2 - S_1)$

e, quindi :

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

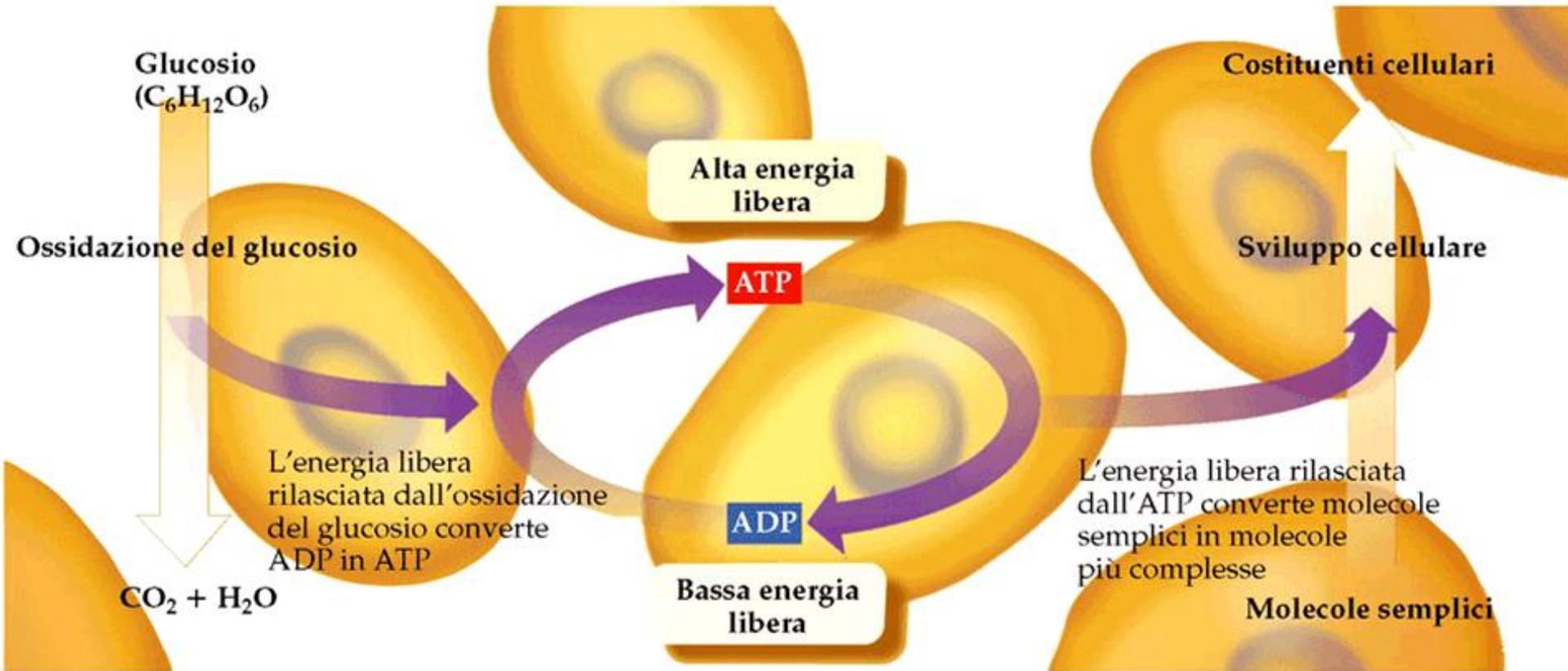
E' possibile valutare la spontaneità o la non spontaneità di un processo dalla variazione della energia libera del sistema durante quel processo

Il processo è spontaneo se $\Delta G < 0$ (reazione esoergonica)

Il sistema è all'equilibrio se $\Delta G = 0$

Il processo non è spontaneo se $\Delta G > 0$; è invece spontaneo il processo di trasformazione dei prodotti in reagenti (reazione endoergonica)

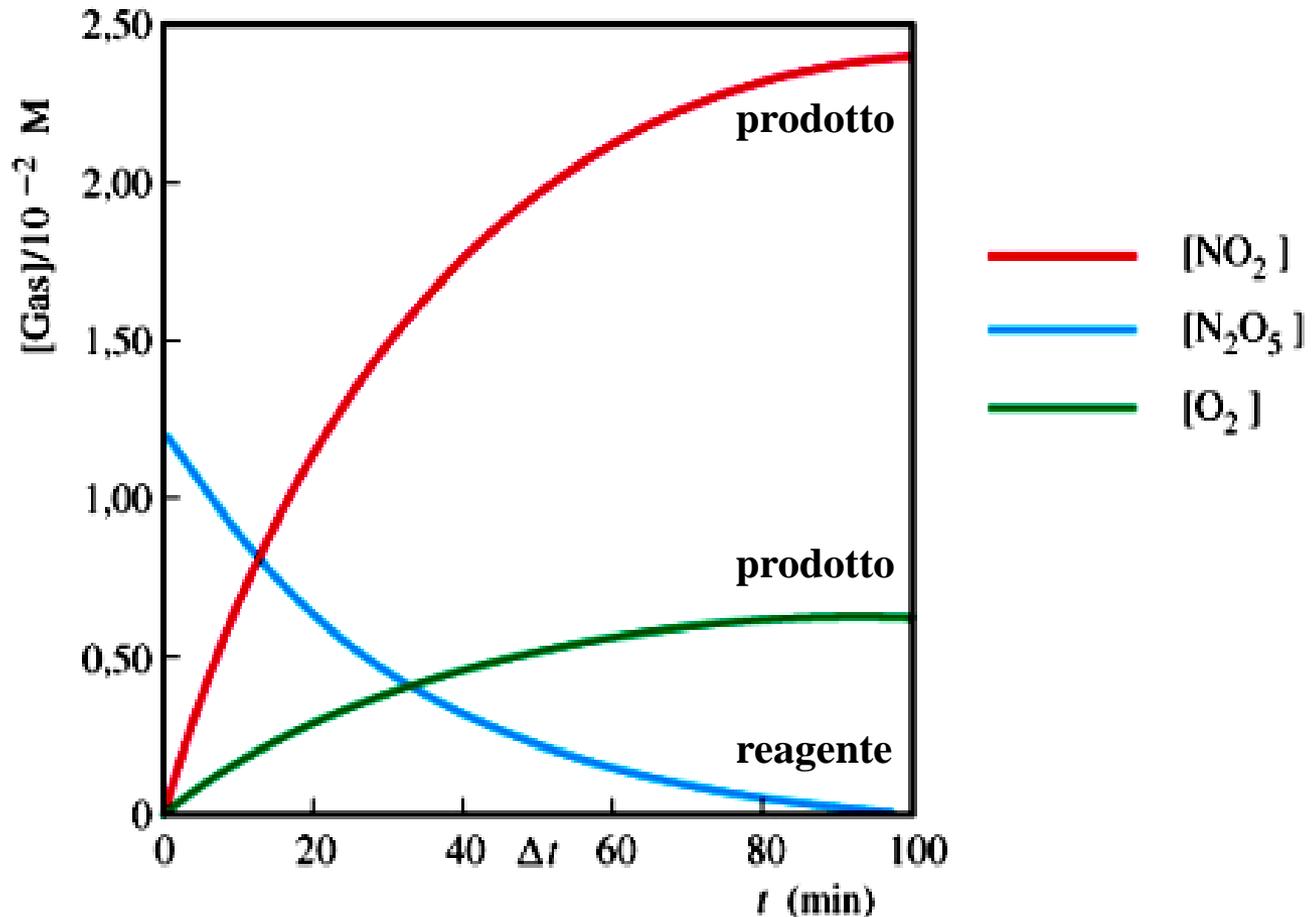
ENERGIA LIBERA E LAVORO CELLULARE



Considerando ad esempio , la seguente reazione:



si definisce **VELOCITÀ DI REAZIONE** la diminuzione nel tempo della concentrazione dei reagenti o all'opposto, l'aumento nel tempo della concentrazione dei prodotti.



Per **meccanismo di reazione** si deve intendere il percorso che le molecole dei reagenti devono seguire per essere convertite in quelle dei prodotti.

Una reazione può avvenire in un unico stadio, ad es. $A \rightarrow B$

oppure in più stadi, ad es. $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

Ogni stadio è detto **processo elementare**

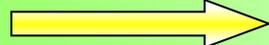
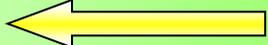
Nel meccanismo di reazione a più stadi, lo stadio che determina la velocità globale della reazione è quello più lento.

L'ordine di reazione ci dice se la velocità di una reazione dipende dalla concentrazione di:

un solo reagente (I° ordine),

due o più reagenti (II°, III°, etc.),

nessuno (ordine 0)

 nel processo elementare più lento !!! 

L'ordine di reazione pertanto serve a comprendere in base ai dati sperimentali il meccanismo di reazione.



1^a tappa



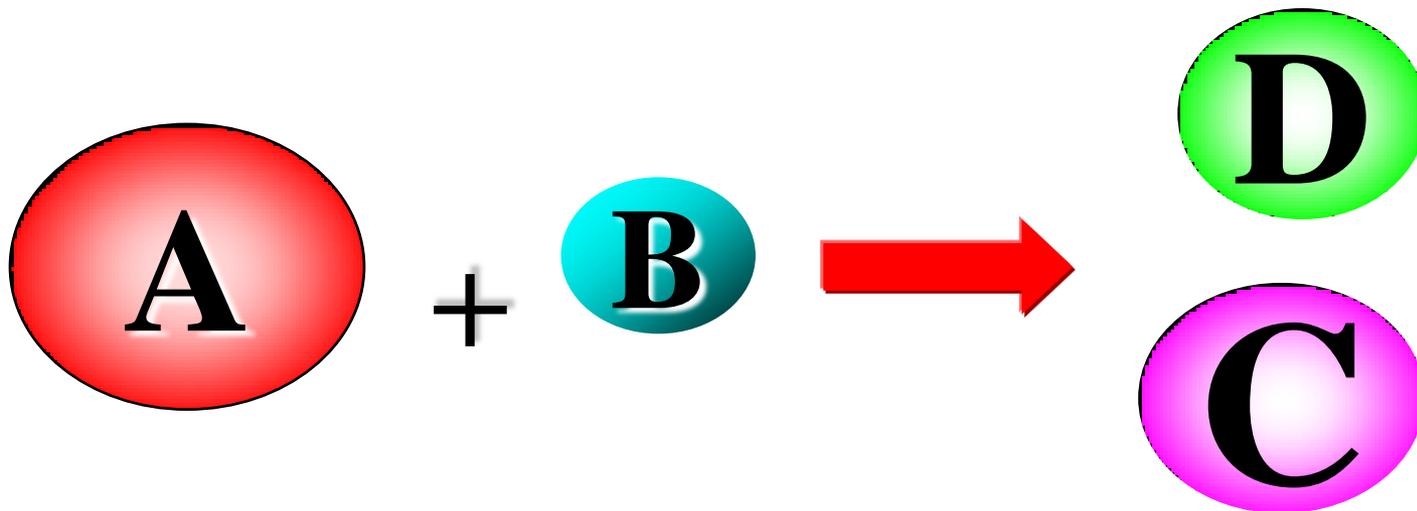
2^a tappa



**Stadio limitante la
velocità dell'intero
percorso**

(Vel.) 2^a tappa <<<< (Vel.) 1^a tappa

TEORIA DELLE COLLISIONI



La teoria delle collisioni deriva dalle seguenti constatazioni:

A temperatura costante, la velocità della reazione è proporzionale alla concentrazione dei reagenti.

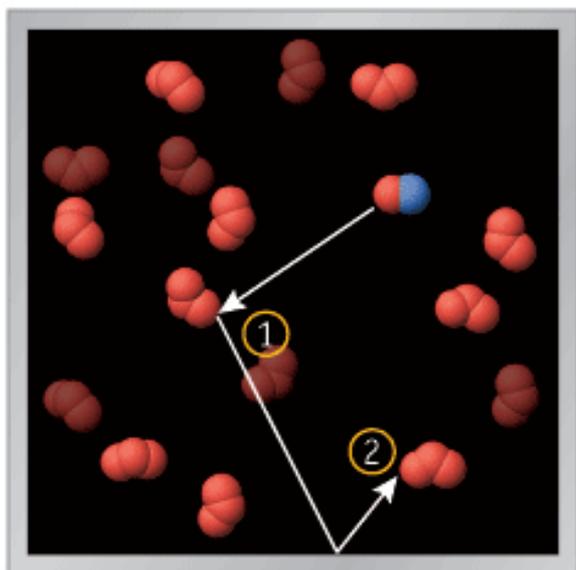
Aumentando la temperatura, la costante di velocità della reazione aumenta esponenzialmente perchè aumenta il numero di molecole dei reagenti aventi una energia cinetica media uguale o superiore ad un valore minimo E_a , detto **energia di attivazione.**

Le collisioni tra le molecole dei reagenti devono avvenire con un corretto orientamento (fattore sterico), in maniera tale da favorire la formazione del **complesso attivato.**

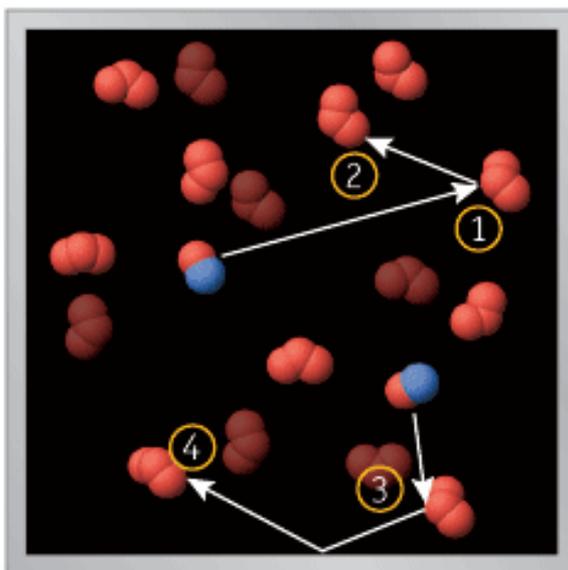


Considerando che, affinché la reazione possa avvenire, occorre che A e B entrino in collisione, risulta ovvio che quanto maggiori sono le concentrazioni di A e di B tanto maggiore è la probabilità che A e B collidano.

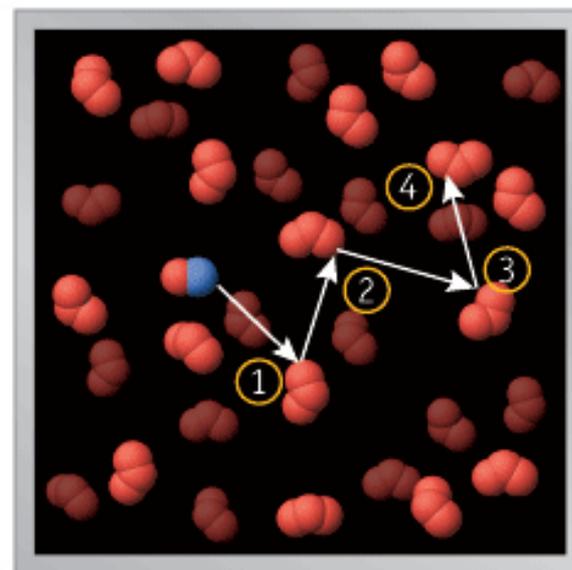
La frequenza delle collisioni (e quindi la velocità di reazione) è determinata dalla concentrazione dei reagenti



(a) 1 NO : 16 O₃ – 2 urti/secondo



(b) 2 NO : 16 O₃ – 4 urti/secondo



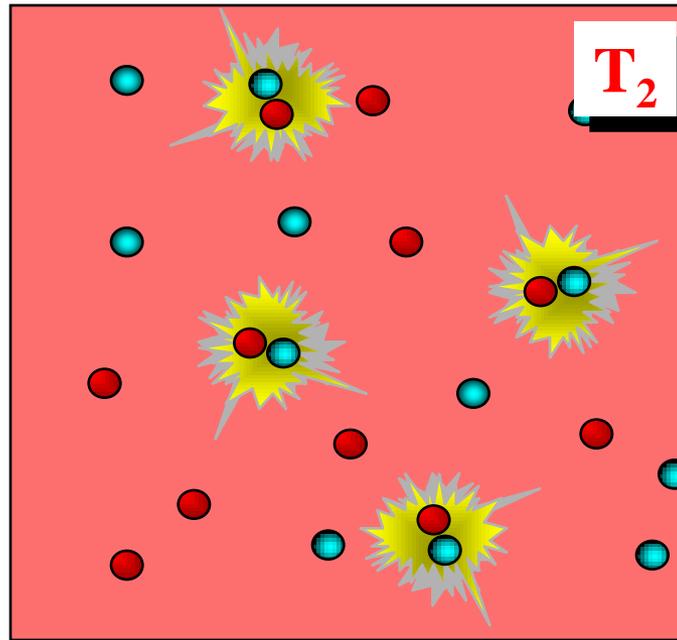
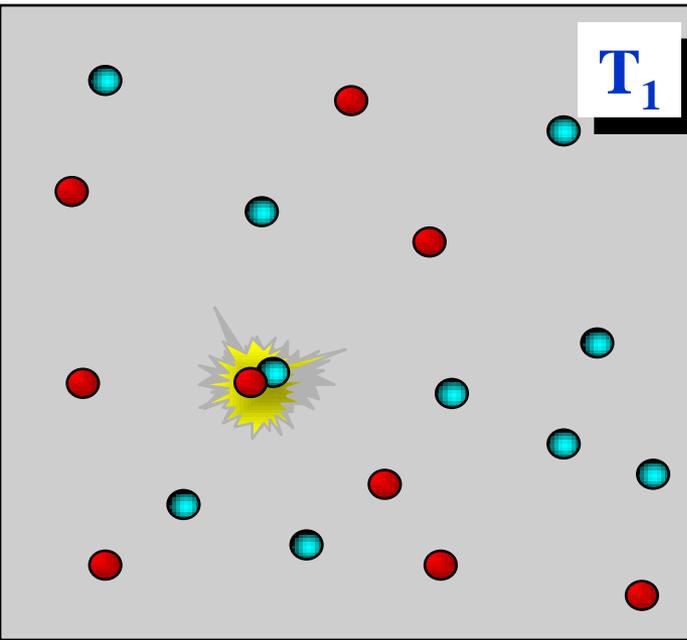
(c) 1 NO : 32 O₃ – 4 urti/secondo

La frequenza con cui si verificano le collisioni aumenta con l'energia cinetica media delle particelle, che è, a sua volta, funzione della temperatura:

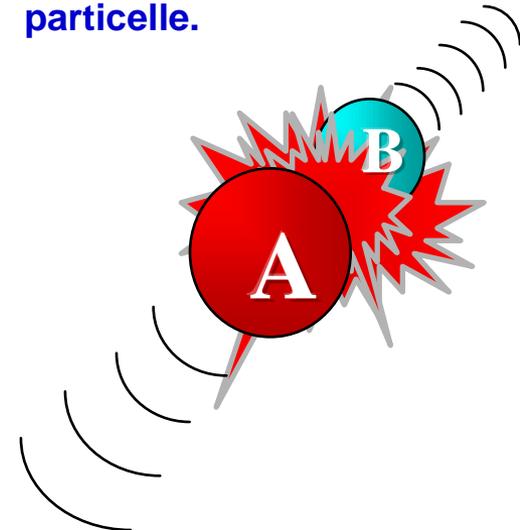
$$E_M = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} RT$$

energia cinetica media massa velocità media temperatura

$$T_2 > T_1$$

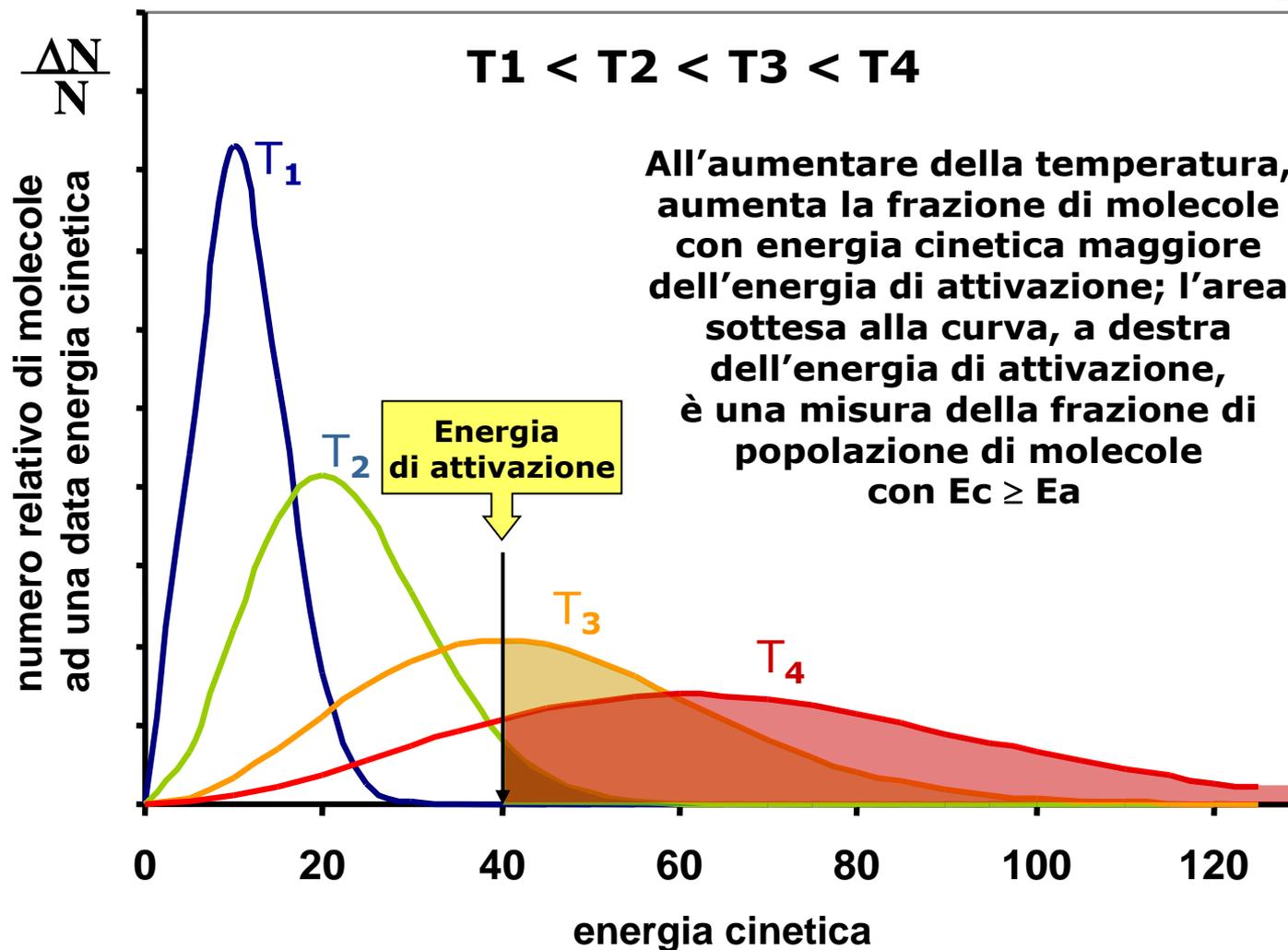


Innalzando la temperatura aumenta anche l'efficacia degli urti in quanto l'energia scambiata nelle collisioni è tanto maggiore quanto maggiore è l'energia cinetica delle particelle.



Dipendenza della velocità dalla temperatura

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann
(curva di distribuzione dell'energia cinetica)



Fattore sterico

Gli urti tra le molecole dei reagenti devono avvenire secondo determinate angolazioni che permettono la rottura dei vecchi legami e la formazione di nuovi legami.

CO

+

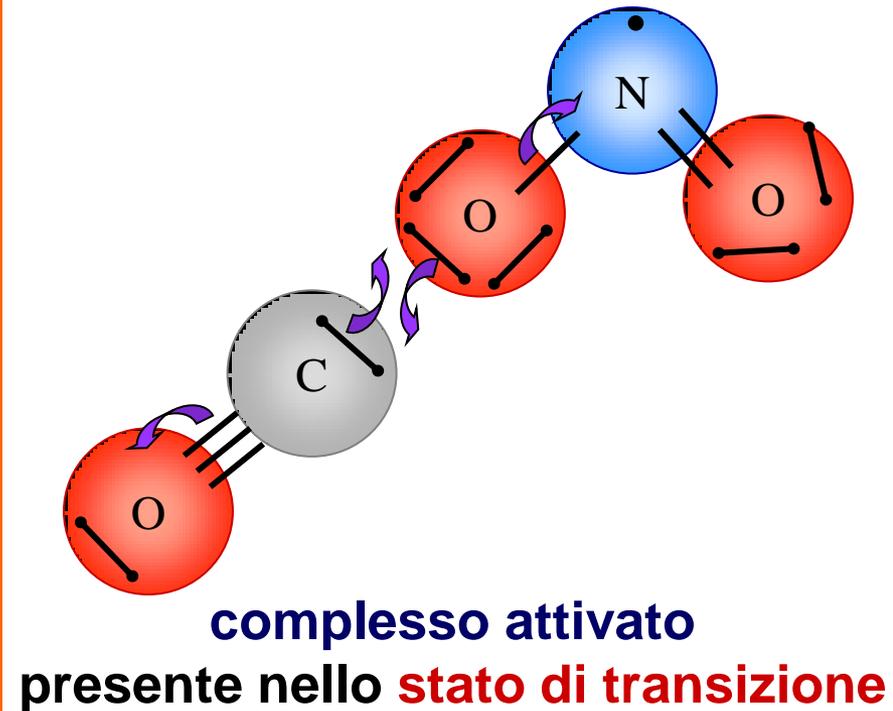
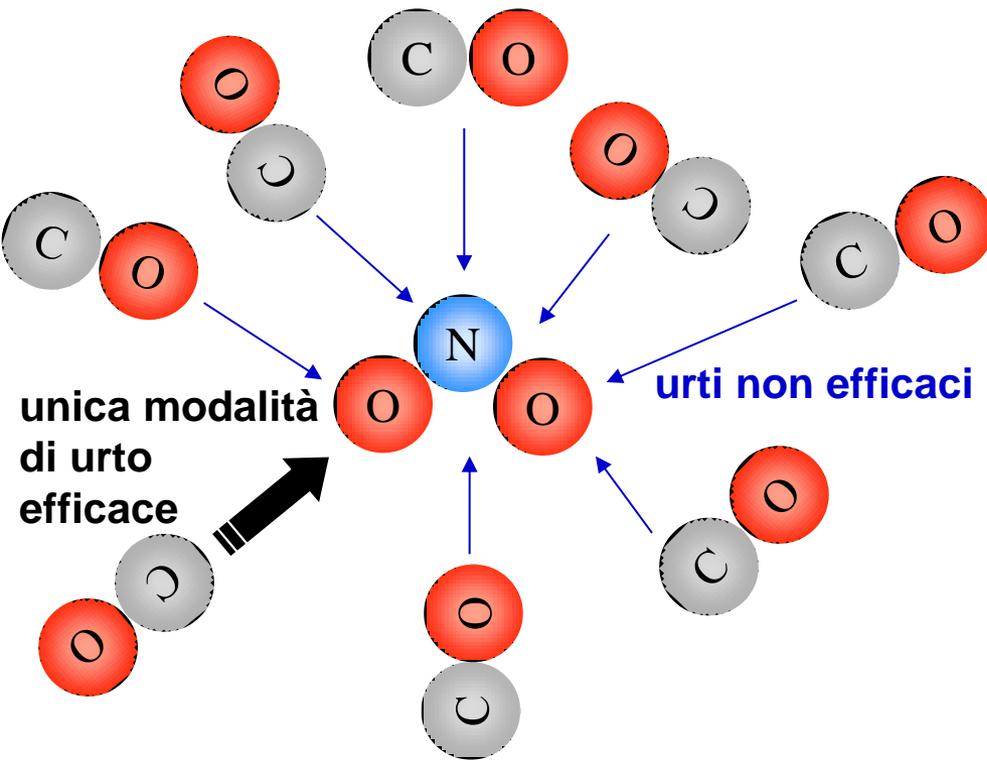
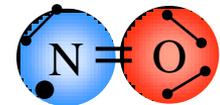
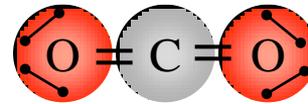
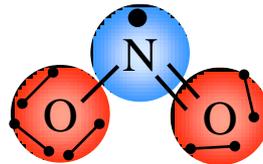
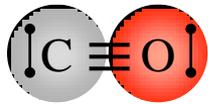
NO₂

→

CO₂

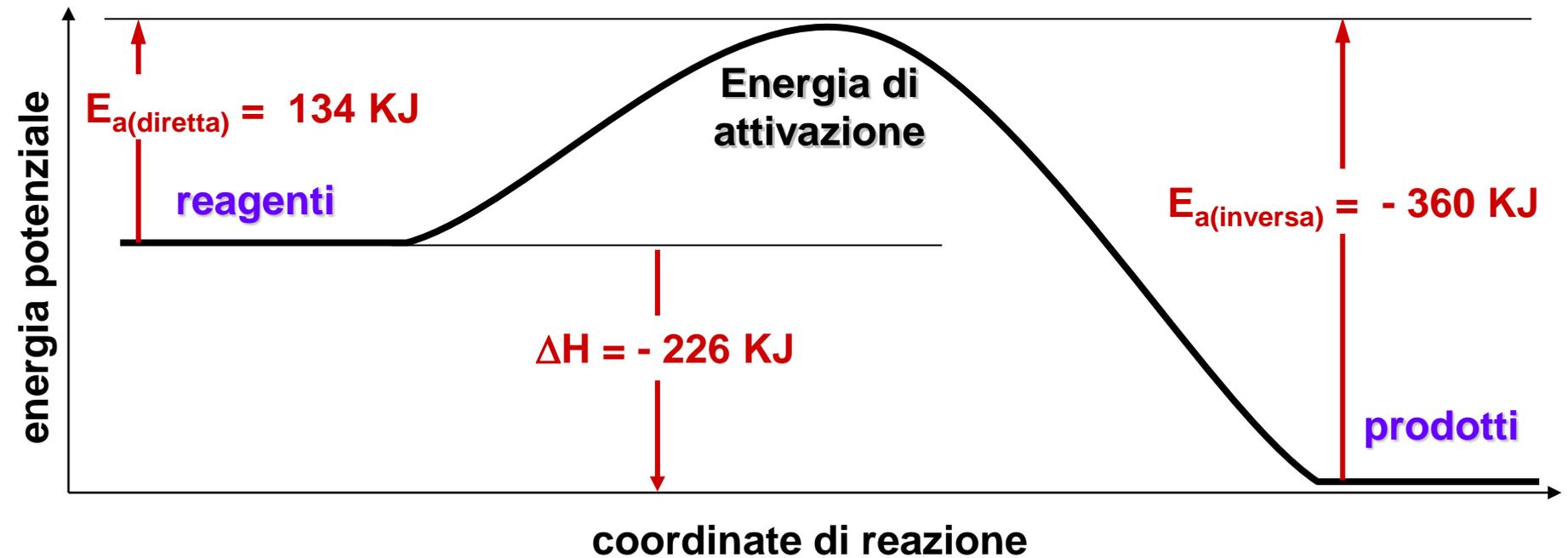
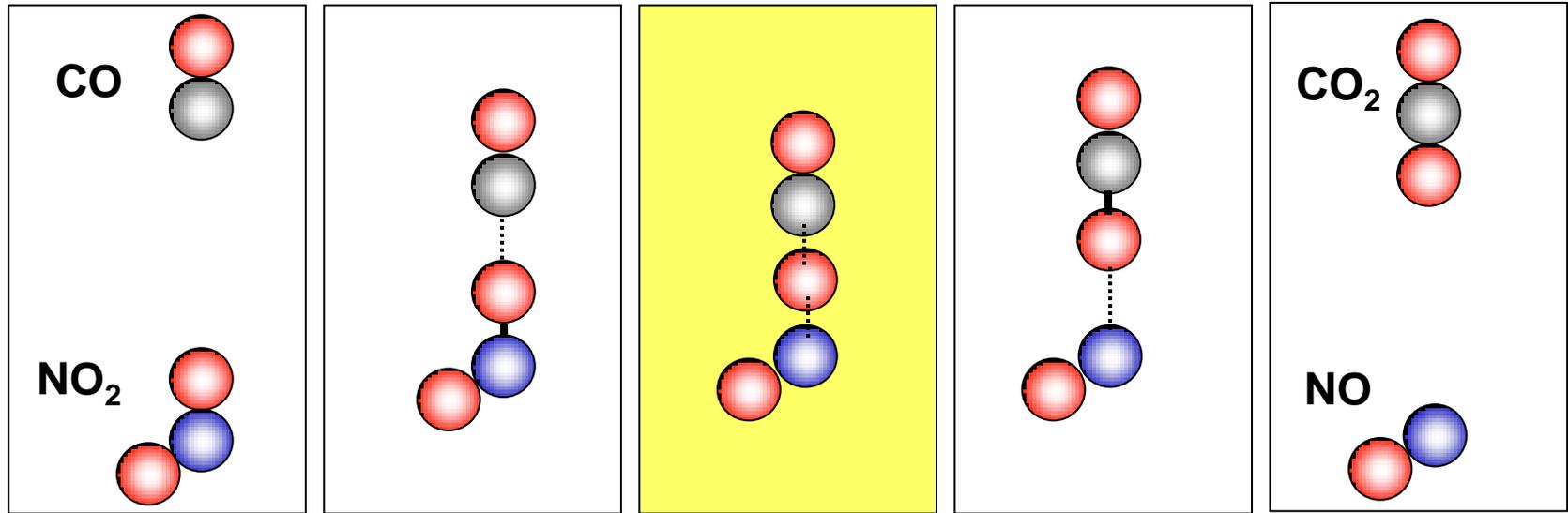
+

NO



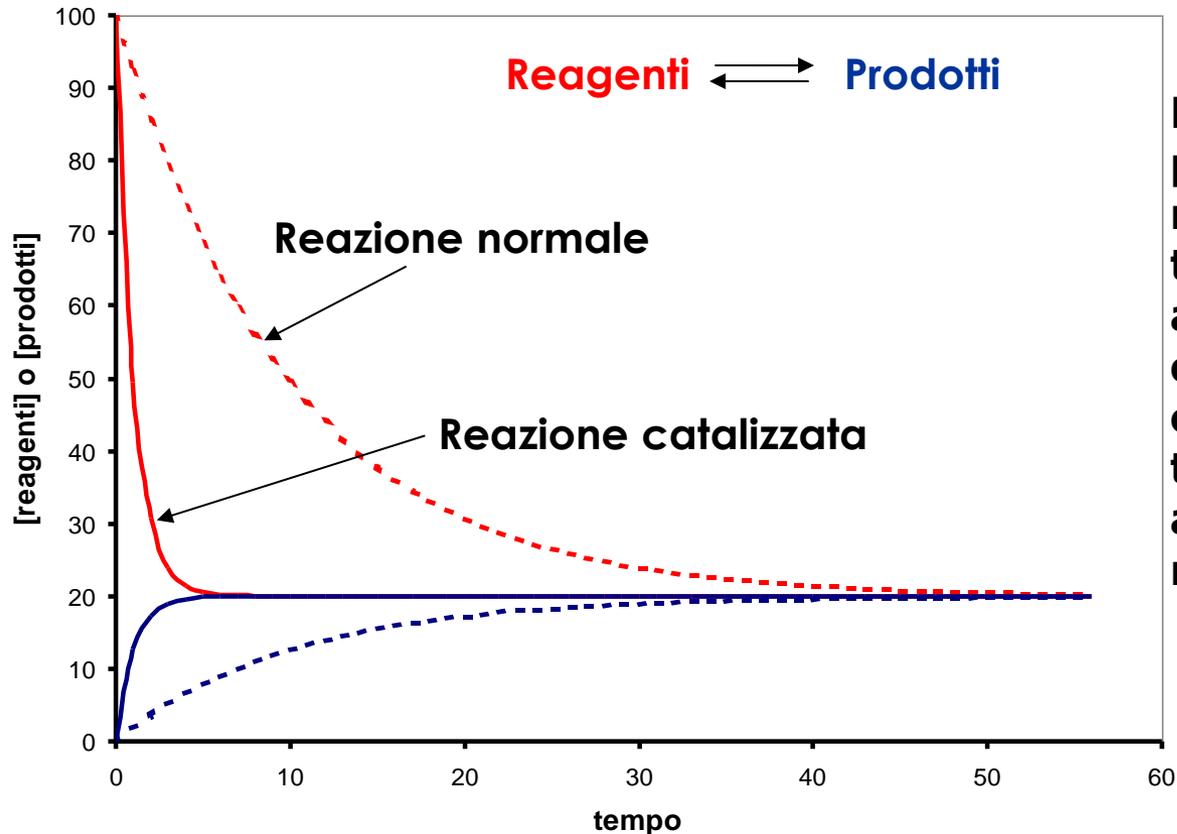
complesso
attivato

(instabile perché ad alta energia)



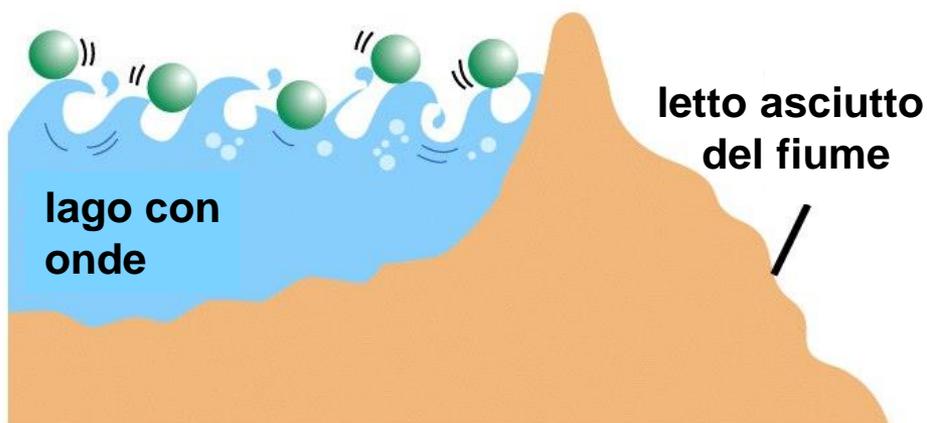
CATALIZZATORI

Sostanze in grado di determinare un aumento della velocità di reazione, senza modificarne la termodinamica (la costante di equilibrio K_e non cambia). Pur partecipando alla reazione (legano reagenti e prodotti) non vengono consumati nel corso della reazione.

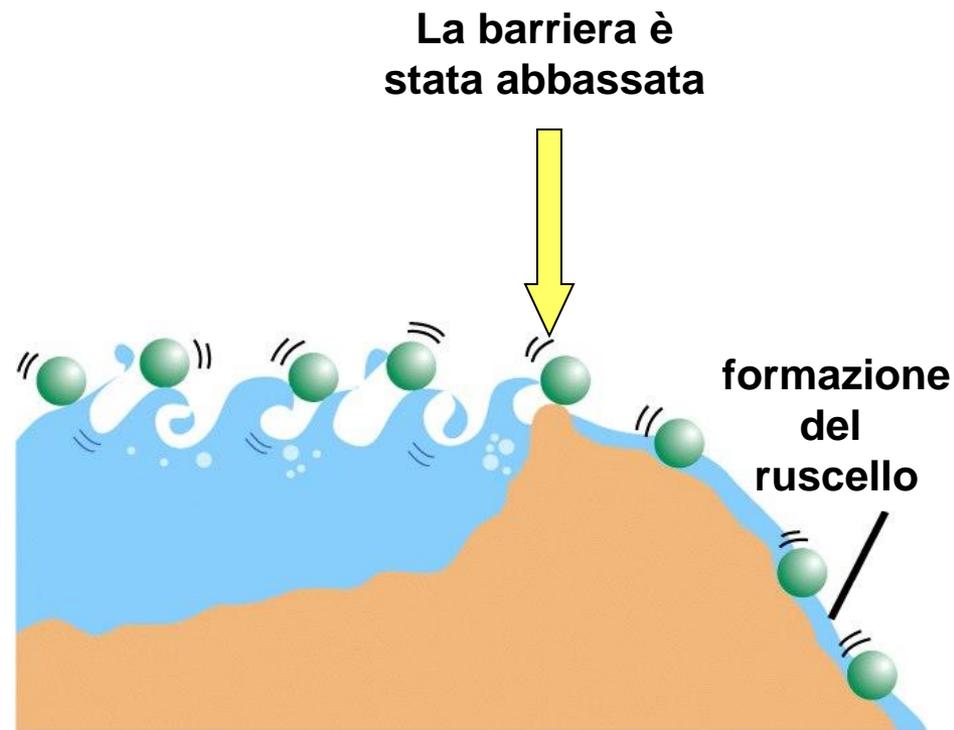


La reazione catalizzata (**catalisi**) può essere **omogenea** (quando reagenti e catalizzatore si trovano nella stessa fase, come ad esempio la catalisi enzimatica); oppure **eterogenea** (quando il catalizzatore e i reagenti si trovano in fasi differenti, catalisi ad esempio che avviene nelle marmitte catalitiche delle auto).

EFFETTO DEL CATALIZZATORE

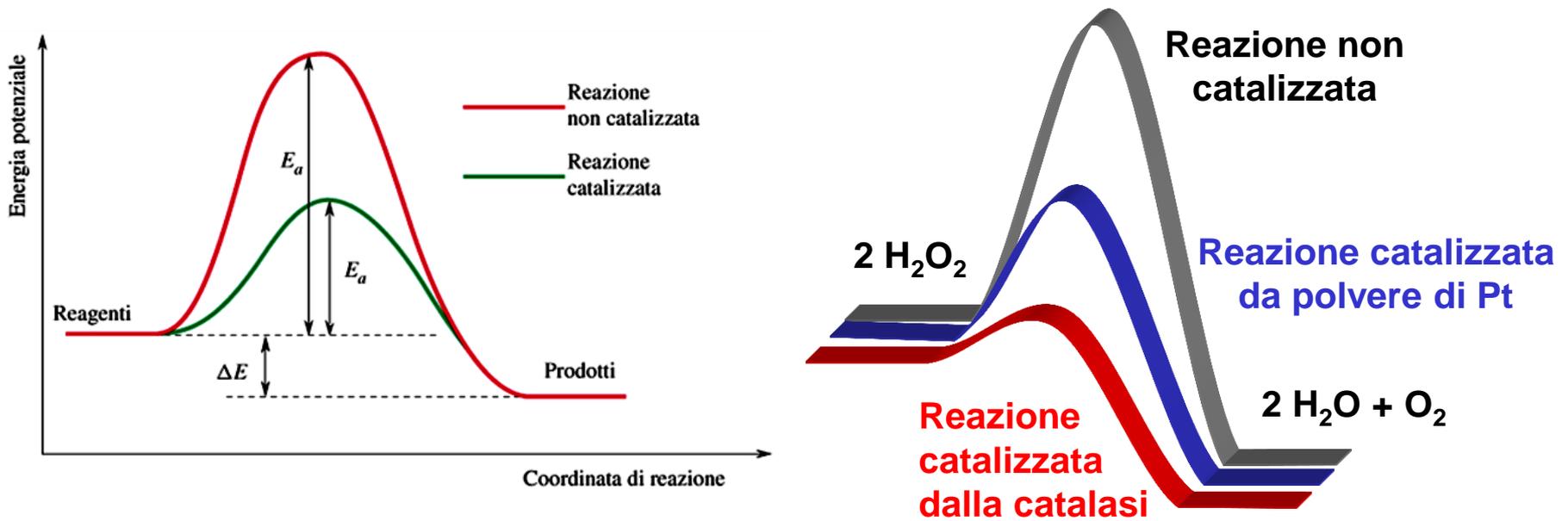


Reazione non catalizzata: le onde non sono sufficientemente grandi da sormontare la barriera



Reazione catalizzata: le onde spesso sormontano la barriera

L'azione del catalizzatore consiste appunto nell'abbassare tale barriera, cioè considerando la teoria delle collisioni, nel ridurre il valore dell'energia di attivazione E_a

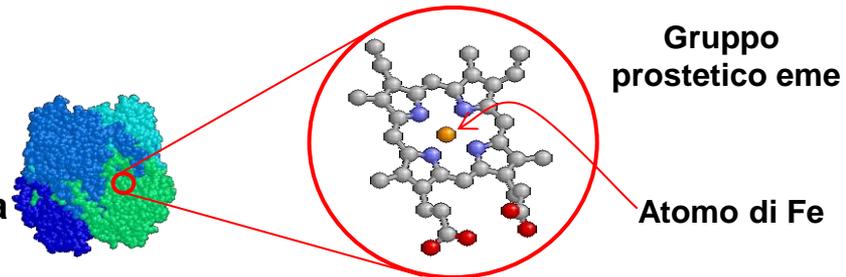


Un catalizzatore abbassando l'energia di attivazione di una reazione permette di reclutare, alla stessa temperatura, un maggior numero di molecole dotate di energia sufficiente a raggiungere lo stato di transizione.**

**** in realtà l'affermazione abbassare l'energia di attivazione è semplicistica. Quello che accade in realtà, è che il catalizzatore fornisce una "via alternativa" al cammino di reazione, un meccanismo di reazione differente, in cui l'energia di attivazione risulta più bassa rispetto all'energia di attivazione della reazione non catalizzata.**

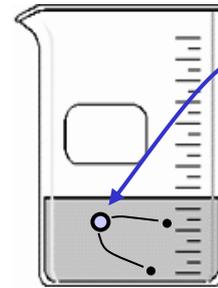
Gli enzimi sono catalizzatori biologici estremamente efficienti

Struttura tridimensionale della catalasi di eritrocita umano

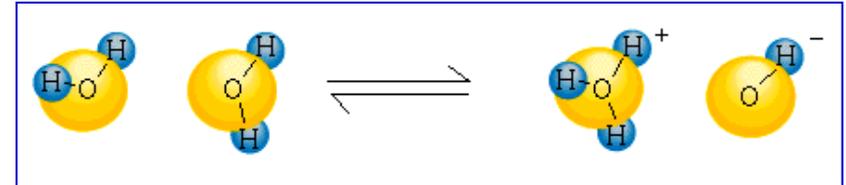


Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua è una sostanza **anfotera** (secondo Bronsted e Lowry può cedere o acquistare protoni), pertanto si può avere una reazione di autoionizzazione (**l'equilibrio comunque è molto spostato a sinistra**):



La frazione di molecole di H_2O che dissociano è molto piccola, circa **una ogni 555 milioni circa**.



semplificando possiamo anche scrivere:



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

a 25°C in acqua pura:
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

Prodotto ionico dell'acqua
(costante a temperatura costante)

Quando in una soluzione acquosa:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow$ la soluzione è detta neutra

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow$ la soluzione è detta acida

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow$ la soluzione è detta basica

Per evitare di esprimere la $[H^+]$ con numeri molto piccoli, Sorensen introdusse il concetto di pH, (la notazione p deriva forse dal tedesco “*potenz*”) definito come:

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+]$$

da cui

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

Risultano definiti “automaticamente” altri parametri in scala **p**:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

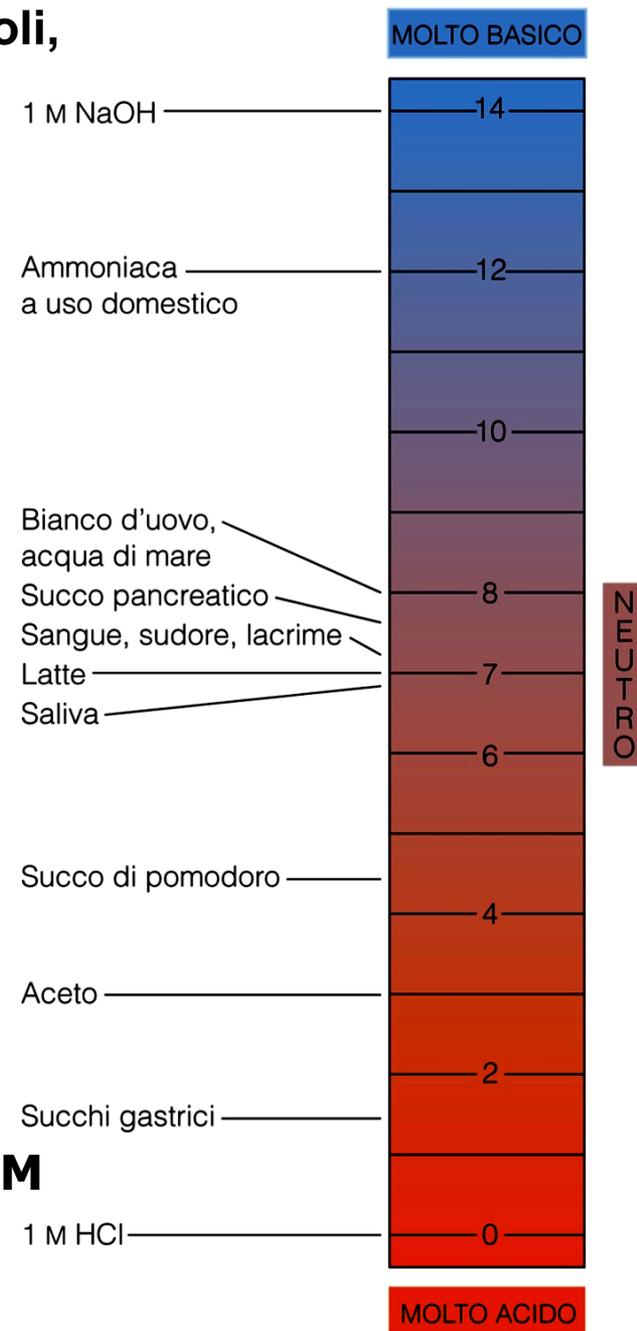
$$pH + pOH = -\log K_w = pK_w = 14.00$$

Esempio:

Se la $[H^+]$ in soluzione acquosa = 0.001 M cioè 10^{-3} M

$$\Rightarrow pH = -\log 10^{-3} = 3$$

$$\text{e } pOH = pK_w - pH = 14 - 3 = 11$$



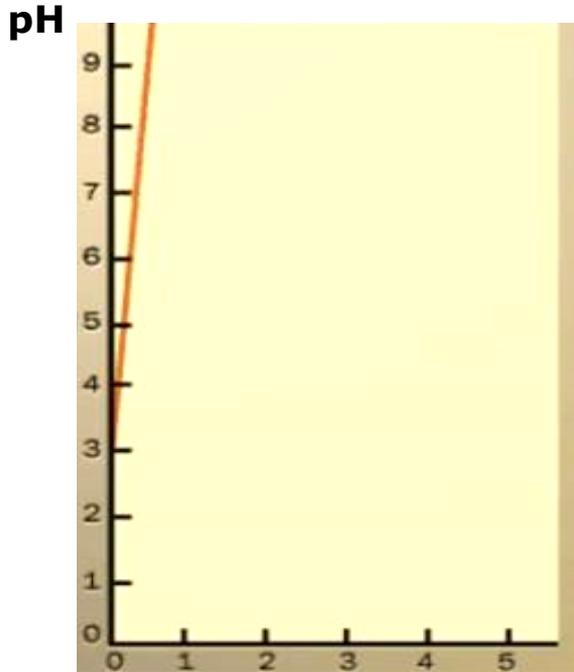
SOLUZIONI TAMPONE

Si definiscono **soluzioni tampone** quelle soluzioni il cui pH non varia in maniera apprezzabile all'aggiunta di moderate quantità di acido o di base, anche forte.

Tali soluzioni tampone sono formate da concentrazioni approssimativamente uguali di o:

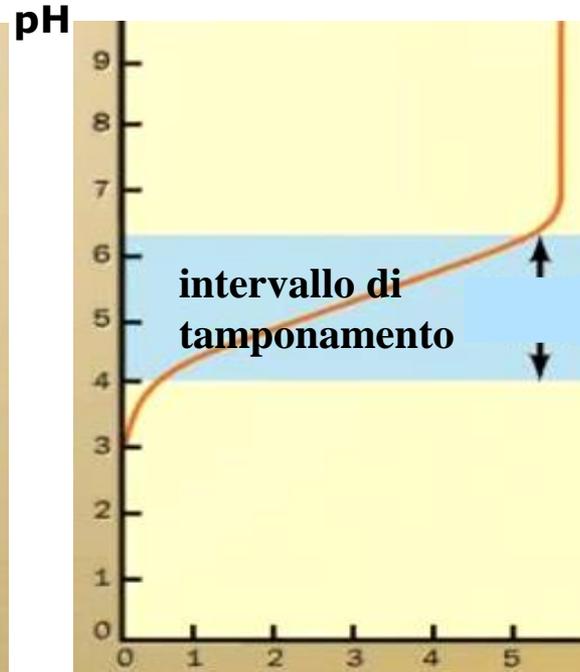
- un acido debole e il suo sale con una base forte \Rightarrow (es. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) oppure:
- una base debole e il suo sale con un acido forte \Rightarrow (es. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$)

Sistema senza tampone



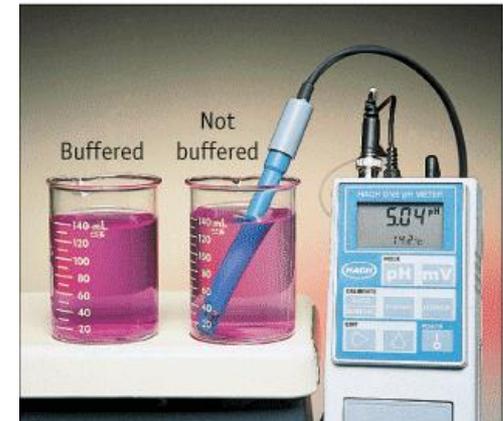
Equiv. di OH^- aggiunti

Sistema con tampone

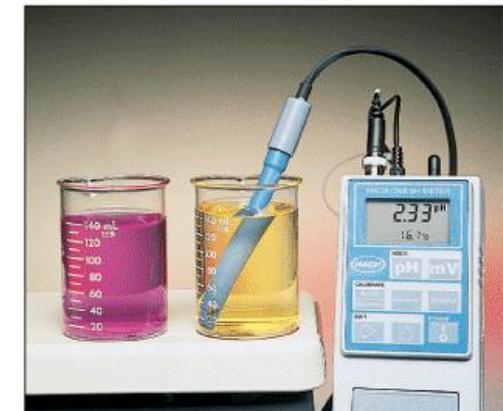


Equiv. di OH^- aggiunti

Prima



Dopo l'aggiunta di HCl 0.10 M

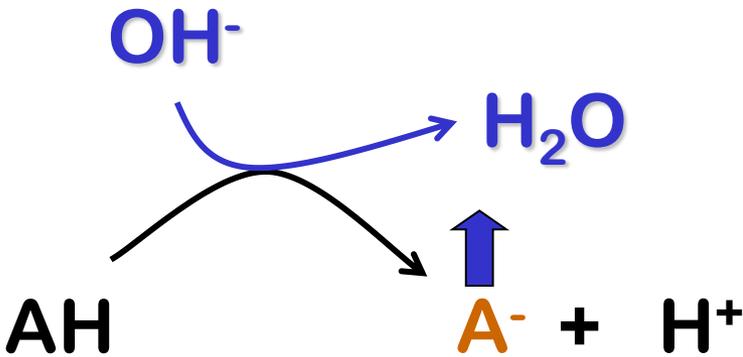


Sistema tampone costituito da un acido debole AH e dalla sua base coniugata A⁻:

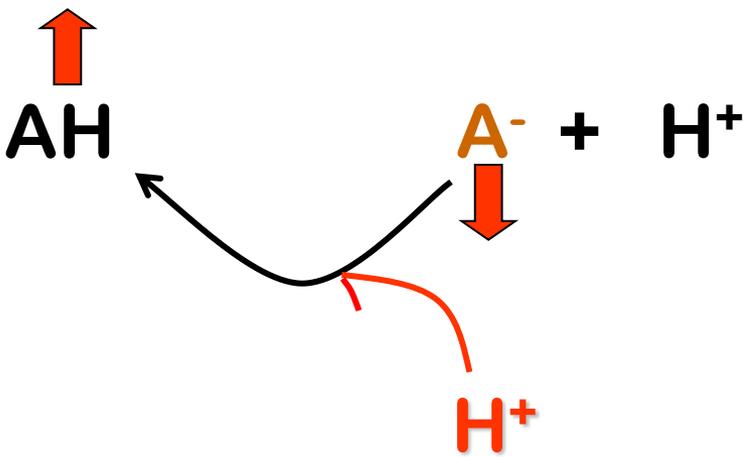


non partecipa all'azione tamponante (ione spettatore)

Situazione iniziale (all'equilibrio) prima dell'aggiunta di una base



Situazione iniziale (all'equilibrio) prima dell'aggiunta di un acido



Equazione di Henderson-Hasselbalch

dissociazione acido debole (AH): $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

costante di dissociazione (K_a):
$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]}$$

facendo il logaritmo:
$$\log (K_a) = \log \left(\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[AH]} \right) = \log ([H^+]) + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

isolando al primo membro $\log [H^+]$:
$$pH = - \log ([H^+]) = - \log (K_a) + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$


$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \text{ o equivalentemente } pH = pK_a + \log \left(\frac{[sale]}{[acido]} \right)$$

Equazione di Henderson-Hasselbalch

Tale equazione consente di determinare, noto il pK_a dell'acido, il pH della soluzione tampone conoscendo il rapporto all'equilibrio tra la concentrazione del sale e quella dell'acido, oppure di conoscere tale rapporto, noto il pH della soluzione. **Con essa è possibile verificare di quanto il pH è variato all'aggiunta di un acido o di una base dopo il raggiungimento di un nuovo equilibrio.**

Schema di funzionamento di un sistema tampone

Supponiamo di avere 1 litro del seguente sistema tampone:



All'equilibrio, ad esempio avremo i seguenti valori di concentrazione:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 \text{ M} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.09 \text{ M}$$

e il pH della soluzione sarà pertanto:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.76 + \log \frac{0.1}{0.09} = 4.76 + \log 1.11 = 4.76 + 0.045 = 4.805$$

I° caso : aggiunta di un acido (H^+)

Per il principio dell'equilibrio mobile:



0.0015 moli



N.B.: La concentrazione dello ione acetato deriva in massima parte dalla reazione 2)



La **1)** si sposta verso i reagenti \Rightarrow aumenta $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e diminuisce $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Trascurando il piccolo volume aggiunto di acido, avremo la nuova condizione di equilibrio in cui le concentrazioni saranno:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.09 + 0.0015 = 0.0915 \text{ M} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 - 0.0015 = 0.0985 \text{ M}$$

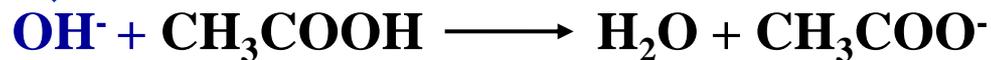
e il nuovo valore di pH della soluzione dopo l'aggiunta sarà pertanto:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.76 + \log \frac{0.0985}{0.0915} = 4.76 + \log 1.08 = 4.76 + 0.033 = 4.79$$

II° caso : aggiunta di una base (OH^-)

L'acido acetico indissociato (CH_3COOH) reagisce con la base (OH^-) spostando l'equilibrio verso la formazione di H_2O e ione acetato (CH_3COO^-)

0.0015 moli



La **1)** si sposta verso i prodotti \Rightarrow diminuisce $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e aumenta $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Trascurando il piccolo volume aggiunto di base, avremo la nuova condizione di equilibrio in cui le concentrazioni saranno:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.09 - 0.0015 = 0.0885 \text{ M} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 + 0.0015 = 0.1015 \text{ M}$$

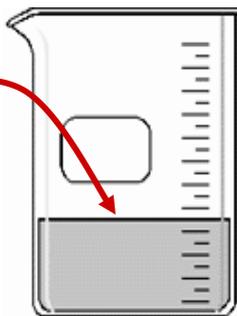
e il nuovo valore di pH della soluzione dopo l'aggiunta sarà pertanto:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.76 + \log \frac{0.1015}{0.0885} = 4.76 + \log 1.15 = 4.76 + 0.06 = 4.82$$

III° caso (controllo) : aggiunta di un acido (H^+) ad 1 litro di acqua pura (pH = 7)

0.0015 moli

H^+



Trascurando il piccolo volume aggiunto di acido, avremo che la concentrazione di H^+ dopo l'aggiunta sarà:

$$[\text{H}^+] = 0.0015 \text{ M} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

e quindi il pH sarà:

$$\text{pH} = -(\log 1.5 + \log 10^{-3}) = -(0.18 - 3) = -(-2.82) = 2.82$$

Il pH di 1 litro di acqua pura sarà quindi diminuito di circa 4 unità di pH (da 7 a 2.82)

Range di tamponamento in un sistema tampone

Equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Il tamponamento sarà efficace se il rapporto tra le concentrazioni $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ sarà :

$$0.1 < [\text{A}^-]/[\text{AH}] < 10$$

avremo pertanto :

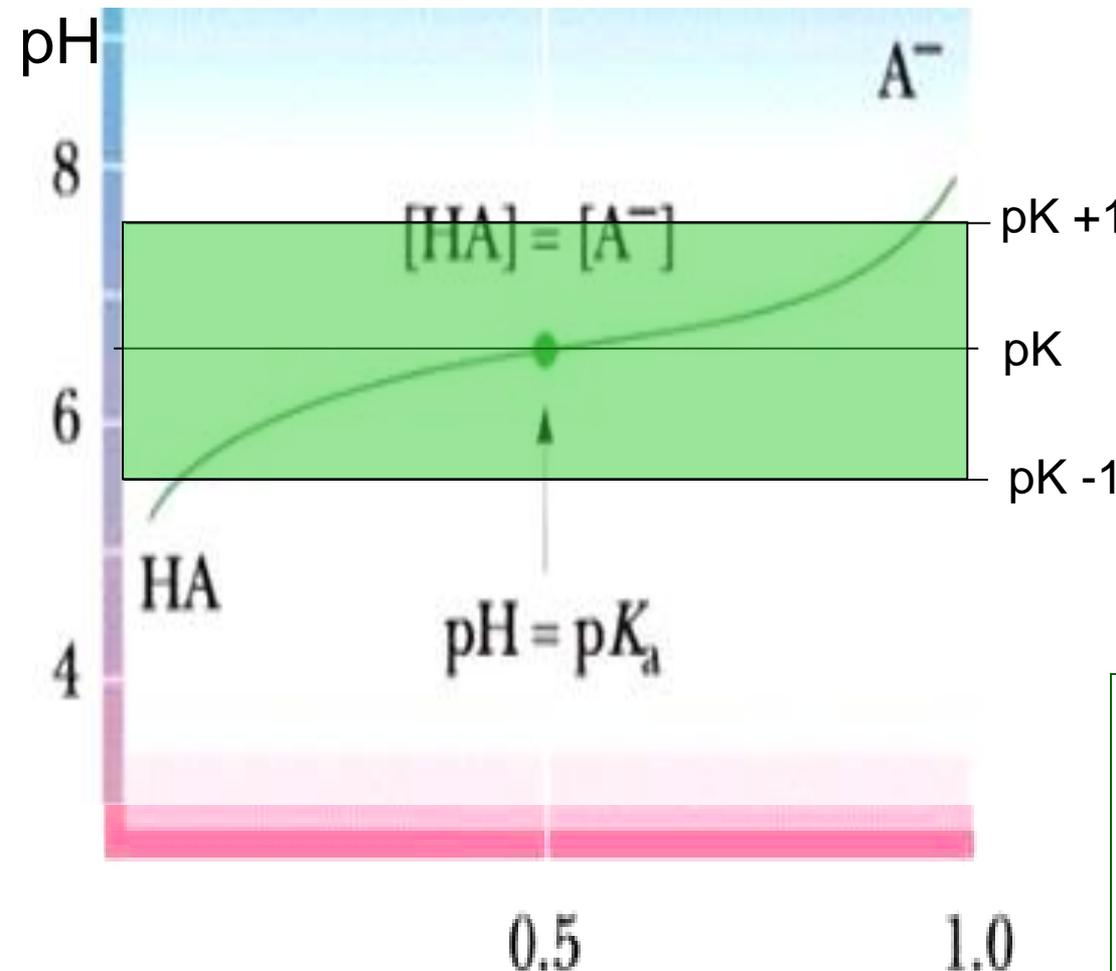
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log 0.1 = \text{pK}_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log 10 = \text{pK}_a + 1$$

Per aggiunte relativamente piccole di acido o base forte il sistema tampone funziona bene

nel range di pH:

$$(\text{pK}_a - 1) < \text{pH} < (\text{pK}_a + 1)$$

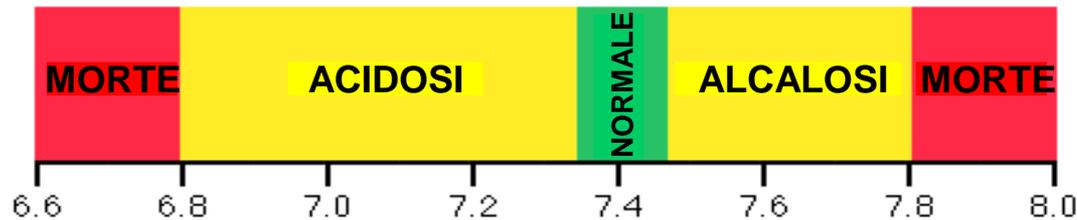


Equivalenti di OH^- aggiunti \rightarrow
 \leftarrow Equivalenti di H^+ aggiunti

Il potere tampone è tanto più forte quanto più il pH è vicino al pK_a dell'acido debole

Tamponare il pH dei liquidi biologici è estremamente importante !

Gli organismi devono mantenere il pH, all'interno delle cellule e nella maggior parte dei fluidi corporei, in un ambito ristretto, compreso tra 6.5 e 8.0. Il principale sistema tampone intracellulare e nelle urine è il sistema tampone del fosfato $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a=7.2$).



Ad esempio variazioni del pH ematico di solo 0.1 unità di pH (rispetto al suo valore ottimale che è di 7.36) portano a stati patologici (acidosi o alcalosi). Variazioni di 0.4- 0.6 unità sono fatali.

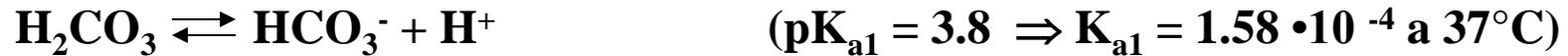
I sistemi tampone presenti nel sangue sono:

1. Sistema tampone acido carbonico/bicarbonato ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$), ($\text{pK}_a= 6.37$). In tale sistema tampone è importante la pressione parziale di CO_2 nella fase gassosa.
2. Emoglobinati (HHb^+/Hb), proteine eritrocitarie che presentano gruppi debolmente acidi o basici e quindi in grado di rilasciare o legare protoni.
3. Sistema tampone diidrogeno fosfato/monoidrogeno fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), ($\text{pK}_a= 7.2$).

Sistema tampone acido carbonico/bicarbonato



A.C.

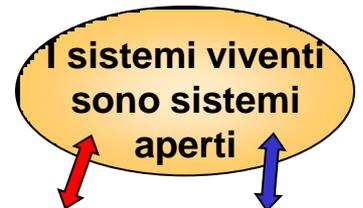


Considerando l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

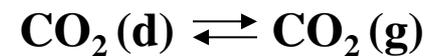
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

avremo pertanto :

$$\text{pH} = 6.1 + \log 20 = 6.1 + 1.3 = \underline{7.40}$$

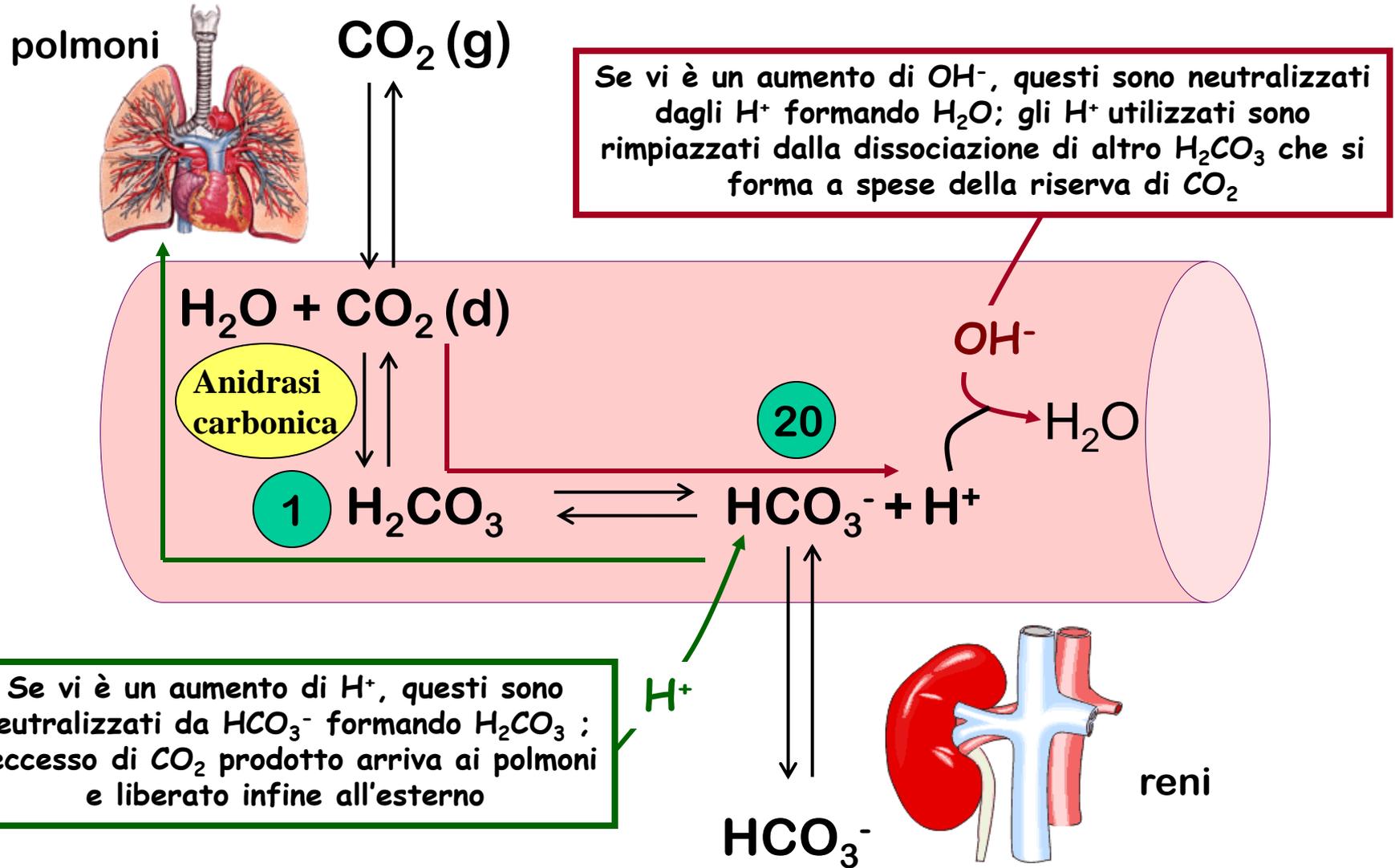


energia materia



N.B.: la $\text{CO}_2(\text{d})$ è in equilibrio con la $\text{CO}_2(\text{g})$ in modo tale che il rapporto $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ sia sempre intorno a 20

Sistema tampone acido carbonico/bicarbonato (sistema aperto)



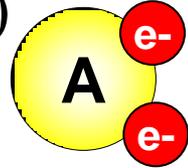
Iperventilazione \Rightarrow aumento rilascio CO_2 dai polmoni \Rightarrow alcalosi

Enfisema, Asma, Diabete \Rightarrow aumento di CO_2 nel sangue \Rightarrow acidosi

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX)

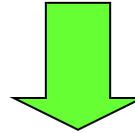
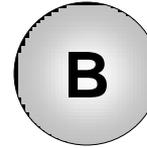
Composto A ridotto
(agente riducente)

Fe



Composto B ossidato
(agente ossidante)

Cu⁺⁺



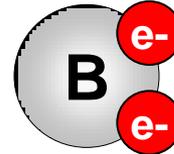
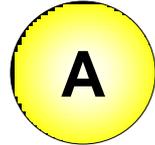
B è ridotto, acquista
elettroni

(n. ossidazione diminuisce)

A è ossidato, perde
elettroni
(n. ossidazione aumenta)

Composto A ossidato

Fe⁺⁺



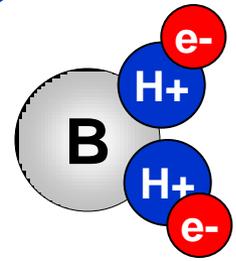
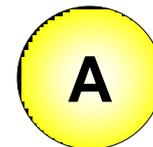
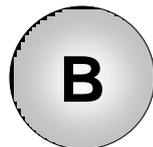
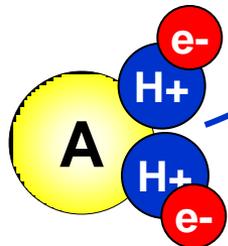
Composto B ridotto

Cu

Una reazione di ossidoriduzione comporta sempre il trasferimento di elettroni da una sostanza che si ossida (riducente) ad una che si riduce (ossidante).

Il numero degli elettroni che sono ceduti dalla sostanza riducente deve essere uguale al numero degli elettroni che sono acquistati dalla sostanza ossidante.

Reazioni di ossidoriduzione di interesse biochimico



A è ossidato, perde
atomi di idrogeno

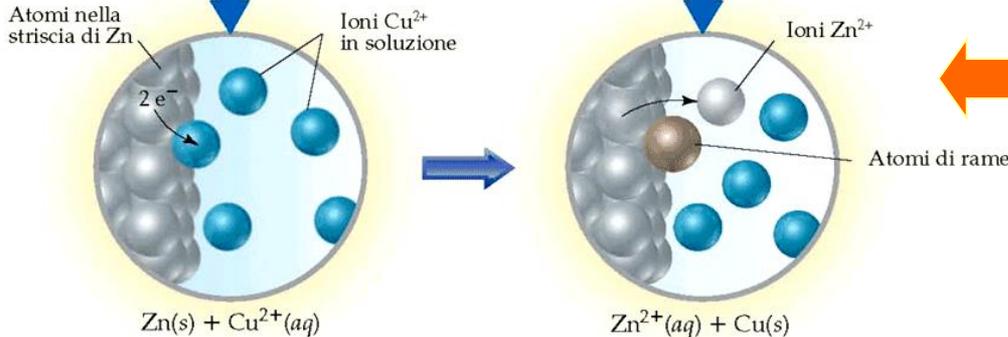
B è ridotto, acquista
atomi di idrogeno

POTENZIALE DI RIDUZIONE



Il potenziale di riduzione di una specie chimica rappresenta la tendenza a ridursi che tale sostanza possiede (acquisto di elettroni) e si indica con E (E° equivale al potenziale di riduzione in condizioni standard).

Lo zinco metallico (Zn) si ossida a Zn^{2+} , mentre lo ione rameico (Cu^{2+}) si riduce a rame metallico (Cu)



Il potenziale di riduzione di una specie chimica è sempre confrontato con quello di un'altra specie chimica. In particolare tra due specie chimiche quello che avrà **potenziale di riduzione più alto tenderà a ridursi**, l'altro tenderà invece ad ossidarsi.

$$E^0 (Zn/Zn^{2+}) = -0,76 \text{ V} \quad (\text{si ossida})$$

$2e^-$

$$E^0 (Cu/Cu^{2+}) = +0,34 \text{ V} \quad (\text{si riduce})$$