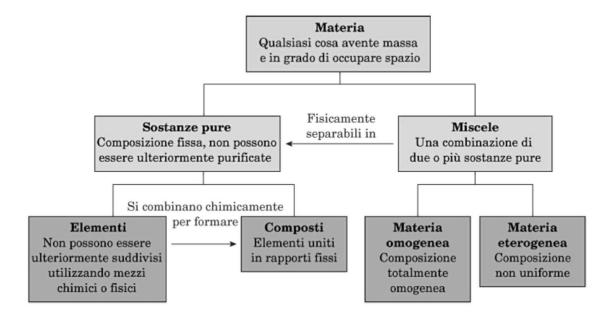
### **CLASSIFICAZIONE DELLA MATERIA**

L'atomo è l'unità fondamentale della materia, ossia la minima frazione di materia che ne conserva le proprietà chimiche (ma non fisiche, ad eccezione dei gas nobili) dell'elemento ed è incapace di esistenza indipendente.

La molecola è invece la più piccola porzione di materia che ne conserva le proprietà chimiche e fisiche (con una proporzione di atomi costituenti pari a quella dell'intero composto), capace di esistenza indipendente e può essere formata da atomi uguali o diversi tra loro.

- un elemento (o sostanza elementare) è costituito da molecole di atomi dello stesso tipo.
- un composto è una sostanza formata da atomi (e quindi elementi) tra loro diversi.



In natura i materiali non si presentano quasi mai in forma di sostanza pura e nella maggior parte dei casi si trovano in miscele, materiali formati da due o più sostanze che conservano ognuna le proprie caratteristiche. Le miscele si distinguono in:

- miscuglio → miscela eterogenea, in cui le singole sostanze componenti rimangono separate, anche se vengono mescolate, distinte ad occhio nudo o al microscopio. I miscugli possiedono caratteristiche fisico/chimiche (come densità o punto di fusione; proprietà intensive) diverse nei vari punti. La sabbia composta da granelli diversi è un esempio di miscuglio. Il latte è una miscela eterogenea.
- soluzioni → miscele omogenee, ovvero presentano le stesse caratteristiche in ogni loro punto. In una soluzione le sostanze che la costituiscono non si distinguono (filtrando non se ne separano i componenti). L'acqua di mare è un esempio di soluzione.

I colloidi sono sistemi con caratteristiche intermedie tra i miscugli - sono quindi sempre formati da più di una sostanza - omogenei ed eterogenei. Ogni colloide è composto da una sostanza fondamentale (o fase continua) che può essere solida, liquida o gassosa e da una serie di piccole particelle - di dimensioni comprese tra i nm e i µm - che possono essere in qualsiasi fase, eccetto quella della sostanza fondamentale, e che rimangono sospese nel colloide grazie all'urto con le molecole di dimensioni maggiori della fase continua. Degli esempi potrebbero essere: il burro, la maionese, la nebbia e il fumo.

I colloidi possono essere poi suddivisi in:

- gel → prevale il solido sul liquido
- sol → prevale il liquido sul solido

È possibile dividere le varie componenti di un miscuglio, omogeneo o eterogeneo che sia, attraverso dei metodi di separazione fisici che quindi non modificano la composizione della materia, ma che sfruttano le differenti proprietà fisiche delle sostanze che si vogliono separare per dividerle.

I miscugli sono separabili in sostanze pure, le sostanze pure non possono essere ulteriormente separate.

- Filtrazione → separa solidi e liquidi sfruttando la diversa dimensione delle particelle che vengono fatte passare attraverso un filtro con maglie di dimensione consona.
- Centrifugazione → separa tramite la forza centrifuga le componenti di un miscuglio, vengono separati solido-solido o liquido-liquido sfruttando le diverse densità delle sostanze.
- Cromatografia → è basata sulla differente velocità con cui le sostanze migrano, attraverso un fluido detto eluente, su un supporto: le varie componenti del miscuglio si stratificano sul supporto finale in ordine di arrivo.
- Distillazione → di basa sulla volatilità delle componenti delle miscele liquide; minore è la temperatura di ebollizione di una sostanza e prima questa passerà in fase gas: una volta che la componente con temperatura di ebollizione più bassa è andata incontro a un processo di ebollizione, viene incanalata in un becher attraverso un sistema di tubi attraverso i quali viene ricondensata. Rimane nel contenitore iniziale la componente con temperatura di ebollizione maggiore, che durante il processo resta costantemente liquida perché avrebbe richiesto temperature maggiori per diventare gas.

# **FORMULE CHIMICHE**

- formula empirica/minima → formula più semplice per un composto, mostra i tipi di atomi presenti ed i loro rapporti relativi ridotti ai minimi termini. La formula minima non fa riferimento ai rapporti in peso degli atomi.
- formula molecolare → si basa sulla molecola reale del composto, in alcuni casi formula empirica e
  formula molecolare coincidono, ma in altri la formula molecolare risulta essere un multiplo della
  formula minima.
- formula di struttura → mostra l'ordine in cui gli atomi sono legati tra loro in una molecola ed i tipi di legami presenti.

Si definiscono isomeri di composizione tutti quei composti che possiedono la stessa formula minima, ma differente formula molecolare.

Gli isomeri di conformazione sono invece composti che rispondono alla stessa formula molecolare, ma possiedono una formula di struttura differente.

# TEORIA E MODELLI ATOMICI

Le leggi ponderali si riferiscono agli aspetti quantitativi delle masse delle sostanze che si combinano nelle reazioni chimiche:

- Legge di Lavoisier conservazione della massa → la massa totale dei prodotti di una reazione chimica è la stessa dei reagenti presenti prima della reazione stessa.
- Legge di Proust proporzioni definite → quando due elementi reagiscono tra loro per formare un composto, il rapporto tra le loro masse è sempre costante e definito.
- Legge di Dalton proporzioni multiple → Le quantità in massa di un elemento che si combinano con la stessa quantità di un altro elemento per formare diversi composti, stanno tra loro in rapporti espressi da numeri interi e piccoli.

Dalton utilizzò come basi le leggi di Lavoisier e Proust per elaborare una teoria atomica, fondata su tre assunti:

1. Ogni elemento chimico è composto da atomi, non è possibile creare o distruggere atomi nel corso di una reazione chimica ma si possono solo trasferire (in richiamo alla legge di Lavoisier: se gli atomi

- sono indistruttibili allora prima e dopo una reazione chimica dovrà essere presente sempre lo stesso numero di atomi, la massa totale non cambia).
- 2. Tutti gli atomi di uno stesso elemento hanno la stessa massa (assunto che perde validità se si prendono in considerazione anche gli isotopi, atomi con lo stesso numero atomico Z ma con diverso numero di massa A).
- 3. In ciascuno dei loro composti, diversi elementi si combinano tra loro secondo un rapporto numerico semplice (in richiamo alla legge di Proust: se tutti gli atomi di un elemento hanno la stessa massa e se tutti gli atomi si uniscono secondo rapporti numerici fissi, la composizione percentuale di un composto deve avere valore unico, indipendentemente dall'origine del campione analizzato).

# I principali modelli atomici sono:

- Modello di *Thompson* "a panettone" → l'atomo era immaginato come una carica positiva uniformemente distribuita, all'interno della quale si trovavano incastonati gli elettroni.
- Modello di *Rutherforfd* "planetario" → si individua la presenza di un nucleo centrale, avente carica positiva e contenente tutta la massa. Gli elettroni, carichi negativamente sono posti a distanza relativamente grande dal nucleo.
- Modello quantistico di Bohr → si ipotizza che gli elettroni non occupino posizioni casuali ma che, al contrario, si muovano attorno al nucleo seguendo traiettorie ben definite dette orbite (che sono quantizzate). Risulta valido per gli idrogenoidi, ma non per gli atomi polielettronici.
- Modello di Schrodinger, DeBroglie e Heisenberg → il concetto di orbita è sostituito con quello di orbitale, per orbitale si intende una regione di spazio in cui è altamente possibile (ma non certo) trovare un elettrone. Gli orbitali atomici sono definiti da numeri quantici. Il modello è basato sull'equazione di Schrodinger¹, sul principio di indeterminazione di Heisenberg² e sull'equazione di DeBroglie³.

Il passaggio dal modello semplicistico di Thompson a quello più realistico e complesso di Rutherford è stato reso possibile dalla scoperta della radioattività, sfruttata per conoscere la struttura interna degli atomi.

Nel 1909 Geiger e Marsden, nel laboratorio di Rutherford, condussero un esperimento di diffusione delle particelle  $\alpha$  (identiche agli ioni He<sup>2+</sup>): sulla base del modello di Thompson, ci si aspettava che tutte le particelle potessero passare attraverso una lamina d'oro senza subire deflessioni.

Agli effetti pratici però si osservò che i percorsi delle particelle  $\alpha$  (positive) potevano essere di quattro tipi differenti, risultato spiegabile solo attraverso un modello atomico diverso da quello di Thompson che prevede nuclei piccoli, densi e carichi positivamente ed elettroni fuori dal nucleo (l'atomo è quindi, di fatto, costituito prevalentemente da spazio vuoto).

I quattro effetti osservati furono:

- 1. percorsi rettilinei per la maggior parte delle particelle  $\alpha$ .
- 2. leggere deflessioni per particelle  $\alpha$  che passano vicino agli elettroni.
- 3. deflessioni notevoli per particelle α che passano vicino al nucleo.
- 4. rimbalzi delle particelle  $\alpha$  che colpiscono frontalmente il nucleo.

Il numero degli elettroni esterni deve essere uguale al numero di cariche positive nel nucleo, l'atomo nel suo complesso deve essere elettricamente neutro.

PROTONE	ELETTRONE	NEUTRONE
---------	-----------	----------

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Funzione d'onda che definisce lo stato di un elettrone.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Non è possibile conoscere contemporaneamente la posizione e la direzione di moto di una particella come l'elettrone.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Descrive il dualismo onda/particella: gli elettroni hanno natura ondulatoria oltre che corpuscolare, aspetto non considerato nei modelli atomici precedenti.

MASSA	1.672×10 <sup>-27</sup> kg	9.1×10 <sup>-31</sup> kg	1.674×10 <sup>-27</sup> kg
CARICA	$+1.6\times10^{-19}$ C	-1.6×10 <sup>-19</sup> C	0

### TAVOLA PERIODICA

Nella tavola periodica gli elementi sono incasellati in funzione del loro numero atomico, proprietà simili infatti ricorrono periodicamente quando gli elementi sono disposti in funzione di Z crescente.

La tavola è divisa in gruppi (verticali) che riuniscono elementi con la stessa configurazione elettronica del guscio di valenza, quindi con proprietà simili, e periodi (orizzontali) in cui gli elementi sono sistemati - da sinistra a destra - in ordine di peso atomico crescente.

I primi due gruppi (blocco s) e gli ultimi sei (blocco p) costituiscono assieme gli elementi dei gruppi principali. Gli elementi del blocco d, in quanto si trovano in mezzo, vengono detti elementi di transizione. Gli elementi del blocco f (lantanidi e attinidi) sono detti elementi di transizione interna, sono estratti e sistemati sotto la tavola poiché renderebbero i periodi nei quali si dovrebbero inserire troppo lunghi.

I gas nobili rappresentano l'ottavo - e ultimo - gruppo della tavola periodica, hanno il massimo degli elettroni consentiti dal guscio di valenza (2 per He, 8 per gli altri gas).

Tali configurazioni elettroniche sono difficilmente alterabili e conferiscono ai gas nobili inerzia chimica, ciò significa che per via della loro stabilità non hanno tendenza a reagire: ogni altro elemento tende a perdere o acquistare tanti elettroni quanti gliene servirebbero in meno o in più per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino.

A differenza di tutti gli altri elementi, l'idrogeno non ha una collocazione ben precisa.

Solitamente è posizionato nel primo gruppo poiché come il resto dei metalli alcalini possiede un solo elettrone nel guscio di valenza; tuttavia, H non è un metallo e si distingue per un valore di elettronegatività relativamente alto rispetto agli altri elementi del primo gruppo.

Come gli alogeni, anche l'idrogeno necessita di un solo elettrone in più per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile successivo ma, oltre a questo, non ha altro in comune con gli elementi del settimo gruppo.

Il raggio atomico viene definito in termini di distanza internucleare come metà della distanza minima di avvicinamento di due atomi dello stesso elemento, all'interno della tavola periodica ha andamento crescente per:  $\leftarrow \downarrow$ .

Per quanto riguarda gli ioni:

- I cationi sono più piccoli degli atomi da cui derivano, per i cationi isoelettronici più alta è la carica positiva dello ione e più piccolo è il raggio ionico
- Gli anioni sono più grandi degli atomi da cui derivano, per gli anioni isoelettronici maggiore è la carica negativa e maggiore è il raggio ionico

L'energia di ionizzazione è la quantità di energia - espressa in elettronvolt (eV), quando la ionizzazione viene riferita a una mole di atomi si usa preferenzialmente l'unità kJ/mol - che un atomo allo stato gassoso deve assorbire per legare l'elettrone legato più labilmente, si ottiene il corrispondente catione.

L'energia di ionizzazione ha andamento crescente per:  $\uparrow \rightarrow$ , opposto rispetto a quello del raggio atomico poiché più lontano è un elettrone dal nucleo e più facilmente sarà rimosso.

Per strappare un secondo elettrone ad un atomo è richiesta sempre una quantità di energia maggiore, indicata come energia di seconda ionizzazione: le energie di ionizzazione degli elettroni di valenza sono relativamente basse e si osserva un aumento repentino del valore di  $E_i$  nel momento in cui si passa a rimuovere il primo elettrone di core, è inoltre possibile affermare che per qualsiasi elemento ogni valore di  $E_i$  successivo è maggiore di quello precedente.

Esistono delle eccezioni all'andamento generale dell'energia di ionizzazione: l'E<sub>i</sub> di Al è minore di quella di Mg, ad esempio, poiché in Mg non c'è alcun orbitale semipieno mentre in Al l'orbitale 3p ospita un solo elettrone, risulta più facile staccare dal nucleo un elettrone "solitario" piuttosto che uno appaiato.

L'affinità elettronica è definita come la variazione di entalpia che si verifica quando un atomo in fase gassosa acquista elettroni, segue lo stesso andamento di  $E_i$ .

Anche l'elettronegatività - tendenza di un atomo ad attrarre elettroni di legame - segue lo stesso trend.

La polarizzabilità di un atomo dà una misura dell'entità con cui una nuvola elettronica può modificare la sua forma in seguito all'applicazione di un campo elettrico o a causa dell'avvicinamento di un altro atomo/ione/molecola, per esempio.

La polarizzabilità aumenta all'aumentare del raggio atomico, quindi all'aumentare delle dimensioni dell'atomo.

Non tutti gli elettroni contribuiscono equamente alla polarizzabilità: gli elettroni di valenza, infatti, che sono poco legati, contribuiscono di più alla polarizzabilità rispetto agli elettroni di core, legati più strettamente.

Un'altra proprietà legata alla configurazione elettronica degli atomi è il loro comportamento in un campo magnetico, un elettrone in rotazione costituisce una carica in movimento che induce un campo magnetico:

- In un atomo diamagnetico tutti gli elettroni sono appaiati e i loro effetti magnetici si annullano a vicenda, una specie diamagnetica è respinta da un campo magnetico.
- In un atomo paramagnetico esiste almeno un elettrone spaiato, gli elettroni spaiati inducono un campo magnetico che fa si che l'atomo sia attratto da campi magnetici esterni; l'attrazione è tanto maggiore quanti più elettroni spaiati sono presenti.

Rappresenta un'eccezione l'ossigeno, che pur avendo un numero di elettroni pari risulta paramagnetico<sup>4</sup>.

# <u>NUMERI QUANTICI E CONFIGURAZONI ELETTRONICHE</u>

Lo stato di ogni elettrone può essere definito da 4 numeri quantici, 3 dei quali fanno riferimento all'orbitale che occupa e il restante è proprio di quel singolo elettrone preso in considerazione:

- numero quantico principale (n) → definisce la dimensione dell'orbitale; quindi, l'energia che un elettrone deve avere per occuparlo. Può avere solo valori interi e positivi diversi da zero.
- numero quantico angolare (l) → indica la forma dell'orbitale. Può assumere tutti i valori interi tra 0 e n-1, compreso lo 0.

1 = 0	1 = 1	1 = 2	1 = 3
S	p	d	f
2 elettroni	6 elettroni	10 elettroni	14 elettroni

- numero quantico magnetico (m) → da indicazioni sulla disposizione spaziale degli orbitali, vale a dire sul loro orientamento rispetto a un campo magnetico. Può assumere tutti i valori compresi tra +1 e -1.
- numero quantico di spin  $(m_s) \rightarrow$  indica il senso della rotazione orario o antiorario dell'elettrone attorno al proprio asse. Può assumere solo due valori assoluti: +1/2 e -1/2.

Per configurazione elettronica allo stato fondamentale si intende la disposizione degli elettroni all'interno degli orbitali a minor contenuto energetico e si basa su:

• *principio di Aufbau* → gli elettroni occupano preferenzialmente orbitali a energia minore.

-

 $<sup>^{\</sup>rm 4}$  La teoria degli orbitali atomici OA dà una spiegazione di questo fenomeno.

- *principio di esclusione di Pauli* → ogni orbitale contiene al massimo due elettroni che necessariamente avranno spin antiparallelo.
- *regola di Hund* → se più elettroni occupano orbitali degeneri, essi si distribuiscono con spin paralleli, sul numero massimo possibile di questi.

### **LEGAMI CHIMICI**

Il livello più esterno determina la reattività generale dell'atomo: gli elettroni del guscio di valenza (s, p) sono gli unici in grado di formare legami e risentono di un'energia di attrazione minore rispetto al nucleo e, di conseguenza, possiedono una maggiore energia potenziale chimica.

La stessa periodicità nella disposizione degli elementi nella tavola è strettamente correlata al numero di elettroni di valenza e quindi alla reattività degli elementi.

Gli atomi si legano tra di loro con lo scopo di raggiungere una condizione di maggiore stabilità, in particolare tentano di completare l'ottetto nel loro guscio di valenza in quanto configurazione più stabile possibile (regola dell'ottetto).

Il legame covalente implica una condivisone di elettroni - detti elettroni di legame e facenti parte del guscio di valenza - tra due atomi con una differenza di elettronegatività di 1.7/1.9 al massimo, di fatto si ha quando gli atomi condividono una o più coppie di elettroni che non lasciano nessuno dei due nuclei ma ormano orbitali estesi. Generalmente si forma tra non metalli.

Esistono diverse tipologie di legami covalenti, distinguibili sulla base di caratteristiche peculiari:

- legame covalente singolo → è condiviso un solo doppietto elettronico
- legame covalente doppio → sono condivise due coppie di elettroni
- legame covalente triplo → sono condivise tre coppie di elettroni
- legame covalente dativo o coordinativo → i due elettroni della coppia condivisa sono forniti da uno stesso atomo (es.: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)
- legame covalente puro → la differenza di elettronegatività tra gli atomi presi in considerazione è compresa tra 0 e 0.4, non c'è separazione di carica
- legame covalente polare → la differenza di elettronegatività tra gli atomi presi in considerazione è compresa tra 0.4 e 1.7/1.9, gli elettroni non sono condivisi in modo uguale tra i due atomi e questo porta ad uno spostamento di carica: gli elettroni tendono infatti a essere attratti dall'atomo più elettronegativo che acquisterà una carica parziale negativa δ-, l'atomo meno elettronegativo assume invece una carica parziale positiva δ+. La separazione di carica produce molecole dotate di un dipolo, ossia di un polo positivo e di uno negativo, ed è visualizzabile attraverso mappe di potenziale elettrostatico.

Il legame ionico implica l'effettiva formazione di ioni positivi e negativi, quindi un totale trasferimento di elettroni tra atomi: la differenza di elettronegatività tra i due atomi è tendenzialmente maggiore di 1.7/1.9 e gli ioni di carica opposta si attraggono reciprocamente. Generalmente si instaura tra non metalli e metalli, essendo un legame ad alta differenza di elettronegatività il legame che si formerà sarà più debole di quello covalente, è bene inoltre ricordare che è un legame elettrostatico e che il risultato si questo legame non sono molecole ma semplicemente composti.

Nei legami metallici, i metalli si trasformano in cationi - ioni positivi - e permettono agli elettroni del guscio di valenza di delocalizzarsi, muovendosi liberamente attorno a tutti i cationi metallici e creando una "nube elettronica".

Gli atomi legati sono di solito dello stesso elemento, ma possono essere anche di elementi diversi, originando composti intermetallici.

Il legame metallico conferisce proprietà di conducibilità termica ed elettrica.

### **SOLUZIONI**

La grandezza del SI che descrive una quantità di sostanza correlandola a un numero di particelle è detta mole ed è definita come quella quantità di sostanza che contiene un *numero di Avogadro* N<sub>A</sub> (6.02×10<sup>-23</sup>) di entità elementari (atomi, molecole, ...).

L'unità di misura dell'N<sub>A</sub> è mol<sup>-1</sup>: una mole di qualunque composto contiene 6.02×10<sup>-23</sup> molecole.

La massa molare è invece la massa di una mole di atomi e si esprime in g/mol.

*Legge di Avogadro* (1811) → nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole.

Avogadro chiarisce inoltre che le sostanze gassose non sempre sono costituite da singoli atomi, ma alcune di esse sono costituite da molecole biatomiche.

Il volume del gas dipende - a parità di temperatura e pressione - unicamente dal numero di particelle (atomi o molecole) presenti, mentre risulta indipendente dal tipo di molecola e dalle sue dimensioni.

Una mole di gas occupa in condizioni normali (1 atm, 0 °C) un volume di 22,4L.

Una soluzione può essere sotto forma di solido, liquido o gas. Ci si riferisce ai componenti di una soluzione (miscela omogenea liquida) come:

- soluto/i  $\rightarrow$  sostanze disciolte nel solvente
- solvente → componente del sistema quantitativamente preponderante, determina lo stato fisico della soluzione.

Quando in soluzione, le componenti del sistema - soluti e solvente - hanno proprietà chimiche/fisiche differenti da quando erano in condizioni separate. Nei miscugli, al contrario, ogni componente della soluzione mantiene le sue proprietà inalterate.

L'acqua è un buon solvente per la sua elevata capacità di solvatazione (capacità d sciogliere numerosi soluti), possiede un momento dipolare netto e un'alta costante dielettrica; è il solvente delle soluzioni di cui siamo composti, tutte le molecole biologiche reagiscono in soluzioni acquose essendo entrambe polari.

L'acqua è in grado di sciogliere molti sali cristallini, idratando gli ioni che lo compongono: le molecole d'acqua si raggruppano attorno agli ioni postivi e negativi, le cariche ioniche vengono parzialmente neutralizzate e le attrazioni elettrostatiche necessarie per la formazione del reticolo si indeboliscono notevolmente.

L'acqua agisce inizialmente sulla superficie del solido cristallino, per poi "attaccare" gli strati via via più interni.

Le particolari caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua sono una conseguenza dei legami (a idrogeno<sup>5</sup>) che si instaurano tra molecole vicine.

I legami a idrogeno tendono ad unire le molecole d'acqua tra loro e questo produce effetti a livello macroscopico come la tensione superficiale (che determina la forma della goccia, la capillarità, ...) e la capacità termica (assorbimento di energia durante i passaggi di stato).

\_

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Il legame a idrogeno si forma quando un atomo di H legato a un atomo di F, O oppure N (fortemente elettronegativi) viene contemporaneamente attratto da un altro atomo di F, O oppure N di una molecola vicina. L'atomo H è legato covalentemente a un altro atomo molto elettronegativo che attrae densità elettronica lontano dal nucleo di H, questo permette a sua volta al nucleo di H stesso - un protone - di essere simultaneamente attratto da una coppia solitaria di elettroni su un atomo fortemente elettronegativo di una molecola vicina. HF, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> hanno il punto di ebollizione più alto di ogni altro idrogeno-composto dei gruppi a cui appartengono grazie ai legami a idrogeno.

Quando la quantità di soluto supera un certo valore, chiamato solubilità, il sovente non riesce più a solvatare ulteriore soluto aggiunto: a questo punto la soluzione si definisce satura.

La solubilità di un soluto è pari ai grammi sciolti in 100g di solvente, quando la soluzione è satura, a una temperatura fissa.

La concentrazione di una soluzione può essere espressa in termini di:

- % m/m = massa di soluto (g) in 100g di soluzione
- % m/V = massa di soluto (g) n 100ml di soluzione
- M (mol/l) = moli di soluto su volume di soluzione<sup>6</sup>
- m (mol/kg) = moli di soluto su massa di solvente

## **SOLUBILITA'**

Quando i processi di solubilizzazione e precipitazione avvengono alla stessa velocità, la quantità di soluto disciolto è costante nel tempo e la soluzione si dice satura.

Una soluzione si definisce sovrassatura quando la quantità di soluto che contiene è superiore a quella corrispondente a una normale soluzione satura (possibile se si alterano condizioni fisiche dell'ambiente, ad esempio, fornendo calore alla soluzione).

Una soluzione è, al contrario, insatura se la quantità di soluto presente è minore rispetto a quella della soluzione satura e il soluto si può sciogliere completamente, senza depositarsi come corpo di fondo.

La solubilità indica la quantità di soluto in grammi che è possibile sciogliere in 100g di solvente o in 11 di soluzione a 25°C, essendo presente anche del soluto come corpo di fondo.

Ogni sostanza - solida, liquida o gassosa - ha una determinata solubilità nei liquidi, in generale vale il principio *simile cum similibus* (il simile scioglie il simile): ciò riflette il fatto che, quando si forma una soluzione, le interazioni tra le molecole di soluto e quelle tra le molecole di solvente devono essere sostituite dalle interazioni soluto-solvente.

Una sostanza polare si solubilizza in un'altra sostanza polare, come una apolare si solubilizza in un'altra apolare. Esemplare il caso dell'etanolo che si scioglie in acqua, che a causa della somiglianza delle sue molecole con quelle di acqua, difficilmente si può raggiungere la completa saturazione ed etanolo.

La solubilità di una sostanza in un solvente può essere influenzata in più modi:

- Aumento della temperatura → migliora in linea di massima la solubilità dei composti solidi ma in alcuni rari casi ne è esempio il carbonato di litio la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura: aumentando l'energia cinetica delle molecole d'acqua infatti, il tempo di contatto con gli ioni dello strato più esterno del sale diminuisce ed essendo il litio uno ione molto forte e molto piccolo necessita per sciogliersi più che di un urto di elevata potenza con le molecole d'acqua, di un tempo di contatto maggiore. L' aumento della temperatura non ha effetti neppure sulla solubilità dei gas.
- Aumento della pressione → solidi e liquidi sono praticamente incomprimibili e la loro solubilità non
  è influenzata da variazioni di pressione, che hanno invece effetti definiti dalla legge di Henry nei
  soluti gassosi.

<sup>6</sup> Il volume usato nella molarità è quello della soluzione, non corrisponde né al volume del solvente né alla somma dei volumi di solvente e soluto perché i volumi non sono additivi.

Dal momento che dipende da un volume, la molarità risulta dipendente anche dalla temperatura (non si può dire lo stesso della molalità).

Legge di Henry → a temperatura costante, la quantità di un gas disciolta in un dato volume di liquido è proporzionale alla pressione del gas nella fase gassosa sovrastante la soluzione.

La solvatazione è alla base della solubilizzazione ed è possibile solo quando il soluto si scioglie nel solvente (si ha quindi solubilità).

Il processo di solubilizzazione prevede infatti che le molecole di solvente circondino le particelle di soluto, interagendo con esse in un processo di solvatazione; se il solvente in esame è l'acqua, si parla di idratazione e le particelle solubilizzate si dicono idratate.

Il calore di soluzione è un parametro che indica la quantità di calore ceduto o assorbito nei processi di interazione tra soluto e solvente:

- Se il calore di soluzione ha un valore positivo la reazione è esotermica
- Se il calore di soluzione ha un valore negativo la reazione è endotermica

È la natura del soluto a determinare se ila reazione di solubilizzazione sarà endotermica o esotermica.

La dissociazione di un composto solido in ioni è una reazione chimica caratterizzata da una specifica costante di equilibrio - detta prodotto di solubilità - che si ricava moltiplicando le concentrazioni molari degli ioni in soluzione (prodotti), ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

La solubilità di un composto ionico poco solubile si abbassa in presenza di un secondo soluto che fornisce uno ione comune perché sposta l'equilibrio verso il composto indisciolto, formando più precipitato: in questo modo la solubilità del composto viene ridotta.

# PROPRIETA' COLLIGATIVE

Quando si aggiunge un soluto non volatile<sup>7</sup> a un solvente puro - come l'acqua - le proprietà della soluzione che si forma sono diverse da quelle del solvente puro.

Alcune di queste proprietà sono dette colligative perché dipendono solo dalla quantità di particelle di soluto disciolte nel solvente (ergo dalla concentrazione del soluto), e non dalla natura delle particelle stesse.

Altre proprietà come pH e densità, essendo dipendenti dalla natura delle particelle disciolte, non possono essere considerate colligative.

Le proprietà colligative sono quattro:

- **Abbassamento della tensione di vapore** → Per tensione di vapore si intende la pressione parziale del vapore in equilibrio con il suo liquido: è la pressione esercitata dalle molecole che evaporano da un liquido in un recipiente chiuso quando la velocità di evaporazione e condensazione diventano fra loro uguali. Se un soluto non volatile viene sciolto in un liquido, diminuisce la tendenza delle molecole del solvente ad abbandonare la soluzione e passare allo stato di gas; una soluzione contenente un soluto non volatile presenta quindi in ogni caso una tensione di vapore più bassa di quella del solvente puro. Questo fenomeno è regolato dalla legge di Raoult che stabilisce una proporzionalità diretta tra la frazione molare del solvente e la tensione di vapore della soluzione.
- **Pressione osmotica**<sup>8</sup> → L'osmosi è il passaggio netto di solvente attraverso una membrana semipermeabile: la legge di Fick - per la quale lo spostamento di materia avviene in funzione di un gradiente di concentrazione - definisce il concetto di diffusione ordinaria, quando a diffondere attraverso una membrana semipermeabile è un solvente come l'acqua si può parlare di osmosi.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> La volatilità è la tendenza a evaporare dei liquidi e a sublimare dei solidi.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> L'osmole è l'unità di misura del numero di particelle che contribuiscono in effetti alla pressione osmotica della soluzione, l'osmolarità è il numero di moli totali di particelle (molecole o ioni) presenti in 11 di soluzione.

L'acqua nei sistemi biologici si muove spontaneamente secondo il potenziale idrico, dal versante della membrana dove la concentrazione dei soluti è minore a quella regione in cui la concentrazione dei soluti è maggiore. La pressione osmotica è definibile come la pressione idrostatica necessaria a impedire il flusso osmotico; l'equazione di Van't Hoff determina il valore della pressione osmotica nel caso di soluzioni diluite di non elettroliti, risulta che  $\pi$ =MRT.

- Abbassamento crioscopico → La temperatura di congelamento di un soluto non volatile in un solvente puro è più bassa rispetto a quella del solo solvente puro.
- Innalzamento ebullioscopico → Aggiungendo un soluto non volatile, la temperatura di ebollizione aumenta rispetto a quella di un solvente puro.

Dal momento che le proprietà colligative si basano sulle concentrazioni, nel caso di soluzioni di elettroliti è necessario tenere in considerazione la loro parziale o totale dissociazione in acqua poiché le particelle contenute in soluzione – sia nel caso di elettroliti forti che di elettroliti deboli – è sempre sicuramente maggiore di quello che potrebbe essere previsto senza considerare la dissociazione.

Van't Hoff ha definito il fattore di dissociazione  $i = 1 + \alpha$  (moli formate – 1).

α indica il grado di dissociazione dell'elettrolita e può avere un valore compreso tra 0 e 1, in particolare:

- $\alpha = 1$  negli elettroliti forti, che si dissociano completamente
- $\alpha = 0$  nei non elettroliti, che non si dissociano per nulla
- $\alpha$  < 1 negli elettroliti deboli, parzialmente dissociati

L'attività (espressa da un numero puro) rappresenta la concentrazione effettiva di un soluto in soluzione, cioè il numero di particelle reali che prendono parte attiva a un dato fenomeno.

Le forze di attrazione tra gli ioni presenti in soluzione impediscono a un certo numero di ioni di essere indipendenti l'uno dall'altro quindi non tutti gli ioni derivanti dalla dissociazione del soluto contribuiscono alle proprietà della soluzione; la massa attiva di un soluto è minore della concentrazione iniziale.

Fra la concentrazione molare C di un soluto e la sua attività esiste la relazione:  $a = \gamma C$ , dove  $\gamma$  è il coefficiente di attività del soluto.

Il valore più alto del coefficiente di attività si ottiene per soluzioni diluite, quando le interazioni tra le cariche degli ioni sono di minima entità.

In soluzioni più concentrate (0.001 M),  $\gamma$  < 1 per cui a < C. Ciò è dovuto al fatto che a causa della minore distanza delle particelle le interazioni ioniche diventano maggiori e solo una parte degli ioni presenti diventa attiva.

La *legge di Debye-Hückel* prevede il comportamento delle atmosfere ioniche che si formano: ogni ione è circondato da una distribuzione di carica detta atmosfera ionica, nella quale prevalgono cariche di segno opposto a quella dello ione centrale.

La forza ionica  $\mu$  esprime l'intensità del campo elettrico generato dalle cariche degli ioni e aumenta col numero di carica degli ioni dissociati quindi, per ioni polivalenti, la forza ionica, supera il valore della concentrazione.

Alcuni soluti (ioni salini, protoni) presenti nei sistemi biologici sono dotati di carica.

Il loro movimento attraverso la membrana dipende non solo dal gradiente di concentrazione (gradiente

chimico), ma anche dalle differenze di carica elettrica che un gradiente chimico (di molecole cariche elettricamente) genera; la forza che fa spostare da una parte all'altra una molecola si chiama gradiente elettrochimico.

#### **STECHIOMETRIA**

I vari aspetti di una reazione chimica sono:

- I rapporti quantitativi tra le masse → stechiometria
- Scambi di energia coinvolti → termodinamica
- Velocità → cinetica

Una reazione chimica è un processo in cui una serie di sostanze, dette reagenti, viene convertita in una nuova serie di sostanze, dette prodotti; durante una reazione avvengono dei cambiamenti degli orbitali degli elettroni.

Per descrivere una reazione si utilizzano le equazioni, che vanno bilanciate esclusivamente modificando i coefficienti stechiometrici - che indicano il rapporto numerico e il numero di moli dei composti che reagiscono e che si producono - per rispettare il *principio di conservazione della massa* di Lavoisier.

La stechiometria si occupa della quantità delle sostanze coinvolte nelle reazioni chimiche.

Per il solo bilanciamento di una reazione non serve conoscere lo stato fisico delle specie reagenti, ma può comunque rivelarsi utile in alcuni contesti riportare questo tipo di informazione.

# VELOCITÀ DI REAZIONE

La velocità di reazione non è indicata in un'equazione chimica, anche se bilanciata; esiste comunque una relazione tra la quantità dei reagenti e la velocità con cui la reazione decorre.

Allo stesso modo, neppure il valore di energia libera di Gibbs può dare indicazioni sulla velocità di reazione, una reazione spontanea e favorita dal punto di vista termodinamico può essere estremamente lenta - come la trasformazione del diamante in anidride carbonica in presenza di ossigeno - o estremamente veloce, come le reazioni di neutralizzazione acido/base tanto rapide da non poter essere osservate.

Il modo più semplice per esprimere la velocità di una reazione è attraverso un rapporto tra la concentrazione di un composto in mol/l e un'unità di tempo.

La velocità è nella maggior parte dei casi direttamente proporzionale alla quantità di reagenti in ogni istante, in particolare al prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuna elevata a un esponente ricavato sperimentalmente: questa relazione è rappresentata dall'equazione cinetica.

# Per $A + B \rightarrow prodotti$

la velocità di reazione si esprime  $v = k [A]^m [B]^n$ 

Gli esponenti m e n sono determinati sperimentalmente e, se sommati, indicano l'ordine di reazione; anche la costante di proporzionalità k è determinata in modo sperimentale, possiede delle dimensioni proprie ed è specifica per ogni diversa reazione.

L'ordine di reazione non da informazioni sull'effettiva velocità di una reazione, ne indica solo la modalità di svolgimento ovvero il comportamento dei reagenti.

Le reazioni di ordine zero si svolgono a velocità costante, sono quindi indipendenti dalla concentrazione dei reagenti.

Il tempo di dimezzamento<sup>9</sup> dipende dalle concentrazioni iniziali.

Un esempio di reazione di ordine zero è il cracking dell'ammoniaca, decomposizione da cui si ricavano azoto e idrogeno.

Se la velocità aumenta in modo lineare e direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti, si dice che la reazione è di primo ordine.

La decomposizione del perossido di idrogeno  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$  è un esempio di reazione di primo ordine. Nelle reazioni di secondo ordine, la velocità aumenta proporzionalmente al quadrato della concentrazione dei reagenti; se la concentrazione del reagente raddoppia, la velocita si quadruplicherà.

Oltre alle concentrazioni, esistono altri determinanti della velocità di reazione:

- Natura chimica dei reagenti → indica la tendenza degli atomi dei reagenti a rompere dei legami per formarne di nuovi.
- Capacità dei reagenti di entrare in contatto tra loro → nelle reazioni con più di un reagente coinvolto, è necessario che le sostanze iniziali interagiscano concretamente.
- Catalizzatori → abbassano l'energia di attivazione di una reazione, rendendone più rapido il decorso.
- Temperatura ed energia cinetica delle molecole → la maggior parte delle reazioni spontanee è favorita da un aumento di temperatura.

# **EOUILIBRIO CHIMICO**

Un sistema all'equilibrio è in uno stato di bilanciamento tra due processi opposti: la conversione dei reagenti in prodotti e la riconversione di prodotti in reagenti.

Macroscopicamente, la composizione del sistema non varia mentre, a livello microscopico, la trasformazione continua.

La condizione di equilibrio è dinamica e prevede non solo che le reazioni diretta e inversa avvengano ininterrottamente e che decorrano esattamente alla stessa velocità.

Ogni sistema rimane indefinitamente in questo stato di equilibrio se non è disturbato da influenze esterne; il principio di *Le Châtelier* prevede infatti che quando un sistema all'equilibrio è sottoposto a una variazione di:

- Concentrazione
- Temperatura
- Pressione

Il sistema reagisce in modo da compensare quanto più efficacemente possibile la perturbazione, raggiungendo un nuovo stato di equilibrio.

Ogni reazione possiede un proprio quoziente di reazione Q, dato dal rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari iniziali dei prodotti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, e le concentrazioni molari iniziali dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

Secondo la *legge di azione di massa*, all'equilibrio il valore di Q è rappresentato dal simbolo K e prende il nome di costante di equilibrio; è un valore adimensionale, dipendente dalla temperatura e anch'essa specifica per ogni reazione.

Il valore di K è indicativo della tendenza che una reazione ha ad avvenire:

-

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> tempo necessario affinché la quantità iniziale di sostanza si riduca della metà.

- Un valore di K molto grande indica che, all'equilibrio, i prodotti sono presenti in quantità molto maggiori dei reagenti → per raggiungere un tale stato di equilibrio la reazione va quasi a completamento
- Un valore di K molto piccolo significa che la reazione ha una bassa tendenza ad avvenire → la miscela all'equilibrio conterrà reagenti, in quantità simile a quella iniziale, e una quantità relativamente molto piccola di prodotti

Il verso di una reazione può essere dedotto anche confrontando i valori di Q e K:

- $Q < K \rightarrow \text{verso destra}$ , reazione diretta
- $Q > K \rightarrow \text{verso sinistra}$ , reazione inversa
- $Q = K \rightarrow \text{equilibrio}$ , nessuna trasformazione netta

L'equilibrio può essere alterato da modifiche delle quantità - aggiunte o rimozioni - di reagenti o prodotti:

- Spostano l'equilibrio a destra  $\rightarrow$  l'aggiunta di un reagente e la sottrazione di un prodotto (Q < K)
- Spostano l'equilibrio a sinistra  $\rightarrow$  l'aggiunta di un prodotto e la sottrazione di un reagente (Q > K)

Nelle reazioni chimiche non solo i materiali iniziali si trasformano nei prodotti, ma viene anche liberata o assorbita energia.

Per calore di reazione si intende il calore prodotto o assorbito da una reazione chimica, in alcune reazioni l'energia liberata o assorbita è sotto forma di luce o elettricità.

- L'aumento della temperatura favorisce i processi endotermici (che sottraggono energia all'ambiente), aumentando K e spostando l'equilibrio verso destra è favorito il completamento della reazione.
- Le reazioni esotermiche, che liberano energia, sono sfavorite dall'aumento di temperatura; la fissazione dell'azoto<sup>10</sup> è un esempio di reazione esotermica  $N_2 + 3H_2 = 3NH_3 + \Delta H$

Le variazioni di pressione hanno effetto esclusivamente sugli equilibri che coinvolgono dei gas e nei quali il numero totale di molecole di gas tra i reagenti e i prodotti cambia.

Con l'aumento di pressione, l'equilibrio si sposta a prescindere verso la riduzione del numero di molecole di gas.

I catalizzatori non hanno alcun effetto sulla costante di equilibrio, ciò che fanno è aiutare a raggiungere più rapidamente l'equilibrio stesso ma senza modificarne la costante.

# ENERGIA DI ATTIVAZIONE E CATALISI

La velocità delle reazioni dipende dalla natura dei composti coinvolti, dalla temperatura e dalla probabilità che avvengano collisioni tra i reagenti ed eventualmente di questi con degli agenti che influenzano la velocità di reazione.

Questa probabilità è dettata anche dalla concentrazione dei reagenti coinvolti e dal limite di diffusione dei vari componenti nel sistema in cui la reazione avviene.

Negli E. coli, ad esempio, la velocità di diffusione di piccole molecole è tale che il tasso di collisioni è circa  $10^9$  sec/mol. Se ci fossero molecole ad una concentrazione di  $\approx 10^{-9}$  M per cellula di un substrato, si verificherebbe in media una collisione/reazione al secondo  $(10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ x } 10^{-9} \text{ M} \approx 1 \text{ s}^{-1})$ .

\_

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Haber ha escogitato un meccanismo per aumentarne la resa.

Requisito necessario - ma non sufficiente - affinché due composti reagiscano, è che essi collidano tra di loro; alcune collisioni, tuttavia, non portano alla formazione di alcun prodotto di reazione perché:

- Le molecole devono avere energia sufficiente.
- È necessaria una corretta orientazione reciproca delle molecole.

La teoria degli urti (o delle collisioni) prevede dunque che la formazione di prodotti a partire da due o più composti reagenti - vale a dire la rottura di legami preesistenti e la conseguente formazione di nuovi legami - avvenga a seguito dell'urto tra più molecole aventi energia superiore a un dato valore minimo e opportunamente orientate.

La temperatura influenza le reazioni chimiche rendendo un maggior numero di molecole prossime alla soglia rappresentata dall'EA (energia di attivazione); un aumento di temperatura fa crescere l'energia cinetica delle molecole che, collidendo in modo più frequente e produttivo, reagiscono nel complesso più rapidamente. L'*equazione di* Arrhenius (1899) quantifica la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura:  $k = Ae^{-EA/RT}$ 

L'energia di attivazione rappresenta la quota di energia cinetica minima richiesta per la rottura dei legami nei reagenti e per il raggiungimento dello stato di complesso attivato; il momento della reazione in cui questo si forma è detto stato di transizione, è caratterizzato da un valore di energia potenziale massimo diverso per ogni reazione.

Più è elevato il valore di EA, più la reazione decorrerà lentamente.

Per meccanismo di reazione si intende l'insieme degli stadi a cui le molecole vanno incontro nel corso della reazione; la velocità di una reazione dipende dall'EA del passaggio più lento dell'intero meccanismo di reazione.

Un catalizzatore agisce abbassando l'EA di una reazione, rendendone più rapido il decorso. I catalizzatori non possono cambiare la K né rendere spontanea una reazione che di per sé non lo è, modificandone il valore di  $\Delta G$ .

Il catalizzatore interviene modificando il meccanismo di reazione, ma non si consuma e non può essere considerato né un reagente né un prodotto.

Il primo passaggio del processo di catalisi è l'adsorbimento dei reagenti al sito attivo del catalizzatore, in questi la concentrazione dei reagenti aumenta e i loro legami vengono allentati.

Quando la concentrazione del reagente satura tutti i siti attivi presenti, la velocità di reazione diventa indipendente dalla concentrazione del reagente.

Il catalizzatore agisce anche orientando correttamente le molecole reagenti, in modo che gli urti possano essere efficaci e che si possano creare nuovi legami.

Possiamo definire una catalisi omogenea quando il catalizzatore si presenta nella stessa fase fisica di reagenti e prodotti, in caso contrario si parla di catalisi eterogenea.

La catalisi stereospecifica invece - propria dei catalizzatori biologici, gli enzimi - si caratterizza per un'elevata specificità, derivante dal fatto che la peculiare dimensione e geometria di ogni sito attivo è tale da poter accogliere solamente un tipo di molecola, in ogni stato intermedio è mantenuta una conformazione idonea ad ottenere uno specifico prodotto.

#### **TERMODINAMICA**

La termodinamica si occupa delle variazioni di energia che accompagnano le reazioni chimiche; l'energia ceduta o assorbita viene misurata in cal., kcal o joule.

L'energia può avere varie forme, dipende dal tipo di lavoro e dal sistema che lo compie.

Se c'è energia, allora c'è stato lavoro: quando un sistema si trova in una condizione caratterizzata da alti livelli energetici è possibile fare del lavoro, più ci si avvicina alla stabilità e più diminuirà la tendenza a compiere lavoro.

Quando si formano dei legami l'energia del sistema diminuisce, la somma delle energie di legame dei prodotti è minore di quella dei reagenti e si forma una molecola stabile: maggiore è la forza dei legami e minore sarà l'energia del sistema (aumenta invece la stabilità), la possibilità di compiere lavoro è quindi minore

Secondo il *primo principio della termodinamica* ogni sistema ha un proprio contenuto energetico - vale a dire che ha una propria energia interna (U) data dalla somma di energia chimica ed energia termica - che può variare solamente attraverso scambi di calore e lavoro con l'ambiente esterno; la variazione di energia interna è pari all'energia scambiata tra sistema e ambiente.

Il bilancio energetico di un sistema termodinamico, cioè la variazione della sua energia interna, è dato da  $\Delta U = Q$  - L

- Il sistema cede energia all'ambiente quando i prodotti hanno energia chimica inferiore ai reagenti →
  reazione esotermica (Q < 0 perché il sistema cede calore, L > 0 perché il lavoro è compiuto dal
  sistema)
- Il sistema assorbe energia se i prodotti hanno energia chimica superiore ai reagenti → reazione endotermica (Q > 0 perché il sistema assorbe calore, di conseguenza L < 0 perché il sistema subisce lavoro)

In un sistema isolato non esistono scambi di calore né di lavoro (né di massa) con l'ambiente esterno (Q = L = 0), di conseguenza il valore di U è costante e  $\Delta U = 0$ .

Il calore di reazione si determina misurando le variazioni di temperatura all'interno di un recipiente nel quale avviene la reazione per mezzo di uno strumento chiamato calorimetro.

La disciplina che studia i calori di reazione si chiama calorimetria.

L'entalpia (H) è una funzione di stato<sup>11</sup> che indica l'energia immagazzinata nei legami chimici; il calore di reazione, a pressione costante, è pari alla variazione di entalpia.

La *legge di Hess* afferma che la variazione di entalpia per una reazione resta invariata sia che essa si svolga in un unico stadio sia che si svolga in più stadi.

- ΔH<0 per le reazioni esotermiche, l'energia chimica contenuta nelle molecole si trasforma in energia termica.
- ΔH >0 per le reazioni endotermiche, in cui si ha trasformazione dell'energia termica in energia chimica

Parte dell'energia che dovrebbe essere liberata sotto forma di calore può con opportune organizzazioni del sistema convertirsi in lavoro; durante la combustione del carburante nel motore a scoppio, ad esempio, parte del calore di reazione viene recuperato come lavoro di espansione.

-

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Grandezza fisica la cui variazione nel passare da uno stato iniziale a uno stato finale dipende solamente dalle condizioni assunte da un sistema all'inizio e alla fine di una trasformazione termodinamica e non dal particolare percorso seguito durante la trasformazione.

La spontaneità di una reazione si definisce come la sua tendenza ad assumere lo stato più probabile, in assenza di influenze esterne.

Gli stati a maggior probabilità presentano maggiori possibilità di interazione energetica fra le molecole.

Un processo spontaneo si verifica autonomamente e, una volta terminato, produrrà energia utilizzabile; un processo non spontaneo può realizzarsi solo se si compie un lavoro - ossia se è fornita energia dall'esterno - quindi deve essere accoppiato a un processo spontaneo in grado di fornirgli un adeguato apporto energetico. Una reazione esotermica abbassa l'energia del sistema poiché  $\Delta H < 0$  e per questo tende ad avvenire spontaneamente, ciò non significa però che ogni reazione esotermica sia anche esoergonica, dunque spontanea (es.: dissoluzione del nitrato di potassio, fusione del ghiaccio).

Lo stesso principio è applicabile anche alle reazioni endotermiche, che non possono essere dette a prescindere non spontanee.

Una variazione di entalpia negativa non è l'unico fattore a influenzare la spontaneità del decorso di una reazione; nella seconda metà dell'800 è stato introdotto da Clausius il concetto di entropia, altro fattore in grado di incidere sulla spontaneità di una reazione.

L'entropia (S) si definisce come la misura del disordine di un sistema, è una funzione di stato e per il *secondo* principio della termodinamica tende sempre ad aumentare: in ogni processo spontaneo  $\Delta S > 0$ .

Processi come la distruzione di un reticolo cristallino o la formazione di gas a partire da liquidi e solidi comportano un aumento di entropia, quindi avvengono spontaneamente.

**L'equazione di Gibbs** lega le funzioni di stato H e S nella relazione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , dove T<sup>12</sup> indica la temperatura in Kelvin e G l'energia libera:  $\Delta G$  corrisponde alla quantità massima di energia prodotta da una reazione che può essere teoricamente trasformata in lavoro.

Questa equazione permette di determinare in modo univoco l'effettiva spontaneità di un processo.

- $\Delta G < 0$  per processi esoergonici, quindi spontanei
- $\Delta G > 0$  per processi endoergonici, quindi non spontanei
- $\Delta G = 0$  per reazioni all'equilibrio, la trasformazione è reversibile e il sistema è in equilibrio ma non c'è tendenza a passare da uno stato a un altro.

ΔΗ	ΔS	ΔG	RISULTATO
-	_	-	Spontanea a tutte le
	ı		temperature
-		+/-	Spontanea a basse
	-		temperature
_		+/-	Spontanea ad alte
' '	I	1 / <b>-</b>	temperature
+	-	+	Non spontanea

### **LEGGE DI HESS**

-

Per ogni composto o soluzione si definisce come condizione standard la forma pura, alla pressione di 1atm e la concentrazione di 1M alla temperatura di 25°C; misurata in condizioni standard, l'entalpia di reazione è detta entalpia standard di reazione indicata dal simbolo  $\Delta H^{\circ}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Temperature elevate favoriscono le reazioni endotermiche perché al crescere di T, aumenta il peso del termine entropico -T∆S.

Si definisce entalpia standard di formazione la variazione di entalpia relativa alla reazione di una mole di sostanza a partire dagli elementi in condizioni standard.

La *legge di Hess* stabilisce che la variazione di entalpia che accompagna una reazione è indipendente dalla via seguita nella trasformazione perché H è una funzione di stato del sistema; la quantità di calore coinvolta in una reazione chimica dipende dall'energia chimica di reagenti e prodotti, non dal percorso della reazione.

Inoltre, sempre secondo la *legge di Hess*, la variazione totale di entalpia che accompagna una reazione che ha luogo in più fasi è pari alla somma delle entalpie standard di ciascuna delle fasi intermedie, ammettendo che ciascuna fase si completi a temperatura costante.

Un diagramma dell'entalpia serve a visualizzare le relazioni energetiche che intercorrono tra percorsi alternativi della stessa reazione complessiva, la variazione di entalpia totale assumerà però sempre lo stesso valore.

Il valore di  $\Delta H$  è sempre associato a un'equazione bilanciata nella quale i coefficienti indicano le moli, la variazione di entalpia è direttamente proporzionale alla quantità dei reagenti.

Dividendo o moltiplicando tutti i coefficienti di un'equazione per un certo fattore, anche il valore di  $\Delta H^{\circ}$  deve essere diviso o moltiplicato per quello stesso fattore.

Il valore dell'entalpia di una reazione inversa è sempre l'opposto di quella relativa alla reazione diretta.

# **DETERMINAZIONE DI AG IN BASE A K**

Ogni reazione possiede una propria costante di equilibrio, che rimane tale anche quando il sistema viene perturbato.

K può essere però modificata da un aumento o da una diminuzione di temperatura, secondo la *legge isobara di Van't Hoff*: Una relazione che esprime linearmente la variazione della costante di equilibrio in funzione del variare della temperatura, tale equazione viene utilizzata in condizioni di pressione costante.

La costante di equilibrio non dice nulla sulla velocità con cui avviene una reazione, così come neppure il fatto che una reazione sia o meno spontanea ci dà effettivamente informazioni sulla velocità del decorso della reazione stessa.

K e  $\Delta G$  sono legate dalla relazione K=e<sup>- $\Delta G$ °/KT</sup>:

- $\Delta G^{\circ} = 0 \rightarrow K = 1$ , condizione di equilibrio.
- $\Delta G^{\circ} < 0 \rightarrow K > 1$ , quando la reazione si svolge spontanea, all'equilibrio i prodotti sono in quantità maggiori dei reagenti: la reazione procede verso destra.
- $\Delta G^{\circ} > 0 \rightarrow K < 1$ , all'equilibrio i prodotti sono in quantità minore dei reagenti: la reazione si sposta verso sinistra.

### **EQUILIBRI IN SOLUZIONE**

Tipologie di reazione:

- Sintesi → due o più reagenti portano alla formazione di un solo prodotto;
- Decomposizione → un solo reagente si scompone in due o più prodotti;
- Scambio semplice → un elemento libero reagisce con un composto sostituendosi a uno dei suoi componenti (A + BC = AB + C);
- Doppio scambio → due composti si scambiano le loro componenti, creando due nuovi composti (AB + CD = AC + BD);

- Redox → alcuni elementi, non necessariamente tutti, cambiano il loro numero di ossidazione nel passaggio da reagenti a prodotti;
- Dismutazione → particolare caso delle reazioni redox in cui un solo elemento, nel passaggio da reagente a prodotto, si ossida e si riduce.

Avvengono in soluzioni acquose le reazioni di:

- Dissociazione dell'acqua;
- Solubilizzazione;
- Dissociazione di un acido o di una base;
- Formazione di ioni complessi;
- Ossido-riduzioni;
- Distribuzioni tra sostanze non miscibili.

Gli equilibri chimici possono essere detti omogenei, nel caso in cui reagenti e prodotti si trovino nella stessa fase, o eterogenei, se reagenti e prodotti si trovano in due o più fasi.

Come regola generale, nel calcolo della costante di equilibrio si omettono le concentrazioni di solidi e liquidi puri - la loro concentrazione dovrebbe essere elevata all'esponente zero quindi il risultato, essendo pari a uno in ogni caso, risulterebbe ininfluente all'interno della relazione che permette di calcolare K - ma devono essere prese in considerazione le concentrazioni dei gas, ovvero le loro pressioni parziali se si esprime la costante in termini di Kp, e le concentrazioni dei soluti presenti in soluzione.

Tipo di reazione	Costante di Eq.	Reazione esempio	Calcolo costante
Dissociazione dell' acqua	Costante del prodotto ionico dell' acqua K <sub>w</sub>	2 H <sub>2</sub> O ≒ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	K <sub>w</sub> = [H <sub>3</sub> O+] [OH-]
Equilibrio eterogeneo di solubilità per sostanza poco solubile	Prodotto di solubilità K <sub>ps</sub>	$BaSO_4 \leftrightarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	K <sub>ps</sub> = [Ba <sup>2+</sup> ] [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Dissociazione di un acido debole	Costante di dissociazione	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$
Formazione di uno ione complesso	Costante di formazione ß	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)^2_{\overline{4}}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})^2_4]}{[\text{Ni}^{2*}] [\text{CN}^-]^4}$
Equilibrio di una ossido/riduzione	$K_{redox}$	$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$	$K = \frac{[Ox_2] \cdot [Red_1]}{[Red_2] \cdot [Ox_1]}$
Equilibrio di distribuzione tra solventi non miscibili	K <sub>d</sub>	$I_{(acq)} \hookrightarrow I_{(org)}$	$K_d = [I_{(acq)}] / [I_{(org)}]$

I processi di solubilizzazione determinano di fatto l'instaurarsi di una condizione di equilibrio chimico, in una soluzione satura la K si definisce in termini di prodotto di solubilità (Kps).

Per AnBm = 
$$nA+ + mB-$$
,  $Kps = [A+]n [B-]m$ .

Tutte le sostanze che si sciolgono in acqua o, più generalmente, in solventi polari, possono essere classificati come elettroliti o non elettroliti.

I non elettroliti sono tutte quelle sostanze che in acqua non si dissociano, come il glucosio o l'anidride carbonica; di per sé il termine non elettrolita è utilizzato per indicare l'impossibilità di condurre corrente elettrica per le soluzioni contenenti questo tipo di soluti.

Le soluzioni di elettroliti, al contrario, sono in grado di condurre la corrente elettrica poiché sono costituite da ioni liberi di muoversi: se si immergessero due elettrodi collegati a una batteria in una soluzione di elettroliti, gli ioni positivi (cationi) migrerebbero verso l'elettrodo negativo (anodo) e gli ioni negativi (anioni) migrerebbero verso il polo positivo (catodo).

La forza di un elettrolita è la sua tendenza a dissociarsi in acqua, distinguiamo quindi:

- Elettroliti forti → sono in grado di ionizzarsi completamente in un solvente, sono elettroliti forti la maggior parte dei sali solubili o gli acidi e le basi forti (l'idrossido di berillio Be(OH)2 non è un elettrolita forte!);
- Elettroliti deboli → si ionizzano solo parzialmente, comprendono gli alogenuri e i cianuri dei metalli con Z elevato oppure acidi e basi deboli.

La maggior parte dei composti organici sono classificabili come non elettroliti.

Tre sono le definizioni principali dei concetti di acido e base:

- Definizione di Arrhenius → secondo la teoria di Arrhenius può essere definita acido ogni specie in grado di liberare in acqua ioni H3O+, se una specie libera invece ioni OH- può essere detta base. Risulta una definizione riduttiva in quanto incapace di spiegare il comportamento di alcuni composti, come l'ammoniaca.
- 2. **Definizione di Brønsted-Lowry** → gli acidi sono donatori di protoni, le basi sono accettori di protoni.
- 3. **Definizione di Lewis** → un acido è una sostanza che formando un nuovo legame accetta una coppia di elettroni, mentre la base è una che fornisce la coppia di elettroni.

Acidi e basi non esistono in termini assoluti: un acido, infatti, si comporta da acido solo in presenza di una base, e viceversa.

Si definiscono forti gli acidi e le basi con costanti di dissociazione superiori a 1, ciò comporta una completa dissociazione in acqua: la concentrazione di H3O+ o OH- che si determinano nella soluzione è pari alla concentrazione aggiunta rispettivamente dell'acido o della base.

Per anfotero si intende una sostanza in grado di comportarsi sia da acido che da base, sono anfoteri gli ossidi e idrossidi di alluminio, berillio, zinco, piombo, stagno o gallio e l'acqua.

Da non confondere col termine anfifilico (o anfipatica) che identifica una sostanza che contiene sia un gruppo idrofobo che idrofilo (un esempio sono le micelle).

Due molecole d'acqua possono andare incontro a una reazione di auto-ionizzazione:  $2H2O \rightarrow H3O++OH-$ . In questa reazione una molecola d'acqua agisce da acido, l'altra si comporta invece da base.

La costante di equilibrio termodinamica di questa reazione viene indicata col simbolo Kw ed è definita prodotto ionico dell'acqua: Kw = [H3O+] [OH-] = 1 x 10-14 a 25 °C.

La reazione indica che [H3O+] e [OH-] sono uguali in acqua pura, pertanto, in tutte le soluzioni acquose a 25°C il prodotto tra [H3O+] e [OH-] è sempre pari a 1 x 10-14.

L'auto protolisi dell'acqua è una reazione endotermica nella quale il valore di Kw aumenta al conseguente aumentare della temperatura.

Qualsiasi soluzione che, come l'acqua pura, contenga un'uguale concentrazione di ioni [H3O+] e [OH-] si dice neutra; in tutte le soluzioni neutre [H3O+] =  $[OH-] = 1 \times 10-7$ .

Quando la concentrazione degli ioni [H3O+] supera quella degli ioni [OH-] la soluzione è acida, in caso contrario è definita basica.

In soluzione acquosa, ogni acido e ogni base si dissocia con uno specifico equilibrio definito da una costante - detta costante di ionizzazione acida o basica - caratteristica per ogni sostanza e dalla quale è possibile ricavare informazioni circa la forza dell'acido o della base in questione.

Se il valore della costante è elevato, la specie acida/basica è forte ed è in grado di dissociarsi completamente in acqua attraverso una reazione irreversibile; costanti dal valore basso e inferiore a 1 sono proprie di acidi o basi deboli, che si dissociano solo parzialmente in acqua attraverso reazioni reversibili.

- Ka misura la forza di un acido, ossia la sua tendenza a cedere protoni all'acqua;
- Kb misura la forza di una base, ossia la sua tendenza ad accettare protoni dall'acqua.

```
Ka = [H3O+] [A-] / [HA]
Kb = [OH-] [HB+] / [B]
```

 $Ka \times Kb = Kw$ 

Si definiscono coppia coniugata una coppia di acido/base che differiscono per un solo ione H3O+; da questa relazione si evince che tanto più forte è un acido, quanto più debole sarà la sua base coniugata (e viceversa).

L'auto-ionizzazione dell'acqua è parzialmente soppressa dall'aggiunta di acido o base all'acqua.

Quando si aggiunge un acido le molecole di H2O sono protonate e aumenta la concentrazione di ioni H3O+, questo provoca uno spostamento netto della reazione verso sinistra (verso i reagenti). Analogamente, l'aggiunta di una base porta all'aumento della concentrazione degli ioni OH- e, anche in questo caso, la reazione si sposta a sinistra.

In una qualsiasi soluzione acquosa a 25°C, l'auto-ionizzazione dell'acqua contribuirà per meno di 1 x 10-7 M a [H3O+] e [OH-]: un contributo così piccolo sarà rilevante solo per soluzioni con concentrazione minore o uguale a 1 x 10-6 M, quindi estremamente diluite.

All'equilibrio le specie maggiormente presenti sono gli acidi e le basi più deboli.

Un esempio di reazione acido/base debole: [CH3COOH + NH3 → CH3COO- + NH4+] l'equilibrio è spostato a destra e le specie presenti in quantità maggiori sono lo ione acetato (base più debole dell'ammoniaca) e lo ione ammonio (acido più debole dell'acido acetico).

```
pH = -\log[H3O+]
```

- $pH = 7 \rightarrow soluzione neutra$
- pH  $< 7 \rightarrow$  soluzione acida
- $pH > 7 \rightarrow soluzione basica$

pOH = - log [OH-], oppure pOH = 14 - pH

Neutralizzazione e formazione di sali:

- Acido forte + base forte → soluzione salina neutra
- Acido forte + base debole → soluzione salina acida
- Acido debole + base forte → soluzione salina basica
- Acido debole + base debole → dipende dalle costanti di dissociazione (Ka = Kb soluzione neutra, Ka<Kb soluzione basica, Ka > Kb soluzione acida)

Si definiscono acidi tutti quei sali che contengono uno o più atomi di idrogeno nella loro formula (NaHCO3), ciò non implica necessariamente che diano luogo a soluzioni acide.

Analogamente, i sali basici contengono nelle loro molecole almeno un gruppo ossidrile [ Ca(OH)Cl ], ma non daranno necessariamente soluzioni basiche dopo un processo di neutralizzazione.

# SOLUZIONI TAMPONE E TAMPONI NEL SANGUE

Una soluzione viene definita tampone per la sua capacità di mantenere un pH costante anche in seguito all'aggiunta di piccole quantità di acidi o basi forti.

Una soluzione tampone può essere formata da:

- Acido debole + sale della sua base coniugata (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa)
- Base debole + sale del suo acido coniugato (NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>+Cl)

I tamponi sono capaci di resistere alle variazioni di pH poiché nelle soluzioni coesistono entrambi gli equilibri di ionizzazione  $K_a$  e  $K_b$ : le quantità di acido o base forte aggiunte andranno a reagire rispettivamente con la base o con l'acido debole, assorbendo così l'eccesso di ioni  $H_3O^+$  o  $OH^-$ .

In una soluzione tampone, le quantità di acido e base coniugata (o viceversa) devono essere presenti in un rapporto quanto più possibile vicino all' 1:1 per massimizzare il potere tamponante, vale a dire la quantità di acido o base forte che il tampone può tollerare prima di compromettere significativamente il suo valore di pH.

Ad ogni modo, in generale, la soluzione tampone funziona quando le aggiunte di acidi o basi forti sono inferiori alle quantità delle specie che costituiscono il tampone stesso<sup>13</sup>.

L'equazione di Henderson-Hasselbalch consente di calcolare il valore di pH di una soluzione tampone

- di un acido debole:  $pH = pK_a + log [base coniugata] / [acido];$
- di una base debole:  $pOH = pK_b + log [acido coniugato] / [base]$

Considerando un tampone acido (i tamponi basici funzionano pressoché allo stesso modo): la coppia acido debole-sale derivato funziona al meglio per valori di pH molto vicini alla pK<sub>a</sub> dell'acido, ossia quando il rapporto delle quantità di acido e di base coniugata presenti nel tampone sia intorno a 1<sup>14</sup>, condizione in cui il potere tamponante è massimo.

Inoltre, ogni soluzione tampone ha un proprio valore di pH, non è vero che le soluzioni tampone devono necessariamente essere neutre.

Gli **indicatori di pH** sono composti generalmente aromatici in grado di cambiare le loro caratteristiche (e.g. il loro colore) cedendo o accettando protoni. Il valore di pH a cui un indicatore cambia colore viene detto **pH di viraggio**.

Un esempio di indicatore di pH è il dinitrofenolo: in ambiente acido, il suo equilibrio è spostato verso la forma protonata (acida), ed è proprio così che lo si trova nel citosol delle cellule. Grazie a questa proprietà, il composto funziona da

Normalmente, gli H<sup>+</sup> legati all'interno del citosol vengono scaricati nel mitocondrio, da dove vengono poi pompati fuori nel corso della respirazione cellulare per creare un gradiente protonico (necessario per la formazione di ATP).

Il 2,4-dinitrofenolo è un carrier (o trasportatore) protonico<sup>15</sup> che agisce a livello della matrice mitocondriale interna, e ha la capacità di disaccoppiare la sintesi di ATP dal gradiente protonico: esso distrugge il gradiente di H<sup>+</sup>, impedendo di fatto ai mitocondri di produrre energia (che viene dissipata sotto forma di calore).

Per queste sue proprietà, negli anni '80 si è provato ad utilizzare il dinitrofenolo come farmaco dimagrante, anche se oggi l'uso umano è da escludere per via della pericolosità del composto.

-

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> In linea di massima le quantità delle componenti del tampone dovrebbero essere almeno dieci volte maggiori delle quantità di acido o base da neutralizzare.

 $<sup>^{14}</sup>$  log [base coniugata] / [acido] = log1 = 0 quindi pH = pK<sub>a</sub>

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Composto in grado di trasportare protoni attraverso una membrana.

La **titolazione** è un processo che consente di determinare sperimentalmente la concentrazione di un acido o di una base presente in soluzione attraverso progressive aggiunte di un titolante - soluzione a concentrazione nota - che si devono protrarre finché non è raggiunto il punto di equivalenza.

Per **punto di equivalenza** si intende la condizione in cui sia il titolante che la sostanza acida o basica a concentrazione ignota in soluzione sono completamente consumati, cioè nessuno dei due è in eccesso.

Il punto di equivalenza può essere visualizzato mediante le **curve di titolazione**, grafici del pH contro il volume del titolante che mostrano l'andamento della titolazione stessa.

Il pH di un organismo è soggetto a variazioni dovute alla produzione e al consumo di composti acidi o basici: per esempio, alcuni processi metabolici producono acidi organici e non; con l'alimentazione, invece, vengono introdotti sali alcalini.

Affinché le reazioni chimiche che avvengono nei sistemi viventi procedano correttamente è però necessario mantenere un valore di pH costante: ogni reazione è influenzata dalla disponibilità di protoni, che determina tra l'altro la struttura dei gruppi chimici e il funzionamento degli enzimi.

Per esempio, gli accoppiamenti tra basi azotate (e.g. adenina-timina, guanina-citosina, etc) che sono alla base di molti processi biologici necessitano di un valore di pH pressoché neutro:

- In un ambiente troppo acido, l'azoto della base è protonato e non è più in grado di formare un numero sufficiente di legami, il che porta le doppie eliche del DNA ad aprirsi.
- Se l'ambiente è troppo basico, N è deprotonato e il risultato è, anche in questo caso, l'impossibilità per le basi di formare un numero consono di legami<sup>16</sup>.

Anche la *piruvatochinasi* - l'enzima che catalizza la decima e ultima tappa della glicolisi - necessita di un pH pari a 7 per agire correttamente: la sua funzione è quella di produrre enolpiruvato e ATP a partire dal fosfoenolpiruvato; l'enolpiruvato si convertirà in seguito in piruvato attraverso una reazione di isomerizzazione, che però può avvenire solo nelle opportune condizioni di pH.

All'interno di un organismo sono presenti diversi sistemi tampone, volti a mantenere il pH constante a pH=7.4<sup>17</sup>; oscillazioni superiori a ½ punto sono letali:

- pH > 7.8 --> tetania alcalosica (stato patologico caratterizzato da aumentata eccitabilità neuromuscolare);
- pH < 7.0 --> coma acidosico.

Il tampone è un acido debole (H-tampone) che può dissociarsi in tampone ed H<sup>+</sup>.

Quando vengono rilasciate sostanze acide in circolo e la concentrazione di H<sup>+</sup> aumenta, la reazione è spostata verso la formazione di H-tampone (per assorbire i protoni di troppo).

Quando, al contrario, gli H<sup>+</sup> diminuiscono per via della presenza di sostanze basiche, la reazione è spostata verso la dissociazione di H<sup>+</sup> dal complesso H-tampone così da ripristinare il corretto quantitativo di protoni in circolo.

Il sistema **bicarbonato/acido carbonico** (HCO<sub>3</sub>-/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) è il più importante tampone dell'uomo e, tra tutti i sistemi tampone presenti, è l'unico "sistema aperto" poiché è velocemente regolabile attraverso gli scambi gassosi; non è invece possibile regolare altrettanto rapidamente il sistema **tampone proteina/anione** 

\_

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Sia nel caso di pH troppo basso che di pH troppo alto, le coppie di basi azotate A-T/U e G-C non formano tra loro un numero sufficiente di legami idrogeno come in condizioni normali.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Il sangue venoso è leggermente più acido poich.

**proteinato**, e il **tampone fosfato** (HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) è relativamente meno efficace perché la concentrazione di idrogenofosfato è bassa e la sua forma acida - il diidrogenofosfato - non può essere eliminata come l'anidride carbonica.

Il tampone idrogenocarbonato è controllato da reni e polmoni: di per sé la coppia HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> manterrebbe il pH da 5.1 a 7.1, tuttavia il corretto rapporto tra le concentrazioni di anidride carbonica<sup>18</sup> e ione carbonato rendono il tampone efficace, spostandone il potere tamponante al valore di 7.4.

- I polmoni permettono una continua rimozione dell'anidride carbonica in eccesso
- I reni permettono la regolazione della concentrazione di ione bicarbonato, che può essere eliminato nelle urine

Il tampone bicarbonato segue la reazione:

# $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2$

- Se aumentano i protoni la reazione si sposta a destra, con formazione di anidride carbonica → il pH diventa più basico
- Se c'è carenza di protoni o eccesso di anidride carbonica, la reazione si sposta a sinistra → il pH diventa più acido

L'anidrasi carbonica è un enzima presente negli eritrociti e nelle piante, che catalizza la reazione tra  $CO_2$  e  $H_2O$  per formare  $H_2CO_3$  e quella inversa da  $H_2CO_3$  a  $CO_2$  e  $H_2O^{19}$ .

La direzione che il processo segue dipende dalla concentrazione di anidride carbonica:

- Negli alveoli, dove la pressione parziale dell'anidride carbonica è bassa, l'acido carbonico si dissocia per liberare anidride;
- Nei tessuti, dove la pressione parziale dell'anidride carbonica è alta, viene favorita la reazione inversa che porta alla formazione di acido carbonico, che sarà in seguito trasportato a reni e polmoni.

# I PROCESSI DI OSSIDORIDUZIONE

Nei processi di ossidoriduzione si ha sempre un trasferimento di elettroni tra due specie chimiche: una che subisce una reazione di ossidazione (agente riducente), mentre l'altra subisce una reazione di riduzione (agente ossidante).

Ossidazione e riduzione - le due semireazioni di ogni processo redox - sono sempre accoppiate perché nel momento in cui un elemento si ossida, perdendo elettroni, dovrà esistere almeno un altro elemento in grado di accettare quegli elettroni, riducendosi.

Gli elettroni coinvolti nei legami chimici che collegano i vari elementi delle molecole reagenti si avvicinano a quegli atomi dotati di maggiore attrazione per gli elettroni - ai più elettronegativi - mentre si allontanano da quelli meno elettronegativi.

Il **numero di ossidazione** di un elemento indica la carica che questo avrebbe se gli elettroni di legame fossero assegnati all'atomo più elettronegativo. Nel corso di una reazione redox il numero di ossidazione degli elementi cambia:

- L'elemento che si ossida perde elettroni e il suo numero di ossidazione cresce;
- L'elemento che si riduce acquista elettroni e il suo numero di ossidazione decresce,

.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> La solubilità dell'anidride carbonica non obbedisce alla legge di Henry, che vale solo per la quota di CO<sub>2</sub> gassosa direttamente sciolta nel plasma.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> La dissociazione di un protone dall'acido carbonico avviene spontaneamente.

Per i composti organici, **Lavoisier** ha definito l'**ossidazione** come un guadagno di atomi di ossigeno o una perdita di atomi di idrogeno e la **riduzione** come una perdita di atomi di ossigeno o un guadagno di atomi di idrogeno.

In tutte le reazioni di ossidoriduzione, comprese le dismutazioni<sup>20</sup>, un equivalente di ossidante reagisce sempre con un equivalente di riducente.

- Equivalente ossidante --> quantità di sostanza che acquista una mole di elettroni
- Equivalente riducente -->quantità di sostanza che cede una mole di elettroni

# Fotosintesi e respirazione cellulare possono essere propriamente definite ossidoriduzioni:

- Con la fotosintesi  $6CO_2 + 6H_2O + energia = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ , le piante sono in grado di ridurre il carbonio presente nell'anidride carbonica e formare zuccheri [n.o. del carbonio passa da +4 a 0]. In questo processo l'agente riducente è l'acqua, che si ossida;
- Con la respirazione  $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + energia$ , animali e piante ossidano il carbonio (e riducono l'ossigeno) presente negli zuccheri, rilasciando acqua, anidride carbonica ed energia in maniera paragonabile a una combustione.

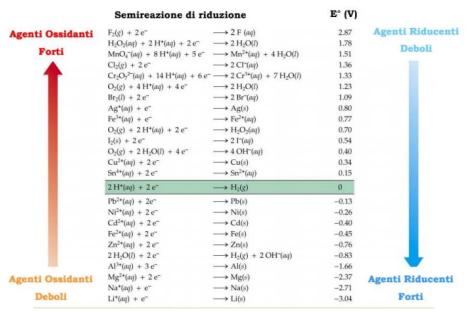
# **PILE**

Una reazione redox avviene solo se la tendenza ad acquisire elettroni della specie che si riduce è maggiore di quella della specie che si ossida. Questa tendenza a subire il processo di riduzione è quantificabile tramite il **potenziale di riduzione standard** (E°), il quale serve per determinare se una reazione redox possa avvenire spontaneamente oppure no.

Il potenziale redox si esprime in riferimento a una coppia redox standard; le misure elettrochimiche si effettuano in condizioni standard, ovvero:

- Concentrazione 1M di tutte le specie ioniche presenti in soluzione acquosa
- Gas alla pressione parziale di 1 atm (100kPa)
- Temperatura di 25 °C (298K)

POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE a 25°C SERIE ELETTROCHIMICA



potenziale standard riduzione viene calcolato scegliendo come elettrodo di riferimento un elettrodo a idrogeno (a cui è stato attribuito convenzionalmente un potenziale zero); i valori così ottenuti vengono organizzati in ordine decrescente nella cosiddetta scala dei potenziali standard di riduzione (fig. a sinistra): più un valore è positivo, più forte sarà l'agente rispettivo come ossidante. Questo vuol dire che i valori positivi

sidata e parzialmente ridotta, quindi

indicano agenti con una maggiore tendenza a ridursi rispetto all'idrogeno, mentre i valori negativi denotano composti tendenti piuttosto ad ossidarsi.

Il potenziale redox è legato alla variazione di energia libera dalla relazione  $\Delta G^{\circ} = -nF^{21}\Delta E^{\circ}$  ( $\Delta G^{\circ}$  viene calcolata sempre in condizioni standard)

Come per ogni altra reazione, il decorso del processo sarà spontaneo per valori di energia libera inferiori a zero.

L'energia chimica di una reazione redox spontanea è sfruttata nelle **pile** (o **celle galvaniche**), dove viene convertita in energia elettrica e la corrente elettrica generata viene utilizzata per produrre lavoro.

Affinché una pila funzioni, è indispensabile che le semireazioni di ossidazione e riduzione avvengano in comparti separati e che il trasferimento di elettroni dal riducente all'ossidante avvenga attraverso un conduttore esterno.

Ogni pila possiede:

- 2 semipile: in una avviene l'ossidazione, nell'altra la riduzione;
- L'anodo: elettrodo in cui si verifica l'ossidazione;
- Il **catodo**: elettrodo dove avviene la riduzione;
- Un **conduttore metallico**: collega i due poli della pila, chiudendo il circuito;
- Un **ponte salino**: mette in contatto tra di loro le semicelle e fornisce ioni, mantenendo l'elettroneutralità delle soluzioni e garantendo il funzionamento della pila.

Le ossidoriduzioni determinano un **flusso di elettroni dall'anodo al catodo**; all'anodo l'energia potenziale degli elettroni - misurabile in volt - risulta maggiore e genera una **forza elettromotrice** (**f.e.m.**).

È possibile definire più propriamente la forza elettromotrice come la differenza di potenziale tra i due elettrodi; essa si calcola con la seguente formula: f.e.m. $^{\circ} = \Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{ossidante} - E^{\circ}_{riducente}$ 

Inoltre, la f.e.m.è metro della capacità della cella di compiere lavoro. In altre parole, essa indica la tendenza ad avvenire della reazione redox all'interno di una pila in quanto misura la facilità con cui gli elettroni vengono ceduti dal riducente all'ossidante. Quanto è più forte un ossidante, tanto più positivo è il suo potenziale di riduzione E°.

Affinché l'ossidoriduzione sia spontanea, la f.e.m. di una cella deve essere sempre maggiore di zero.

E' anche possibile fare avvenire reazioni redox non spontanee fornendo elettricità ai sistemi, chiamati celle elettrolitiche. Secondo la *prima legge di Faraday*, la quantità di sostanza prodotta su ciascun elettrodo durante un processo di elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica che giunge all'elettrodo.

Gli accumulatori sono dispositivi in cui avvengono reazioni reversibili e che possono essere ricaricati.

# **COMPOSTI DEL CARBONIO E IBRIDAZIONE**

Il **carbonio** ha un ruolo essenziale nelle strutture delle biomolecole organiche poiché occupa una posizione centrale nel sistema periodico e possiede esattamente la metà degli elettroni necessari per riempire le sue orbite elettroniche più esterne.

Nelle reazioni chimiche esso non perde e non guadagna elettroni - infatti i suoi composti non sono ionici, bensì covalenti. Questo è fondamentale, perché le forze elettrostatiche non direzionali che si instaurano tra gli ioni non sono adatte alla costruzione di molecole elaborate.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Costante di Faraday  $F = 9,648 534 15(39) \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

I **legami covalenti** comunemente trovati nelle molecole organiche sono legami forti e sono formati tramite la condivisione di elettroni tra due nuclei atomici. Essi possono essere singoli, doppi o tripli: i legami singoli C-C sono molto stabili, però meno forti rispetto a legami doppi e tripli.

Un legame C-H, inoltre, è più forte di un legame semplice C-C o C-O.

La **forza di legame** (**kcal/mol**) è la quantità di energia che deve essere somministrata per spezzare un legame in condizioni standard di pressione e temperatura: quando un legame covalente si spezza, gli atomi si separano e tendono a creare velocemente nuovi legami covalenti. Nelle **reazioni esoergoniche**, i nuovi legami sono più deboli di quelli che si sono spezzati in quanto la reazione ha liberato energia nell'ambiente; se invece i nuovi legami sono più forti, per formarli è stata prelevata energia dall'ambiente (**reazione endoergonica**).

In generale, la forma di una molecola organica dipende dalla distribuzione degli atomi che formano lo scheletro carbonioso. La conformazione tridimensionale delle molecole dipende dalla disposizione nello spazio dei diversi gruppi funzionali, che sono liberi di assumere posizioni diverse - senza rompere legami, ma basandosi soltanto sulla libertà di rotazione - ed è determinante per le loro interazioni.

Nel complesso sono i gruppi funzionali a determinare le proprietà chimiche di un composto organico (e.g. la reattività), mentre la forma della molecola (lo scheletro carbonioso) ha un ruolo secondario.

I **composti** contenenti un solo gruppo funzionale vengono detti **monofunzionali**, quelli contenenti due o più gruppi funzionali sono detti **polifunzionali**.

Un composto polifunzionale dà tutte le reazioni tipiche dei gruppi in esso presenti, che possono essere tra loro identici (composti polifunzionali a funzione omogenea) o differenti (composti polifunzionali a funzione mista).

Per quanto riguarda la **nomenclatura di un composto polifunzionale**, il primo step è quello di identificare il gruppo che, secondo delle regole di precedenza, prevale sugli altri e permette di categorizzare l'intero composto in una specifica classe di molecole; i restanti sostituenti vengono elencati in ordine alfabetico.

Per **polimero** si intende una macromolecola costituita da un gran numero di gruppi molecolari - rappresentanti le unità strutturali - uniti a catena, per ripetizione dello stesso legame covalente.

Con riferimento ai polimeri, per **tatticità** si intende la configurazione relativa tra atomi di carbonio stereogenici adiacenti lungo la catena di un polimero; la tatticità influisce sulle proprietà fisiche e sulle possibilità applicative di un polimero.

• **Polimero isotattico**: tutti gli atomi di carbonio hanno la stessa configurazione relativa e i sostituenti sporgono dalla catena principale sullo stesso lato;

• Polimero sindiotattico: gli atomi di carbonio adiacenti hanno configurazioni opposte alternate;

Lo **spettro di assorbimento/trasmissione** è uno strumento che fornisce informazioni sulla presenza o assenza di determinati gruppi funzionali.

La spettroscopia nell'infrarosso identifica i gruppi funzionali delle molecole organiche inducendo vibrazioni molecolari attraverso l'irradiazione con luce infrarossa; alcuni legami rispondono vibrando più velocemente di altri e questa risposta può essere tradotta in una rappresentazione visiva - lo spettro, per l'appunto.

I composti organici - caratteristici dei sistemi viventi - sono costituiti prevalentemente da carbonio; tuttavia, la presenza del C non è sufficiente per definire un composto chimico come organico. In natura, infatti, esistono anche composti inorganici come CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, carbonati/bicarbonati costituenti calcari, gesso o marmo, i diamanti e la grafite.

Oltre al carbonio, che forma 4 legami covalenti e non possiede coppie di elettroni non condivise, si trovano frequentemente nei **composti organici** anche:

- Azoto (N): forma tre legami covalenti e presenta una coppia di elettroni (o doppietto) non condivisa;
- Ossigeno (O): forma due legami covalenti e presenta due coppie di elettroni non condivise;
- Idrogeno (H): forma un legame covalente e non presenta coppie di elettroni non condivise;
- Alogeni (F, Cl, Br, At): formano un legame covalente e presentano ciascuno tre coppie di elettroni non condivise.

L'ibridizzazione è un processo durante il quale gli orbitali facenti parte del guscio elettronico più esterno degli atomi si riarrangiano tra di loro, restituendo un uguale numero di nuovi orbitali, detti ibridi, identici tra loro sia per forma che per energia.

Gli orbitali tendono a disporsi secondo un criterio di ottimizzazione della loro divergenza angolare, ossia più lontani possibili tra di loro rispettando i limiti che il legame a un nucleo comune impone.

Dal punto di vista pratico, l'ibridizzazione consente di:

- Diminuire le repulsioni tra elettroni;
- Migliorare la disposizione sterica degli atomi;
- Creare legami più forti e più numerosi.

Nei composti organici, il carbonio ha **3 tipi di ibridazione** fondamentali:

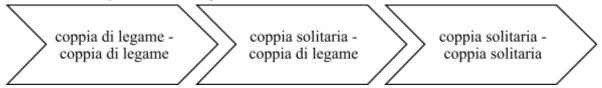
- **Sp**<sup>3</sup>: si combinano **3 orbitali p** e **1 orbitale s** per un totale di 4 orbitali ibridi (nessun orbitale resta non ibridizzato). Questo tipo di ibridazione, tipico degli alcani, comporta una geometria tetraedrica e un angolo di legame pari a 109.5°. Gli orbitali ibridi presentano un'asimmetria rispetto al nucleo si crea infatti un lobo minore e uno maggiore in ogni orbitale sp<sup>3</sup>.
- Sp<sup>2</sup>: implica la condivisione di due coppie di elettroni, sono coinvolti nell'ibridazione 2 orbitali p e 1 orbitale s, rimane non ibridizzato 1 orbitale p che si dispone perpendicolarmente ai 3 orbitali ibridi. È tipica di composti come gli alcheni, comporta una geometria triangolare planare e un angolo di legame di 120°. La sovrapposizione tra due orbitali ibridi sp<sup>2</sup> porta alla formazione di doppi legami, che comprendono:
  - I. **Legame \sigma:** deriva dalla sovrapposizione coassiale di due orbitali ibridi sp<sup>2</sup>, gli elettroni occupano la zona internucleare.
  - II. **Legame π:** deriva dalla sovrapposizione laterale degli orbitali p non ibridati, gli elettroni di legame occupano le regioni superiori e inferiori allo spazio internucleare.
- **Sp**: si ibridizzano **1 orbitale** s e **1 orbitale** p, rimangono non ibridi 2 orbitali p disposti perpendicolarmente tra di loro ma anche rispetto ai 2 orbitali ibridi e vengono condivise 3 coppie di

elettroni, si formano tripli legami. È l'ibridizzazione caratteristica degli alchini, comporta angoli di legame del valore di 180° e una geometria molecolare lineare. Si forma 1 legame  $\sigma$  e 2 legami  $\pi$ .

In generale, la forma di una molecola è determinata solo dagli orbitali che formano legami  $\sigma$ (lo scheletro di legami  $\sigma$ ); i legami  $\pi$ , invece, donano stabilità alla molecola in quanto impediscono le rotazioni attorno ai doppi e tripli legami.

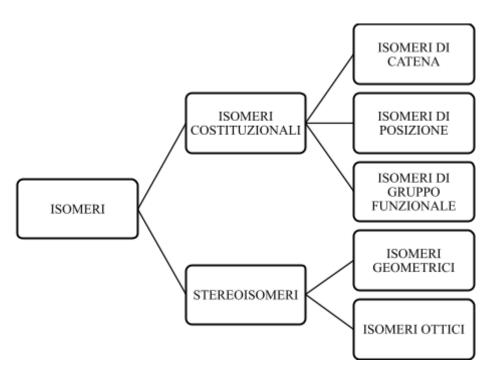
La **teoria VSPR** permette di prevedere la forma di una molecola; si basa sull'assunto che le coppie di elettroni del guscio di valenza si respingono tra di loro - sia che facciano parte di legami chimici (coppie di legame) sia che siano coppie non condivise (dette anche "coppie solitarie" o "doppietti non condivisi"). Le coppie di elettroni attorno a un atomo tendono ad assumere orientazioni tali da ridurre al minimo le reciproche repulsioni.

Quanto più vicine sono costrette due coppie di elettroni, tanto maggiore sarà la loro reciproca repulsione; esiste inoltre una gerarchia tra le repulsioni:



### **ISOMERIA**

Per isomeria si intende il fenomeno per il quale due o più composti, detti appunto isomeri, sono descrivibili mediante una **medesima formula bruta**, pur presentando **differente formula di struttura** (isomeri costituzionali) o **disposizione configurazionale** (stereoisomeri/isomeri configurazionali).



L'isomeria costituzionale è caratterizzata dalla differente connettività degli atomi alle molecole di cui ne fanno parte; ciò vuol dire che gli isomeri costituzionali sono composti dagli stessi atomi, che però sono disposti in modo diverso. Si distinguono:

• **Isomeri di catena**: si differenziano per le ramificazioni presenti sugli atomi di carbonio (e.g. n-pentano e 2-metilbutano);

- Isomeri di posizione: differiscono per la posizione di un gruppo funzionale presente (e.g. 1-clorobutano e 2-clorobutano);
- Isomeri di gruppo funzionale: presentano gruppi funzionali del tutto diversi, hanno quindi reattività e proprietà molto differenti pur rispondendo alla stessa formula bruta (e.g. il dimetiletere, avente il gruppo -O-, e l'etanolo, contenento un gruppo -OH).

La **stereoisomeria** - o **isomeria configurazionale** - riguarda la disposizione che gli atomi assumono nello spazio e come si sistemano diversamente negli isomeri, mantenendo la medesima sequenza di legami.

- Isomeria **geometrica**: detta anche "**isomeria cis-trans**", si verifica quando due composti (aventi almeno 2 sostituenti diversi) differiscono per la posizione che i loro atomi o gruppi di atomi assumono nello spazio rispetto a un doppio legame o a un anello. Le differenti configurazioni vengono denominate con la nomenclatura E/Z <sup>22</sup>.
- Isomeria ottica: si verifica quando nella molecola è presente almeno un carbonio chirale, vale a dire un atomo di C al quale sono legati 4 differenti sostituenti. Gli isomeri ottici vengono chiamati enantiomeri e, differendo tra loro per la disposizione dei sostituenti attorno al carbonio chirale, si presentano in due forme (R/L) che sono tra loro speculari.

Se una molecola possiede un numero n di carboni chirali (o asimmetrici), ne esisteranno 2<sup>n</sup> stereoisomeri.

Da queste molecole si ottengono anche dei **diastereoisomeri**, una particolare classe di stereoisomeri che non sono immagine speculare l'uno dell'altro, ma si differenziano per la disposizione dei sostituenti in almeno un centro chirale. Inoltre, qualora una molecola con più centri stereogenici<sup>23</sup> possieda un piano di simmetria, si otterranno dei composti meso o mesoisomeri: in questo caso, la presenza di un piano di simmetria annulla gli effetti di distorsione del piano della luce polarizzata (tipica proprietà degli enantiomeri).

# **REAZIONI ORGANICHE**

Le reazioni tra composti organici prevedono interazioni tra specie elettrofile, che accettano doppietti elettronici da altre specie, e specie nucleofile, che donano doppietti.

Gli **elettrofili** possono essere neutri o carichi positivamente; fanno parte di questa categoria gli acidi di Lewis, i cationi, i carbocationi alchilici e le molecole con ottetto incompleto come BF<sub>3</sub>. Questi composti tendono a reagire con i nucleofili, accettandone il doppietto elettronico e formando, conseguentemente, legami di tipo covalente.

Per **nucleofili** si intendono invece tutte quelle specie, cariche negativamente oppure neutre, in grado di cedere una coppia di elettroni; sono nucleofili tutte le basi di Lewis, i carbanioni alchilici, in generale le molecole con un doppietto elettronico disponibile e gli anioni mono o poliatomici.

1. Le **reazioni di addizione** portano alla formazione di molecole in cui sono contenuti tutti gli atomi dei reagenti presenti all'inizio; non si formano, invece, prodotti secondari. Il prodotto - chiamato addotto - ha per questa ragione peso molecolare maggiore dei singoli reagenti.

Si distinguono vari tipi di addizione a seconda dei reagenti coinvolti nella reazione:

- Addizione nucleofila una specie nucleofila viene aggiunta al composto di partenza (tipica di aldeidi e chetoni);
- Addizione elettrofila (tipica degli alcheni);

-

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Z da "zusammen" per indicare una configurazione dove i gruppi funzionali sono dalla stessa parte del piano di sezione della molecola (che "taglia" lungo lo scheletro carbonioso); E da "entgegen" - vuole indicare una configurazione dove i gruppi funzionali stanno da parti opposte.

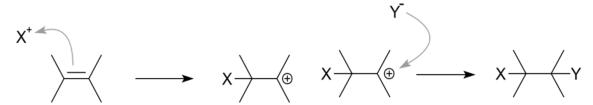
<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> E' il nome dato ad un atomo che fa parte di una molecola chirale; in ogni enantiomero dev'essere presente almeno un elemento stereogenico.

- Addizione sin l'addizione di atomi o di gruppi di atomi avviene dallo stesso lato/dalla stessa faccia di un legame p.
- Addizione anti l'addizione di atomi o gruppi di atomi avviene dal lato/dalla faccia opposta di un legame p (nei sistemi ciclici l'addizione anti è equivalente ad una addizione trans);

L'addizione elettrofila coinvolge il legame multiplo (doppio o triplo) tra due atomi e conduce alla rottura di un legame  $\pi$  per formare un nuovo legame  $\sigma$ . Solitamente si verifica in due passaggi:

- 1. L'elettrofilo (X<sup>+</sup>) viene attaccato da uno dei carboni impegnati nel legame C=C (ricco di elettroni), trasferendo a quest'ultimo la sua (parziale) carica positiva; si forma un carbocatione<sup>24</sup> come intermedio di reazione.
- II. Il carbocatione essendo instabile reagisce con un nucleofilo (Y) ricco di elettroni (e.g. un anione), e forma con esso un nuovo legame covalente.

Questo tipo di reazione è sempre esotermica poiché l'energia liberata durante la formazione dei nuovi legami è superiore a quella necessaria a rompere il legame doppio.



Per quanto riguarda la rottura del doppio legame in particolare, si parla di **rottura eterolitica** quando l'elettrone del legame  $\pi$  si localizza su uno dei due atomi interessati (lasciando l'altro atomo carico positivamente), e di rottura **omolitica** nel caso in cui gli elettroni si distribuiscano equamente tra atomi. Le rotture eterolitiche portano, quindi, alla formazione di una carica che si distribuisce nella molecola e che sarà riequilibrata in un secondo step di quella reazione (le addizioni elettrofile implicano rotture eterolitiche).

Le addizioni elettrofile non sono stereoselettive: ciò significa che nel secondo dei passaggi attraverso i quali tale reazione si completa, il nucleofilo può attaccare uno qualsiasi dei due lobi dell'orbitale p, dando così origine ai due possibili stereoisomeri con equa probabilità. Tuttavia, ciò non avviene in tutte le reazioni: per le reazioni stereoselettive si fa riferimento alla **regola di Markovnikov**, secondo la quale quando un alchene asimmetrico si addiziona a un altro reagente asimmetrico, la componente elettrofila di tale reagente si addizionerà al carbonio legato al maggior numero di H nell'alchene - ovvero al carbonio meno sostituito.

La reazione di Diels-Adler è una particolare addizione che porta alla formazione di un cicloalchene a partire da un diene - tipo di alchene dotato di due doppi legami, e un alchene recante gruppi elettron-atrattori chiamato, per l'appunto, "dienofilo".

Nelle reazioni di **addizione nucleofila** - tipiche di aldeidi e chetoni - un reagente elettron-donatore (cioè carico negativamente) attacca il carbonio carbonilico, che possiede una parziale carica positiva. Queste reazioni si completano in due fasi:

\_

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> Catione la cui carica risiede su un atomo di carbonio

- I. Il nucleofilo attacca il carbonio carbonilico C=O (recante una parziale carica positiva  $\delta^+$  poiché legato al più elettronegativo atomo di ossigeno), con rottura del legame  $\pi$  e conseguente formazione di un anione. L'attacco del nucleofilo è il passaggio più lento, che determina la velocità dell'intera reazione. Man mano che il nucleofilo interagisce col carbonio carbonilico, il legame diventa sempre più polarizzato (finché la carica negativa non si localizza definitivamente sull'ossigeno).
- II. A questo punto l'ossigeno attira a sè un H<sup>+</sup> dall'ambiente e, protonandosi, forma un guppo -OH.

L'anione intermedio che si forma nelle addizioni nucleofile - e che reca la carica negativa sull'atomo di ossigeno - compromette la stabilità della molecola. Questo problema può essere aggirato facendo avvenire la reazione in ambiente acido: lo ione H<sup>+</sup> lega facilmente O<sup>-</sup>, spingendolo a prendere su di sé il doppietto di legame.

Se il nucleofilo utilizzato nella reazione è relativamente forte, si può legare direttamente anche in ambiente basico; in caso contrario, è necessario che il gruppo C=O venga attivato preventivamente attraverso un catalizzatore acido, in grado di rendere il carbonile maggiormente elettrofilo attraverso la protonazione di O.

$$Nu$$
:  $+$   $C=O$   $\stackrel{lento}{\longleftrightarrow}$   $Nu$   $C-O^ \stackrel{H^+}{\longleftrightarrow}$   $C-OH$ 

Un esempio di addizione nucleofila propria di aldeidi e chetoni è la formazione di immine per aggiunta di ammoniaca.

2. Nelle **reazioni di eliminazione**, alcuni atomi o gruppi funzionali del reagente - detti "gruppi uscenti" - vengono rimossi dall'azione di una seconda specie chimica. Un esempio comune è la condensazione aldolica, che ha come gruppo uscente una molecola di H<sub>2</sub>O.

Questo tipo di reazione può avvenire attraverso vari meccanismi (E1 ed E2, ad esempio) e porta alla formazione di prodotti con un peso molecolare minore rispetto alla molecola iniziale che ha subito eliminazione.

- 3. Le **reazioni di sostituzione** si hanno quando una porzione di un primo reagente è scambiata con un atomo/porzione di un secondo reagente. Durante una sostituzione si formeranno sempre dei prodotti secondari e il peso molecolare del prodotto finale può essere maggiore o minore rispetto a quello dei reagenti iniziali. Come nel caso delle addizioni, anche le sostituzioni vengono classificate sulla base delle molecole implicate nel meccanismo di reazione:
  - Sostituzioni nucleofile: possono avvenire tramite due meccanismi SN1 o SN2, interessano gli alogenuri;
  - Sostituzioni radicaliche (tipiche degli alcani)
  - Sostituzioni elettrofile (coinvolgono spesso il benzene)

Nelle **sostituzioni radicaliche** - come le alogenazioni degli alcani - un radicale libero<sup>25</sup> reagisce con un elettrofilo. La sostituzione radicalica implica un processo di rottura omolitica del legame covalente per formare 2 specie con un elettrone spaiato. Il processo si sviluppa in tre fasi:

- I. Iniziazione  $\rightarrow$  viene generata la specie radicalica;
- II. Propagazione → le specie radicaliche interagiscono tra loro;
- III. Terminazione → si genera una specie priva di elettroni spaiati

-

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Specie chimica che presenta un elettrone spaiato nel suo guscio più esterno

Le reazioni di **sostituzione elettrofila** sono tipiche dei composti aromatici e si svolgono in due stadi:

- I. stadio lento: si ha l'attacco elettrofilo e la formazione di un carbocatione intermedio;
- II. stadio veloce: all'intermedio di reazione viene strappato un protone, con conseguente rigenerazione del sistema aromatico.

Tutte le reazioni di sostituzione elettrofila seguono lo stesso schema, differendo però per l'origine dell'elettrofilo.

Se all'interno di un anello aromatico sono già presenti dei **sostituenti**, questi ne condizioneranno la reattività a seconda del fatto che siano **attivanti** (aumentano la velocità di reazione) o **disattivanti** (riducono la velocità di reazione). Inoltre, potenziali sostituenti sull'anello condizionano anche la posizione in cui si disporrà il nuovo sostituente.

# $\underline{ALCANI}$ ( $C_nH_{2n+2}$ )

Gli alcani sono:

- Idrocarburi□ perché sono formati unicamente da C e H;
- (Composti) **saturi** legano il massimo numero di H possibile e presentano solo legami singoli;
- Alifatici  $\square$  non hanno carattere aromatico poiché non possiedono legami  $\pi$  che permettano una delocalizzazione delle cariche.

Tutti gli alcani sono apolari e incapaci di formare ioni o ponti a idrogeno, questa loro caratteristica li rende insolubili in acqua o in altri solventi polari.

Hanno, inoltre, una densità minore di quella dell'acqua.

Rimuovendo da un alcano un -H si ottiene una struttura parziale nota come **gruppo alchilico** (indicato con la desinenza "-ile"). La formazione di un gruppo alchilico non implica necessariamente la rimozione di un H terminale, possono essere rimossi anche atomi di idrogeno legati a carboni secondari o terziari.

Un **carbonio** viene definito **primario**, **secondario** o **terziario** sulla base del suo grado di sostituzione, ossia il numero di sostituenti che esso lega a sé al posto di atomi di H.

Gli alcani con dai 3 carboni in su possono, inoltre, formare delle strutture cicliche: le proprietà dei cicloalcani sono molto simili a quelle degli alcani lineari. Tuttavia, i cicloalcani sono molto meno flessibili per via della stabilità che la molecola acquisisce una volta formato l'anello.

Gli alcani presentano ibridazione sp<sup>3</sup> e il carbonio richiede angoli di legame di 109.5°.

Negli **alcani lineari** questo requisito viene rispettato; c'è inoltre libera rotazione attorno ai legami singoli C-C. La libera rotazione attorno ai legami sigma consente agli alcani di assumere differenti conformazioni, dando origine a vari **conformeri** (a partire dall'etano). Poiché la rotazione è molto rapida, i conformeri non possono essere isolati; tuttavia, sperimentalmente si è riusciti a identificiare alcune conformazioni che sono più stabili di altre:

- Forma sfalsata: il contenuto energetico è minimo, la forma in questione più stabile delle altre poiché i vari atomi della molecola non interagiscono "infastidendosi" a vicenda;
- Forma eclissata: è la forma più instabile, ciò è dovuto al fatto che gli atomi sono molto vicini tra di loro.

Nel **ciclopropano** si creano tensioni angolari notevoli poiché la molecola - avendo forma triangolare planare - presenta angoli di legame di 60° (dunque molto minori dei 109.5° previsti dall'ibridazione sp³). Tutti i legami C-H sono eclissati e la molecola è altamente instabile.

La molecola di **cicloesano** è abbastanza grande da consentire un ripiegamento dell'anello, che dà origine a due conformazioni<sup>26</sup>:

- **Forma a barca**: è la forma più instabile, tutti i legami sono eclissati, C1 e C4 si trovano sullo stesso piano e, interagendo, rendono la conformazione poco stabile;
- Forma a sedia: è la forma più stabile, è praticamente esente da tensioni angolari e presenta solo legami sfalsati. Il fatto che C1 e C4 si trovano su piani diversi contribuisce alla stabilità generale della molecola.

Gli alcani lineari possono presentare **isomeria costituzionale**: possono infatti esistere composti che rispondono a una singola formula molecolare ma che presentano strutture differenti.

L'isomero col maggior numero di ramificazioni è anche quello che presenta il punto di ebollizione minore: le ramificazioni della catena comportano una diminuzione della superficie di interazione tra le molecole e, di conseguenza, una diminuzione delle forze di interazione che impediscono alle molecole di evaporare.

Gli alcani ciclici - a differenza di quelli lineari - presentano isomeria conformazionale cis/trans: se due gruppi sostituenti si trovano dallo stesso lato rispetto al piano della molecola avremo la forma cis, in caso contrario si parla di isomero trans. Gli isomeri cis e trans hanno caratteristiche fisiche differenti; è possibile trovarli anche negli alcheni - in seguito alla rottura di un legame multiplo per annettere dei sostituenti.

In un alcano ciclico (e.g. cicloesano) si possono inoltre individuare due posizioni per i sostituenti che possono eventualmente legarsi all'anello:

- Equatoriale □ attorno all'anello e sullo stesso piano di quest'ultimo, a due a due paralleli tra loro. I sostituenti, specialmente se ingombranti, devono essere sistemati in posizione equatoriale per avere la forma più stabile possibile;
- Assiale ☐ i sostituenti sono perpendicolari al piano dell'anello e tutti paralleli tra di loro-

Gli alcani - ciclici o lineari che siano - sono scarsamente reattivi, per questo vengono chiamati anche paraffine (lat. *parum affinis*); possono comunque dare reazioni di:

- Combustione è fondamentalmente una reazione di ossidazione che implica un certo quantitativo di calore d'innesco per avviarsi e che produce acqua e anidride carbonica.
- Alogenazione reazioni di sostituzione radicalica in cui un atomo di H viene sostituito da un alogeno (e.g. il cloroformio si ottiene attraverso una reazione di alogenazione).

Esistono due meccanismi di rottura di legame:

- Rottura omolitica, detta anche "rottura radicalica" perché porta alla formazione di radicali, specie che possiedono un numero dispari di elettroni. In questo caso gli elettroni di legame sono equamente suddivisi tra gli atomi/gruppi di atomi inizialmente coinvolti in quel legame. Le reazioni di alogenazione implicano rotture omolitiche e, come ogni rottura radicalica, anche nel corso dell'alogenazione è possibile facilitare la formazione di radicali attraverso il calore o raggi UV.
- Rottura eterolitica in cui gli elettroni di legame vengono assegnati a un solo atomo/gruppo di atomi in seguito alla rottura del legame.

# $\underline{ALCHENI}$ ( $C_nH_{2n}$ ), $\underline{ALCHINI}$ ( $C_nH_{2n-2}$ )

uno o due legami T

Alcheni e alchini vengono definiti **idrocarburi insaturi alifatici**; l'insaturazione deriva dalla presenza di uno o due legami  $\pi$ .

Gli alcheni presentano un solo legame  $\pi$  dovuto al grado di ibridazione sp<sup>2</sup> e, a seconda della quantità di doppi legami presenti nella molecola, possono essere classificati come dieni/trieni/polieni.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Si tratta delle due conformazioni estreme, esistono anche forme intermedie come la "mezza sedia".

La rotazione attorno a un doppio legame è impedita dalla barriera energetica di 60 kcal/mol richiesta per rompere il legame  $\pi$ ; siccome la quota di energia richiesta è di molto superiore a quella disponibile a temperatura ambiente, le molecole non ruotano e rimangono stabili<sup>27</sup>.

# Gli alcheni presentano isomeria geometrica cis/trans<sup>28</sup>:

- Forma cis ☐ i sostituenti sono disposti dalla stessa parte rispetto al doppio legame;
- Forma trans i sostituenti sono disposti da parti opposte rispetto al doppio legame.

In generale, le forme trans sono più stabili perché minimizzano le interazioni tra sostituenti tenendoli distanti. Tuttavia, a causa della presenza del doppio legame non è possibile interconvertire gli isomeri cis/trans tra di loro.

# Gli **alchini** presentano due legami $\pi$ dovuti all'ibridazione sp.

Alchini e alcheni - come anche gli alcani - sono composti apolari e le uniche forze di attrazione possibili tra le loro molecole sono le forze dipolo istantaneo-dipolo indotto.

Le loro proprietà fisiche sono simili a quelle dei corrispondenti alcani (aventi lo stesso numero di atomi e le medesime ramificazioni): sono solubili in solventi apolari ma insolubili in solventi polari come l'acqua, sono liquidi a temperatura ambiente e hanno densità  $\rho < 1.0 \text{ g/mL}$ .

In tutti i composti - organici e non - quando le **forze intermolecolari** note complessivamente come forze **di Van der Waals** sono sufficientemente forti, un gas può condensare a liquido (che può a sua volta arrivare anche a una completa solidificazione): ciò avviene perché le forze intermolecolari avvicinano tra loro le molecole a tal punto da confinarle in un volume definito.

Le forze di Van der Waals possono essere classificate in<sup>29</sup>:

- 1. Interazioni dipolo-dipolo: interazione molecolare propria delle molecole polari, che possiedono quindi un dipolo permanente dato dalla differenza di elettronegatività tra gli atomi che la compongono (l'elettronegatività sposta gli elettroni in una coppia di atomi legati verso il più elettronegativo tra i due). Le molecole polari tendono ad allinearsi con le estremità positive di un dipolo dirette verso le estremità negative dei dipoli adiacenti.
- 2. Interazioni dipolo permanente-dipolo indotto (forze di Debye): si stabilisce un'interazione di tipo elettrostatico tra molecole polari e apolari, quando la vicinanza delle prime dotate di un momento di dipolo permanente induce la formazione di un dipolo indotto in una molecola inizialmente apolare.
- 3. Interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto (forze di London): sono le uniche forze che permettono a una coppia di molecole di per sé apolari di avvicinarsi tra loro. Dato che il moto degli elettroni è costante, è possibile che in un dato istante, per caso, gli elettroni si concentrino in una specifica regione di una molecola apolare, creando così un dipolo istantaneo; una molecola con dipolo istantaneo come ogni altra molecola dotata di momento dipolare può poi indurre un dipolo in una seconda molecola vicina. Presi assieme, questi due eventi generano una forza intermolecolare di attrazione.

# Gli alcheni possono dare:

• reazioni di idrogenazione (o riduzione) catalitica, per mezzo delle quali si ottiene un alcano dal corrispondente alchene in presenza di un metallo di transizione come il platino o il palladio.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> È comunque possibile avere rotazione utilizzando dei catalizzatori.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Per alcheni tri- e tetra-sostituiti si usa la nomenclatura E/Z, basata sulla priorità dei sostituenti.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> Elencate in ordine di forza decrescente.

Una reazione analoga si verifica negli alchini e porta alla formazione dell'alchene con lo stesso numero di atomi di carbonio.

- Gli alcheni possono essere anche **idratati**, portando alla **formazione di alcoli** per addizione di acqua. La reazione necessita della presenza di acidi forti come l'acido nitrico H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> o solforico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che agiscano da catalizzatori.
- La reazione di polimerizzazione avviene invece sommando più molecole, seguendo tre fasi:
  - I. Iniziazione: mediata da una specie che si addiziona al doppio legame<sup>30</sup>;
  - II. Propagazione: addizione rapida di n-molecole di alchene;
  - III. Terminazione: attacco di una specie reattiva che blocca la polimerizzazione & espulsione di una o più specie di piccole dimensioni.

I **terpeni** sono i principali costituenti delle resine e degli oli essenziali, ma sono presenti anche negli animali che li utilizzano come precursori per la sintesi di steroli. Dal punto di vista strutturale, sono dei polimeri formati da una serie di unità isopreniche<sup>31</sup>, con un'alternanza di legami doppi e singoli; inoltre, possono anche ciclicizzarsi.

Fanno parte dei terpeni:

- Vitamina A□ fondamentale per consentire il processo visivo che avviene a livello della retina e per il mantenimento delle funzioni del sistema immunitario e dei tessuti epiteliali. La vitamina A è un polimero di R-carotene, che si può presentare in due forme:
  - Retinale forma aldeidica legata a proteine dette opsine, costituisce la base chimica della vista. Gli organismi viventi producono retinale per scissione ossidativa del β-carotene.
  - **Retinolo**□ forma alcolica, usata per immagazzinare la vitamina A oppure per metterla in circolo quando deve essere trasportata.
- Squalene composto intermedio nella biosintesi degli steroli<sup>32</sup>.

# IDROCARBURI AROMATICI (ARENI) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Per composti aromatici si intendono tutte quelle specie che possiedono un anello es-atomico di tipo benzenico.

Nello specifico, i criteri di aromaticità sono:

- La forma ciclica;
- Avere tutti gli **atomi** del ciclo **ibridati sp**<sup>2</sup>;
- Mostrare un numero di elettroni  $\pi$  nell'arrangiamento ciclico degli orbitali 2p pari a  $4n+2^{33}$

Il capostipite dei composti aromatici è il **benzene**, composto insaturo che possiede sei atomi di carbonio organizzati in una struttura ciclica, con tutti gli atomi di carbonio ibridati sp<sup>2</sup> e che presenta legami doppi e singoli alternati.

Il benzene è esente da tensioni angolari poiché ha **angoli di legame di 120^{\circ}** - in linea a quanto richiesto dall'ibridizzazione sp² - e si caratterizza per la presenza di 6 elettroni  $\pi$  delocalizzati. La delocalizzazione implica che gli elettroni sono liberi di muoversi nell'anello creato dagli orbitali 2p (non ibridizzati e perpendicolari al piano dell'anello carbonioso): la nuvola elettronica continua così formata si distribuisce equamente su tutti gli atomi di carbonio.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> Il reagente funziona da vero catalizzatore se si rigenera alla fine della reazione di polimerizzazione; alternativamente, può essere incorporato all'inizio e alla fine della catena polimerica.

 $<sup>^{31}</sup>$  (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)x - sono unità costituite da 5 atomi di carbonio - 4 in catena lineare e 1 ramificato sul C2.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> Classe di composti chimici derivati dallo sterolo, composto policiclico formato da quattro anelli condensati e precursore del colesterolo.

 $<sup>^{33}</sup>$  Con n = numero intero.

I composti aromatici sono stabili poiché gli anelli benzenici presentano due **strutture di risonanza**<sup>34</sup>: queste ultime differiscono per la posizione degli elettroni  $\pi$ , che sono delocalizzati e quindi non si distribuiscono preferenzialmente su nessun atomo (tutte le posizioni sono tra loro equivalenti).

Le molecole che presentano la proprietà della risonanza sono sempre uguali a loro stesse nel tempo, ciò significa che non si interconvertono nelle varie forme di risonanza possibili ma che, al contrario, si trovano sempre sotto forma di **ibridi di risonanza**.

L'energia di risonanza è la differenza tra le energie di un ibrido di risonanza e la più stabile delle strutture ipotetiche che ad esso contribuiscono. Una misura dell'energia di risonanza del benzene si ottiene comparando i calori di idrogenazione di benzene e cicloesene - il suo corrispettivo non aromatico.

Dal momento che la risonanza conferisce stabilità, i composti aromatici risultano meno reattivi, ad esempio, degli alcheni ciclici. Gli areni danno reazioni di **sostituzione elettrofila** anziché di addizione per non perdere la stabilità data dalla risonanza.

Le reazioni di sostituzione elettrofila avvengono in due stadi:

- I. Un sostituente elettrofilo si lega ad un carbonio dell'anello impegnato con l'H, formando il carbocatione (instabile e reattivo);
- II. Si stacca uno ione H<sup>+</sup>, ottenendo così il prodotto neutro con la sostituzione.

Si possono avere composti aromatici monociclici o **policiclici**; questi ultimi prevedono l'unione - tramite condensazione - di due o più anelli benzenici per effetto di una o più coppie di atomi.

Si dicono **eterociclici** gli areni che presentano all'interno dell'anello benzenico uno o più atomi diversi dal carbonio. Alcuni esempi sono la piridina (che possiede 1 azoto N nel ciclo) e la pirimidina (che possiede 2 N nel ciclo).

### **ALOGENURI ALCHILICI**

Per alogenuri alchilici (o aloalcani) si intendono tutti quei composti alchilici nei quali almeno un **atomo di idrogeno** è stato **sostituito con un alogeno**.

Possono essere classificati come primari, secondari o terziari a seconda del grado di sostituzione del carbonio al quale si lega l'alogeno.

Il **legame** C-X tra carbonio e alogeno è **polare**: gli alogeni si caratterizzano per i loro elevati valori di elettronegatività e attraggono per questa ragione gli elettroni; X assume così una parziale carica negativa (indicata con  $\delta$ -), mentre C ha carica parziale positiva ( $\delta$ +).

A causa delle interazioni dipolo-dipolo, le molecole degli aloalcani hanno punti di ebollizione maggiori rispetto agli alcani semplici con ugual numero di atomi di carbonio.

Le interazioni molecolari si intensificano all'aumentare del raggio atomico, e quindi delle dimensioni dell'alogeno che sostituisce H, poiché più un atomo è grande e più è polarizzabile.

Gli alogenuri alchilici non sono particolarmente reattivi, ma nelle opportune condizioni possono:

 Dare reazioni di sostituzione in presenza di un nucleofilo → gli aloalcani si considerano elettrofili, in quanto capaci di accettare elettroni da un nucleofilo; quando il nucleofilo dona la sua coppia di elettroni non condivisa si forma un legame covalente;

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> Fenomeno per cui un'unica formula di struttura è insufficiente a rappresentare una molecola, che agli effetti pratici si presenta in una forma intermedia tra tutte le possibili strutture.

- Subire eliminazioni;
- Subire reazioni di ossidazione.

A seconda del numero di molecole coinvolte nello stadio che determina la velocità di reazione, si distinguono due meccanismi di sostituzione nucleofila:

- SN2 (meccanismo bimolecolare) □ la velocità di reazione dipende sia dal nucleofilo che dall'alogenoalcano che funge da substrato. Il processo avviene in un solo step, con la rottura del legame C-X e l'attacco del nucleofilo che avvengono nello stesso istante. Per questa ragione, il nucleofilo è costretto ad attaccare il substrato dalla parte opposta rispetto a quella da cui il gruppo uscente si stacca dalla molecola; di conseguenza, si forma un unico stereoisomero. Siccome un nucleofilo attacca più agevolmente carboni quasi del tutto esenti da ingombro sterico, meno è alto il grado di sostituzione del carbonio a cui è legato l'alogeno più probabile è che la reazione avvenga con un meccanismo SN2.
- SN1 (meccanismo monomolecolare a due step)□ nello stadio lento (che determina la velocità di reazione) prende parte unicamente l'aloalcano, che si trasforma in carbocatione; lo stadio più veloce consiste invece nell'attacco del nucleofilo al carbocatione. Il nucleofilo può legarsi al carbocatione formatosi nel primo stadio da entrambe le facce della molecola con la stessa probabilità. Ciò significa che si formeranno entrambi i possibili stereoisomeri in quantità equivalenti: infatti, il prodotto di una SN1 è una miscela racemica. I substrati favoriti dalle SN1 sono gli alogenuri alchilici secondari o terziari perché, una volta avvenuta la scissione eterolitica dell'atomo di alogeno, si avrà un carbocatione più stabile rispetto a quello che si originerebbe da un alogenuro primario.

In entrambi i casi, le reazioni di sostituzione nucleofila portano alla formazione di un **legame C-Nu** $^{35}$ , dove il nucleofilo (Nu) sostituisce l'alogeno (X).

Essendo altamente elettronegativi, gli alogeni si rivelano gruppi uscenti relativamente buoni tanto nelle sostituzioni quanto nelle eliminazioni, poiché possono accogliere la carica negativa derivante dalla rottura (eterolitica) del legame con l'aloalcano - che diventerà poi un carbocatione.

Più un alogeno risulta polarizzabile, maggiore è la sua attitudine a comportarsi da gruppo uscente.

Come le reazioni di sostituzione, anche le **eliminazioni** possono avvenire secondo un **meccanismo monomolecolare** (E1) o **bimolecolare** (E2). Anche in questo caso, a prescindere dalla modalità con cui la reazione decorre, il risultato sarà sempre il medesimo: la formazione di un alchene.

Affinché si verifichino reazioni di eliminazione, sono necessari due presupposti:

- La presenza di una base forte;
- Il carbonio adiacente a quello recante il sostituente alogeno deve essere legato ad almeno un H.

I composti polialogenati possono subire **reazioni di ossidazione** se esposti all'ossigeno ad alte temperature.

### **ALCOLI, ETERI E FENOLI**

L'ossigeno ha 6 elettroni sul gus

L'ossigeno ha 6 elettroni sul guscio esterno e può formare col carbonio uno o due legami, a seconda del grado di ibridazione del carbonio stesso.

Essendo altamente elettronegativo - e, soprattutto, più elettronegativo rispetto al carbonio - l'ossigeno tende ad attrarre a sé gli elettroni e ad assumere parziale carica  $\delta^-$  (il carbonio ha conseguentemente una carica  $\delta^+$ ).

Grazie alla presenza di ossigeno, alcuni **composti ossigenati del carbonio** possono formare tra loro legami idrogeno, per esempio:

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> Nu<sup>-</sup> è il simbolo per indicare un nucleofilo, mentre E<sup>+</sup> sta a indicare gli elettrofili.

- Tra due alcoli si formano legami H ed è indifferente quale tra i due si comporti da accettore o da donatore;
- Tra alcol ed etere si possono formare dei legami H nei quali l'alcol è necessariamente il donatore, (essendo l'unico a possedere idrogeno);
- Tra due eteri non si forma alcun legame H, in quanto negli eteri non è presente idrogeno.

Gli eteri sono composti caratterizzati dalla presenza di un -O- che lega due gruppi alchilici o aromatici: la loro formula generale è R-O-R' e l'angolo di legame tra carbonio e ossigeno è di 110° - C è quindi ibridato  $sp^3$ .

Essendo relativamente poco reattivi, gli eteri vengono spesso utilizzati come solventi nei processi di solvatazione di cationi (meglio se piccoli)<sup>36</sup>.

La reazione più comune propria degli eteri è la scissione acido-catalizzata, che porta alla formazione di un alogenuro alchilico e di un alcol:  $R-O-R'+H-X \rightarrow R-X+R'-OH$ 

Gli epossidi sono eteri ciclici, composti costituiti da un anello a tre termini in cui uno dei vertici è costituito da ossigeno. Contrariamente agli eteri, essi sono altamente reattivi a causa della tensione dell'anello. L'angolo di legame è infatti di circa 60°, mentre negli eteri gli orbitali dei due atomi di carbonio ibridati sp<sup>3</sup> si dispongono secondo il canonico angolo di 109.5°.

La formazione di un epossido a partire da un alchene e un perossiacido viene detta epossidazione, e svolge un ruolo importante nella biogenesi del colesterolo.

Un alcol è un composto descrivibile con la formula R-OH; se R è un anello aromatico si parla di fenoli. I composti che contengono più di un gruppo -OH vengono detti polialcoli, fanno parte di questa classe di composti:

- Glicerolo
- Acidi grassi
- Trigliceridi
- Zuccheri

È possibile classificare un alcol come primario, secondario o terziario a seconda del grado di sostituzione del carbonio al quale si lega il gruppo ossidrile -OH.

Gli alcoli sono delle **sostanze anfotere**<sup>37</sup>: essendo capaci di comportamento sia acido che basico, possono fungere da acidi o basi deboli a seconda delle circostanze.

Come acidi, il protone del gruppo -OH si stacca con una  $K_a = 3.2 \times 10^{-16}$ ; il valore molto basso sta a indicare che gli alcoli reagiscono raramente con delle basi poiché non sono abbastanza forti.

Tuttavia, essi possono reagire con metalli alcalini, portando alla formazione di alcossidi.

Alcoli e fenoli possiedono alti punti di ebollizione (maggiori rispetto a quelli degli eteri) dovuti alla loro capacità di formare legami a idrogeno.

## Le **reazioni tipiche degli alcoli** sono:

1. Disidratazione: un alcol reagisce con acidi forti attraverso un meccanismo E1, portando alla formazione di alcheni e acqua;

2. **Ossidazione** – in generale, le ossidazioni tendono a procedere finché il numero di atomi di ossigeno legati al carbonio è massimo.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> Gli alcol possono invece solvatare sia cationi che anioni.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup> I fenoli sono più acidi degli alcoli poiché lo ione fenolato C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> che si ottiene da un fenolo per perdita di un H<sup>+</sup> è stabilizzato per risonanza.

- a. Alcoli primari- aldeidi- acidi carbossilici
- b. Alcoli secondari-chetoni
- c. Alcoli terziari –nessuna ossidazione
- 3. **Formazione di sali** alcoli e fenoli possono reagire con metalli alcalini che, sostituendosi all'idrogeno del gruppo ossidrile, portano rispettivamente alla formazione di alcolati (o alcossidi) e fenolati.
- 4. **Sintesi degli eteri** di Williamson: **reazione di sostituzione nucleofila SN2** tra un alcossido e un alogenuro alchilico. Per favorire la reazione SN2 anziché E2 (reazioni competitive) si dovrebbe far reagire un aloalcano R-X in cui R è un gruppo metilico o primario, dato che con gruppi più stericamente ingombranti la molecola va preferenzialmente incontro a eliminazione.
- 5. **SN1** e **SN2**<sup>38</sup> a causa della polarizzazione del legame C-O (dovuta alla maggiore elettronegatività dell'ossigeno) gli alcoli possono dare reazioni di sostituzione nucleofila soprattutto in presenza di acidi (es. HBr), che rendono -OH un miglior gruppo uscente.

Inoltre, la reazione di sostituzione nucleofila tra il C di un **alcol/etere** apppartenente ad un monosaccaride e il **gruppo alcolico** di un secondo monosaccaride porta alla formazione dei **disaccaridi**, come per esempio il saccarosio (glucosio + fruttosio) oppure il lattosio (glucosio + galattosio).

La reazione tra alcoli e aldeidi/chetoni porta invece alla formazione di un particolare tipo di etere: l'acetale.

### La principale reazione dei fenoli è l'ossidazione a chinoni.

I chinoni si possono trovare ad esempio nel CoQ, coinvolto nella catena di trasporto degli elettroni a livello delle creste della membrana mitocondriale interna. I chinoni sono composti altamente reattivi e i loro doppi legami sono dotati di proprietà elettrofile, che gli permettono di formare legami covalenti con gruppi chimici tra i quali tioli e ammine.

Sono spesso dotati di potere battericida, antinfiammatorio e antiossidante.

I **tioli** si caratterizzano per la presenza del **gruppo sulfidrilico -SH**; la disposizione degli elettroni sullo ione tiolato è migliore rispetto a quella dello ione alcolato, pertanto i tioli risultano più acidi rispetto agli alcoli. L'amminoacido cisteina possiede un gruppo sulfidrico, grazie al quale è in grado di formare ponti disolfuro per ossidazione.

# **ALDEIDI E CHETONI**

Aldeidi e chetoni sono composti contenenti un **gruppo carbonilico C=O**, che è legato a due atomi di carbonio nel caso dei chetoni e ad almeno un atomo di idrogeno nel caso delle aldeidi.

Il carbonio carbonilico è **ibridato sp**<sup>2</sup> in entrambi i casi e nel legame C=O:

- Una coppia di elettroni forma il legame per sovrapposizione laterale degli orbitali p non ibridizzati;
- Una coppia di elettroni forma il legame per sovrapposizione coassiale di due orbitali ibridi sp<sup>2</sup>;
- Due coppie di elettroni giacciono nei rimanenti orbitali ibridi sp² dell'ossigeno.

A causa della differenza di elettronegatività tra carbonio e ossigeno, il legame C=O è polare. E' questa polarità a far sì che, allo stato liquido, aldeidi e chetoni mostrino interazioni dipolo-dipolo: per questo motivo, le loro rispettive temperature di ebollizione<sup>39</sup> sono maggiori rispetto a quelle di composti con peso molecolare paragonabili.

-

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> In questo caso si forma un carbocatione a partire dall'alcol, che si fa attaccare da un nucleofilo e porta alla sostituzione del gruppo -OH.

 $<sup>^{39}</sup>$  T<sub>Ebollizione</sub> chetoni > T<sub>eb</sub> aldeidi

Nelle reazioni che coinvolgono i gruppi carbonilici, il carbonio si comporta da elettrofilo (avendo parziale carica positiva) e l'ossigeno da nucleofilo (ha parziale carica negativa).

La  $\delta^+$  sul carbonio carbonilico lo rende suscettibile ad attacchi nucleofili:

- Se il **nucleofilo** è una **base forte**, come prodotto di **addizione nucleofila** si ottiene un alcol. Il carbonio carbonilico inizialmente ibridizzato sp<sup>2</sup> si trova ad essere nel prodotto finale ibrido sp<sup>3</sup>
- Se il nucleofilo è una **base debole** si avrà invece una **reazione di sostituzione**, durante la quale si forma un intermedio tetraedrico (sp³); una volta avvenuta la sostituzione, il carbonio carbonilico torna ibridizzato sp².

Glucosio e fruttosio sono rispettivamente **polidrossialdeidi** i e **polidrossichetoni**, che possono ciclizzarsi attraverso una reazione tra un gruppo alcolico e uno chetonico o aldeidico; tale reazione porta alla formazione di un emiacetale poiché l'ossigeno del gruppo -OH si addiziona al carbonio carbonilico dell'aldeide/chetone, mentre l'idrogeno si addiziona all'ossigeno carbonilico.

In generale, gli **emiacetali** si considerano composti instabili. Tuttavia, nel caso in cui i gruppi ossidrilico e carbonilico facciano parte della stessa molecola, il composto è stabile, tantoché la molecola esiste quasi esclusivamente nella sua forma ciclica.

La rotazione del legame tra il carbonio carbonilico e il resto della catena porta alla formazione di due emiacetali isomeri: D e L.

Il **D-glucosio** è un emiacetale avente due forme cicliche, che si distinguono sulla base della posizione del gruppo -OH rispetto al piano della molecola:

- **α-D-glucosio** gruppo -OH sta sotto al piano della molecola;
- β-D-glucosio gruppo -OH sta sopra il piano della molecola

Se dopo l'aggiunta di un solo equivalente di alcol a un chetone o a un'aldeide si ottiene un emiacetale, all'aggiunta di un secondo equivalente di alcol si ottengono, attraverso una reazione favorita da un ambiente acido, un acetale e una molecola d'acqua.

### **ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI**

Gli acidi carbossilici sono composti organici che contengono un **gruppo carbossile -COOH** (gruppo funzionale in cui -OH è legato a un carbonio carbonilico).

Per **gruppo acilico** si intende invece un derivato degli acidi carbossilici, costituito da un sostituente alchilico/arilico legato a un carbonile.

Pur essendo **polari**, la solubilità degli acidi carbossilici in acqua diminuisce all'aumentare del peso molecolare; infatti, più la catena idrocarburica (cioè la parte apolare del carbossile) cresce, meglio viene mascherata la tendenza alla solubilizzazione data dal gruppo carbossilico.

Gli acidi carbossilici hanno punti di ebollizione relativamente elevati grazie alla loro capacità di formare legami a idrogeno, che permette a queste molecole di associarsi in una rete se poste in soluzione. A parità di peso molecolare, i punti di ebollizione degli acidi carbossilici sono, dunque, maggiori sia rispetto a quelli degli idrocarburi che a quelli degli alcoli.

L'-OH di un acido carbossilico è differente da quello di un alcol: gli alcoli hanno minore carattere acido poiché l'atomo di idrogeno di un gruppo carbossilico può essere rimosso molto più facilmente di quello in un -OH alcolico. Ciò si deve alla stabilità dell'anione carbossilato, nel quale l'attrazione da parte del carbonile

degli elettroni provenienti dall'ossigeno ossidrilico fa aumentare il carattere positivo dell'atomo di idrogeno, stabilizzando l'anione.

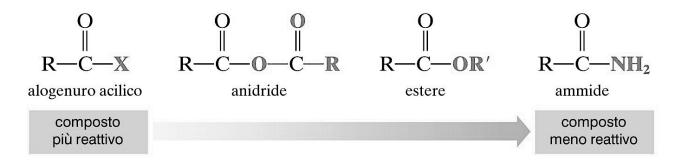
Nell'anione carbossilato la carica positiva è delocalizzata tra C e O, la molecola possiede due forme di risonanza che rende il gruppo carbonilico, nel contesto del carbossile, meno reattivo rispetto a quando si trova inserito in aldeidi e chetoni: in reazioni di addizione nucleofila, la differenza di energia tra il composto di partenza e l'intermedio tetraedrico è maggiore nel carbossile a causa della stabilità ottenuta per risonanza.

Una delle principali proprietà degli acidi carbossilici è, appunto, l'acidità ovvero la tendenza a protonare l'acqua e ad assumere così un comportamento elettrofilo.

Tutti gli acidi carbossilici sono deboli rispetto agli acidi inorganici, ma sono comunque i più forti acidi organici.

L'acidità di un acido carbossilico può essere aumentata se al carbossile sono legati gruppi elettron-attrattori, che sottraggono elettroni al carbossile con l'effetto di stabilizzare ulteriormente l'anione carbossilato: questo fenomeno si definisce **effetto induttivo**. Quest'ultimo diminuisce all'aumentare del numero di legami interposti tra il sostituente elettron-attrattore e il gruppo carbossilico. Nel caso degli acidi dicarbossilici, i due carbossili determinano due equilibri di dissociazione e l'effetto induttivo di un carbossile promuove la dissociazione dell'altro.

È possibile ottenere per **sostituzione nucleofila** degli acidi carbossilici tutti i loro derivati (*vedi fig.sotto*).



Gli acidi carbossilici possono dare principalmente reazioni di:

- Esterificazione di Fischer  $\square$  acido carbossilico + alcol = estere +  $H_2O$
- **Riduzione**  $\square$  acido carbossilico +  $H_3O^+$  = alcol primario
- **Conversione ad anidridi** □ 2 acidi carbossilici + △H = anidride +  $H_2O$
- α alogenazione<sup>40</sup> (reazione di Hell-Volhard-Zelinsky) → acido carbossilico + alogeno = alogenuro acilico
- Sintesi di ammidi□ acido carbossilico + NH√ammine mono-/di-sostituite = ammide

Dalle anidridi si possono ricavare:

- Due acidi carbossilici per idrolisi
- Esteri per reazione con un alcol
- Ammidi per reazione con NH<sub>3</sub>

-

 $<sup>^{40}</sup>$  L'alogeno si lega al carbonio  $\alpha$  dell'acido carbossilico.

Per quanto riguarda gli **esteri**, la loro più significativa reazione è l'idrolisi. A seconda dell'ambiente in cui questa reazione avviene, che può essere acido o alcalino, a partire da un medesimo estere si otterranno dei prodotti differenti:

- L'idrolisi basica detta anche saponificazione poiché con questo processo si preparano saponi a
  partire dai grassi porta alla formazione di un alcol e di un anione carbossilato, dal quale si formerà
  un sapone.
- Nell'**idrolisi acida**, in aggiunta all'alcol è prodotto anche un acido carbossilico, derivante dall'unione tra l'anione carbossilato e un protone.

Tipica degli esteri è anche la reazione di **ammolisi**, che porta alla formazione di un'ammide a partire dall'ammoniaca e un estere.

Le **ammidi** contengono un gruppo amminico e uno carbonilico, e possono essere classificate come primarie, secondarie o terziarie a seconda del grado di sostituzione dell'azoto amminico. Tra le più importanti ammidi si riconoscono **l'urea**, sostanza derivante dal catabolismo degli amminoacidi mediante la quale i mammiferi eliminano l'ammoniaca, e la **niacina** (detta anche nicotinammide, vitamina PP o B3), componente del cofattore NAD.

Le **principali reazioni** delle ammidi sono:

- Formazione di ammine per **riduzione**
- Formazione di acidi carbossilici per aggiunta di acqua (idratazione)

## **AMMINE**

Le ammine sono dei composti basici, nonché le più forti basi presenti nei sistemi biologici; sono caratterizzate dalla presenza del **gruppo funzionale** -**NH**<sub>2</sub>, derivato dall'ammoniaca (NH<sub>3</sub>) per sostituzione di un atomo di idrogeno con uno di carbonio.

Le ammine sono composti polari (dunque solubili in acqua) in cui l'azoto è ibridato sp<sup>3</sup>: la geometria elettronica è tetraedrica e gli elettroni spaiati sull'azoto ne costituiscono il vertice.

Le ammine possono essere dette primarie, secondarie o terziarie a seconda di quanti atomi di idrogeno del gruppo amminico sono sostituiti da gruppi -R.

Da loro derivano anche i **sali d'ammonio**, che rispondono alla formula  $\mathbf{R_4N^+}$  e nei quali l'azoto, legandosi a quattro sostituenti, assume carica positiva.

Un'altra proprietà delle ammine è la capacità di formare legami a idrogeno: ciò rende i loro punti di ebollizione più alti degli idrocarburi ma pur sempre minori di quelli degli alcoli e (soprattutto) degli acidi carbossilici poiché, essendo N meno elettronegativo di O, il legame a idrogeno nelle ammine sarà più debole. Solo le ammine secondarie e primarie possono formare ponti a idrogeno, in quanto le ammine terziarie non possiedono atomi di idrogeno legati all'azoto che possano formare legami intermolecolari.

Quando l'azoto del gruppo amminico lega una catena alifatica di un alcano o cicloalcano, **l'ammina** si definisce **alifatica**; per **ammina aromatica** (detta anche **anilina** - dal nome del termine più semplice anilina/fenilammina) si intende invece un composto in cui il gruppo -R ha carattere aromatico.

Nelle ammine **eterocicliche**, infine, l'atomo di azoto è inserito in un anello come quello del pirrolo e della piridina.



pirrolo

N N

pirrolidina

 $\left\langle\!\!\!\left[\begin{array}{c}N\\N\\H\end{array}\!\!\!\right]$ 

imidazolo

I composti eterociclici pentatomici, come il pirrolo, possiedono svariate forme di risonanza e un considerevole carattere aromatico, dato dalla delocalizzazione dei quattro elettroni p del carbonio e del doppietto elettronico donato dall'azoto.

La caratteristica fondamentale delle ammine è la basicità, dovuta alla presenza di un doppietto elettronico disponibile su N. La basicità di un'ammina dipende dalla natura dei suoi gruppi -R ma in generale è possibile sostenere che le ammine secondarie siano le più basiche, seguite dalle primarie e terziarie. Le ammine aromatiche hanno invece debole carattere nucleofilo a causa della risonanza della coppia non condivisa di elettroni dell'azoto e del sistema π dell'anello benzenico.

Gruppi elettron-attrattori come gli alogeni, i gruppi nitro e carbonilici, se legati all'anello aromatico riducono ulteriormente la basicità dell'ammina poiché rendono la coppia di elettroni su N ancor meno disponibile.

È propria delle ammine la **reazione con l'acido nitroso/catione nitrosile**; a seconda del tipo di ammina si otterranno prodotti differenti:

- Le ammine primarie portano alla formazione di un alcol e allo sviluppo di azoto gassoso;
- Le ammine secondarie formano nitrosammine, di colore giallo.

Le ammine terziarie non danno questo tipo di reazione

### DERIVATI DELL'ACIDO CARBONICO

I **carbammati** sono composti in cui è presente un gruppo amminico legato a un gruppo estereo, ovvero il **gruppo funzionale -NHCOO**<sup>-</sup>. Il gruppo carbammato si forma nei mitocondri e negli epatociti che svolgono la sintesi dell'urea negli animali ureotelici, al fine di smaltire l'ammoniaca derivante dal metabolismo degli amminoacidi; il carbammato è poi fosforilato a carbamilfosfato, attraverso il quale può continuare il ciclo dell'urea.

**L'urea** è una diammide dell'acido carbonico, si presenta sotto forma di cristalli e, ad alte temperature, prima di bollire si decompone in CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. L'urea ha la facoltà di denaturare le proteine, indebolendone legami e interazioni intermolecolari ergo danneggiando le strutture secondaria e terziaria.

Dall'urea derivano gli **ureidi**, composti che si ottengono per sostituzione degli atomi di idrogeno dei gruppi -NH<sub>2</sub> dell'urea con gruppi acidi, e i **barbiturati**, prodotti di condensazione dell'urea con l'acido malonico.

Figura 1: carbammato.

Figura 2: sintesi dei barbiturati.

#### **TAUTOMERIA**

La tautomeria è un particolare tipo di isomeria tra i composti organici, per la quale vengono a crearsi due forme isomere in equilibrio tra di loro che differiscono per la posizione relativa dei loro atomi e derivano dalla rottura/formazione di legami σ. La tautomeria differisce dalla risonanza poiché è una vera e propria reazione, in cui parte della molecola si stacca per poi riagganciarsi in un sito diverso di quella stessa molecola; la risonanza è invece solo una schematizzazione del fenomeno di condivisione delle nubi elettroniche all'interno di una stessa molecola.

Tra le più comuni forme di tautomeria si annovera quella protonica, in cui si stabilisce un equilibrio tra due o più forme tautomeriche, tra loro differenti per la posizione di un solo protone. Il caso più emblematico di questo tipo di tautomeria è la **tautomeria cheto-enolica**.

In generale la **forma** più stabile è quella carbonilica ma, nei casi in cui esiste una certa stabilizzazione data dai legami idrogeno oppure si legano all'enolo gruppi in grado di delocalizzare gli elettroni, la **forma enolica** sarà presente in quantità più rilevanti.

Nella **tautomeria prototropica**, il trasferimento di un protone è associato alla conversione di un legame singolo in uno doppio; nella tautomeria **aniotropica** viene invece scambiato un gruppo ossidrilico.

La conversione di un chetone in un enolo segue due fasi:

- I. Il protone si lega all'ossigeno carbonilico e si forma l'acido coniugato del composto carbonilico;
- II. Una molecola di  $H_2O$  agisce da base, rimuovendo un protone dal carbonio  $\alpha$  all'aldeide, formando l'enolo.

Aldeidi e chetoni, andando incontro a tautomeria cheto-enolica, possono esistere anche nei corrispondenti anioni enolati che, in presenza di basi, vengono stabilizzati e possono prendere parte a reazioni come **l'addizione aldolica**. Questa reazione prevede che un enolato di un composto carbonilico si addizioni a un carbonile di un'aldeide o chetone. Si definisce **condensazione** aldolica l'addizione tra due molecole di aldeide/chetone - che possono essere tra loro uguali o diversi (aldolica mista o incrociata<sup>41</sup>) - e che possiedono in Cα carbonilico un atomo di idrogeno; il prodotto, detto **aldolo**, contiene i gruppi funzionali di aldeidi e alcoli.

La condensazione aldolica può avvenire in presenza di basi forti, che fungono da catalizzatori:

I. Formazione dell'enolato

$$H - \overset{\circ}{\text{O}} \overset{\circ}{:} + \overset{\circ}{\text{H}} - \overset{\circ}{\text{CH}}_2 - \overset{\circ}{\text{C}} - H \Longrightarrow H - \overset{\circ}{\text{O}} - H + \begin{bmatrix} \overset{\circ}{\text{O}} \overset{\circ}{:} & & & \overset{\circ}{\text{O}} \overset{\circ}{:} \\ & \overset{\circ}{:} & \overset{\circ}{\text{CH}}_2 & \overset{\circ}{\text{C}} - H \longleftrightarrow \text{CH}_2 = \overset{\circ}{\text{C}} - H \end{bmatrix}$$

II. Addizione dell'enolato al carbonile

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> In questi casi, uno dei due reattivi non deve avere H in  $C\alpha$ .

III. Protonazione dell'alcolossido e formazione dell'aldolo

La **reazione di Cannizaro** è tipica delle aldeidi prive di idrogeni in  $\alpha$  che, in ambiente basico, danno origine a reazioni di disproporzione o dismutazione - ovvero reazioni in cui una stessa molecola si ossida e si riduce al contempo - con formazione di un anione carbossilato, forma deprotonata di un acido carbossilico prodotta per ossidazione, e un alcol, prodotto per riduzione.

Gli **aldoli** possono, inoltre, essere **disidratati** per riscaldamento: viene eliminato sotto forma di acqua il gruppo -OH ed è prodotta un'aldeide insatura. Questa reazione prende il nome di **condensazione crotonica** e si verifica anche nella formazione di legami tra le fibre di collagene (condensazione aldolica tra residui di allolisina) o nel passaggio da gliceraldeide a fruttosio.