



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Classi di Reazioni Chimiche (cap. 3)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



✓ Il Ruolo dell'Acqua come Solvente

- **Reazioni di Precipitazione** (soluzione → solido)
- **Reazioni Acido-Base (A/B)** (scambio H^+ o coppie e^-)
- **Reazioni di Ossido-Riduzione (REDOX)** (scambio e^-)
- **Reazioni di Scambio di Legante** (scambio basi – leganti – analoghe a reazioni A/B)



- **Conducibilità Elettrica** - Il passaggio di una corrente elettrica in una soluzione è una misura della solubilità di composti ionici o della presenza di ioni in soluzione.
- **Elettrolita** - Una sostanza che conduce corrente quando sciolta in acqua. Un composto ionico solubile che si dissocia totalmente e può condurre corrente, è detto un **elettrolita forte**.



Quando NaCl si scioglie in acqua gli ioni vengono circondati da molecole d'acqua, o **solvatati**. Questi ioni sono nella fase “**acquosa**” e si muovono liberamente nella soluzione. Queste soluzioni conducono l'elettricità trasportando la carica degli ioni nel mezzo (*conduttori di seconda specie*).



A L'acqua distillata non conduce la corrente

B Ioni positivi e negativi fissi in un solido non conducono la corrente

C In soluzione, gli ioni positivi e negativi si muovono e conducono la corrente

All'elettrodo (+) All'elettrodo (-)

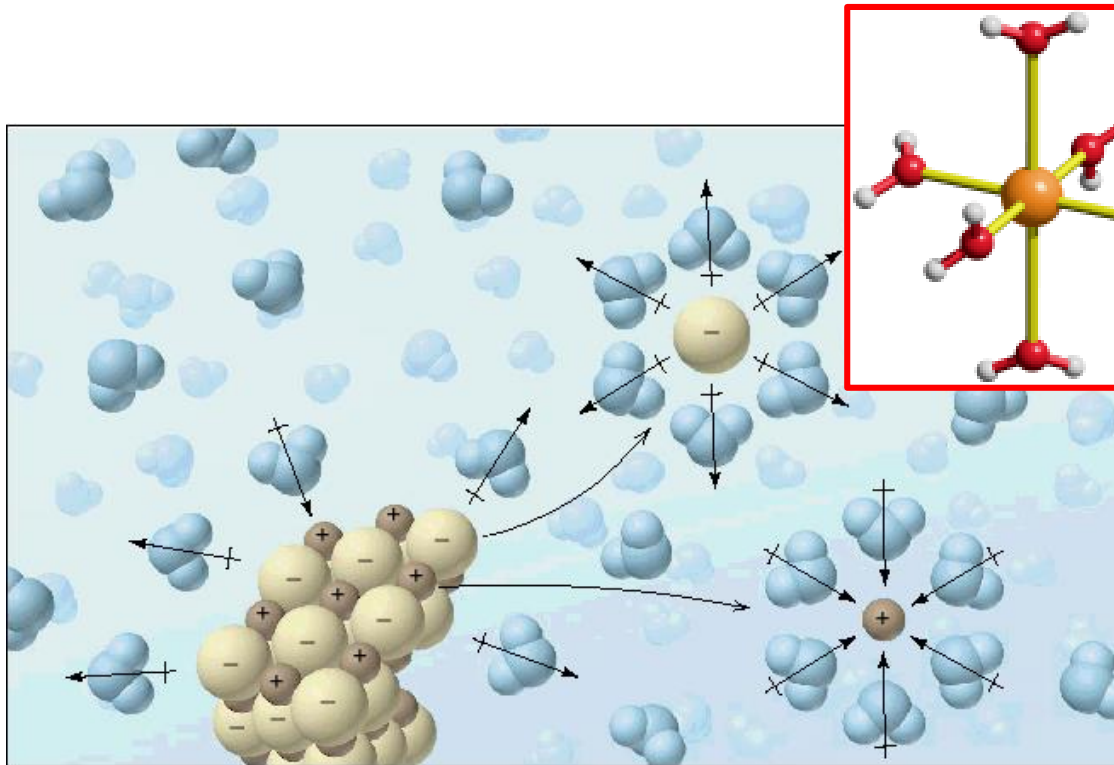


Conduttori Ionici e Elettronici (Dati Caratteristici)

Tipo di conduttore	Portatori di cariche	Concentrazione ($n \cdot \text{cm}^{-3}$)	Mobilità ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)	$E_{\text{att.}}$ ($\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$)
Sol. elettrolitica	Ioni	$10^{17} - 10^{23}$	10^{-3}	2.5
Sali fusi	Ioni	10^{23}	$10^{-4} - 10^{-3}$	3 - 5
Solido ionico	Vacanze (NaCl)	4×10^{17} (800°C)	10^{-3}	20 (+), 26 (-)
	“	5×10^5 (25°C)	--	
	Ioni interstiziali (+)	10^{23}	$10^{-2} - 10^{-1}$	1.2
	Ioni interstiziali (-)	$10^{18} - 10^{20}$	$10^{-5} - 10^{-3}$	20-25
Semiconduttori	Buche	$10^{12} - 10^{18}$	$10^3 - 10^4$	0.2
	Elettroni	$10^{12} - 10^{18}$	$10^3 - 10^4$	0.2
Metalli	Elettroni	10^{22}	10^4	0



La Dissoluzione di Composti Ionici



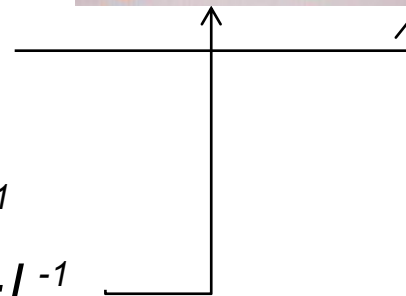
Quando un composto ionico si scioglie in acqua, le molecole di H_2O separano, circondano, e disperdono gli ioni nel liquido.

I dipoli dell' H_2O si orientano con l'estremo negativo verso gli ioni positivi e con l'estremo positivo verso gli ioni negativi, solvatandoli.

La Solubilità di Composti Ionici in Acqua

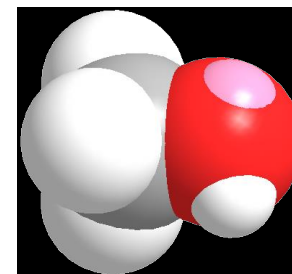
La solubilità di composti ionici in acqua dipende dall'entità relativa delle forze elettrostatiche tra ioni nel composto ionico e le forze attrattive tra gli ioni e le molecole d'acqua nel solvente. *La solubilità di composti ionici in acqua è molto variabile!* La solubilità dei cosiddetti composti **insolubili** possono essere molti ordini di grandezza inferiori a quelli detti **solubili** in acqua, per esempio:

Solubilità di NaCl in acqua a 20 °C	= 365	$g \cdot L^{-1}$
Solubilità di MgCl ₂ in acqua a 20 °C	= 542.5	$g \cdot L^{-1}$
Solubilità di AlCl ₃ in acqua a 20 °C	= 699	$g \cdot L^{-1}$
Solubilità di PbCl ₂ in acqua a 20 °C	= 9.9	$g \cdot L^{-1}$
Solubilità di AgCl in acqua a 20 °C	= 0.009	$g \cdot L^{-1}$
Solubilità di CuCl in acqua a 20 °C	= 0.0062	$g \cdot L^{-1}$
Solubilità di PbS in acqua a 20 °C	= 0.000003	$g \cdot L^{-1}$





I **composti covalenti** che sono molto solubili in acqua sono quelli contenenti gruppi -OH (detti **polari**) e possono avere forti interazioni polari (elettrostatiche) con l'acqua. Esempi sono composti quali il glucosio, il saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$), l'alcool etilico (C_2H_5-OH) e il glicol etilenico ($C_2H_6O_2$) (quest'ultimo usato come anticongelante).



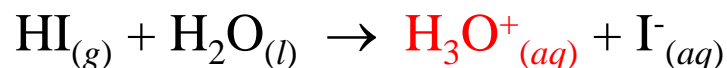
Altri composti covalenti che non contengono un centro polare, o il gruppo -OH, si considerano **non polari**, ed hanno ridotte o nessuna interazione con le molecole d'acqua. Esempi sono gli idrocarburi della benzina e del gasolio. E' perciò ovvio che nelle fuoruscite di petrolio, avendo minore densità, questo liquido formerà un velo insolubile sopra l'acqua! Ottano = C_8H_{18} e / o Benzene = C_6H_6

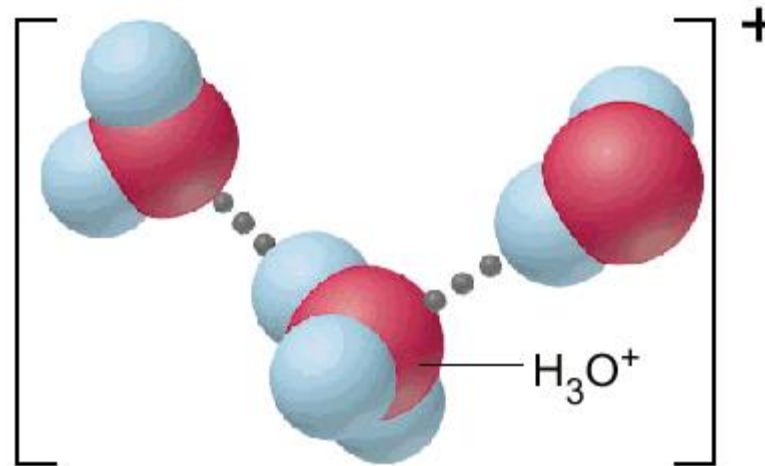


Quando l'acido iodidrico gassoso ($\text{HI}_{(g)}$) si scioglie in acqua, l'attrazione degli atomi di ossigeno delle molecole d'acqua per l'atomo di idrogeno in HI è superiore all'attrazione dello ione ioduro per l'atomo di idrogeno, ed è ceduto alla molecola d'acqua per formare lo **ione idronio** e uno ione ioduro solvatati in soluzione.

Si può scrivere lo ione idrogeno in soluzione sia come $\text{H}^+_{(aq)}$ o come $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$. La presenza di un atomo di H legato in un composto che viene perso facilmente in soluzione caratterizza un **acido** e la soluzione risultante è detta una **soluzione acida**.

L'acqua H_2O può anche essere scritta sopra la freccia, indicando che il solvente è l'acqua in cui l'HI viene disciolto.





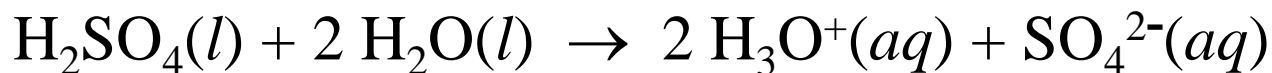
La carica dello ione H^+ è fortemente concentrata a causa delle sue piccole dimensioni. In soluzione acquosa, esso forma un legame covalente con la molecola di acqua e esiste come ione H_3O^+ saldamente associato ad altre molecole di H_2O . Sopra, è schematizzato lo ione H_7O_3^+ .



Problema: In soluzione acquosa, ogni molecola di acido solforico perde due protoni per dare due ioni idronio, ed uno ione solfato. Qual è la molarità degli ioni solfato e idronio in una soluzione preparata sciogliendo 155 g di acido solforico concentrato puro in sufficiente acqua da produrre 2.30 L di soluzione acida?

Piano: Per determinare il numero di moli di H₂SO₄ dividere le moli per il volume per ottenere la molarità dell'acido e dello ione solfato. La concentrazione dello ione H₃O⁺ sarà doppia della molarità dell'acido.

Soluzione: Due moli di H⁺ sono rilasciati per mole di acido:

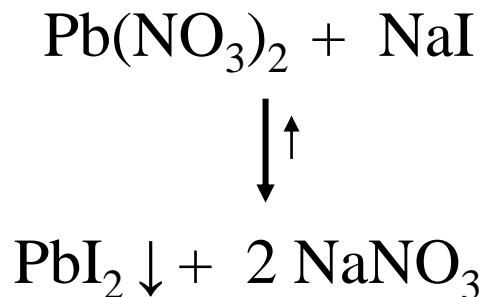


$$\text{moli di H}_2\text{SO}_4 = 155 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98.09 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 1.58 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Molarità di SO}_4^{2-} = \frac{1.58 \text{ mol SO}_4^{2-}}{2.30 \text{ L soluzione}} = 0.687 \text{ M in SO}_4^{2-} \quad [\text{H}^+] = ?$$



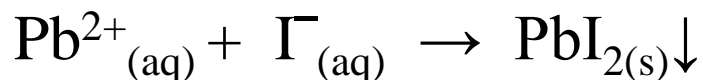
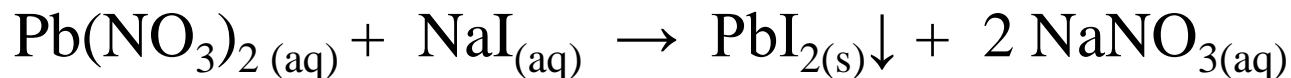
La Reazione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e NaI



Mescolando soluzioni acquose di nitrato di piombo e ioduro di sodio si forma un precipitato giallo di ioduro di piombo.

(Il simbolo \downarrow indica un precipitato)

La reazione (**metatesi**) correttamente dovrebbe essere indicata così:





Composti Ionici Solubili

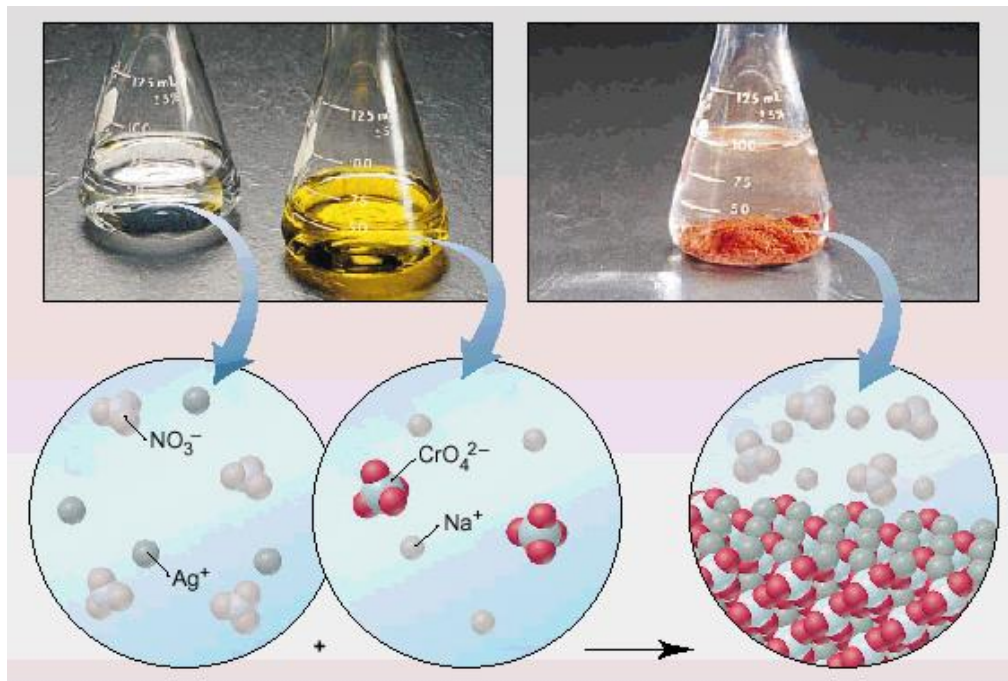
1. Tutti i composti comuni degli ioni del Gruppo 1A(1) (Na^+ , K^+ , ecc.) e di ammonio (NH_4^+) sono solubili.
2. Tutti i nitrati comuni (NO_3^-), acetati (CH_3COO^-), e molti perclorati (ClO_4^-) sono solubili.
3. Tutti i cloruri comuni (Cl^-), i bromuri (Br^-), e gli ioduri (I^-) sono solubili, *eccetto quelli di* Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ , e Hg_2^{2+} .
4. Tutti i solfati comuni (SO_4^{2-}) sono solubili, *eccetto quelli di* Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , e Pb^{2+} .

Composti Ionici Insolubili

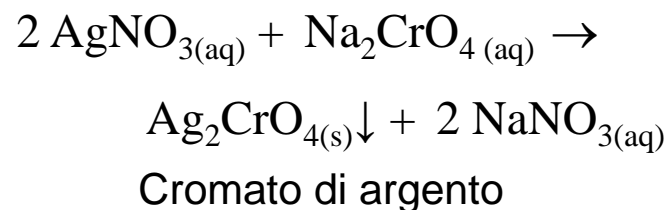
1. Tutti gli idrossidi metallici comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A (1) e quelli più grandi del Gruppo 2A (2) (partendo da Ca^{2+}).
2. Tutti i carbonati (CO_3^{2-}) e i fosfati (PO_4^{3-}) comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A (1) e NH_4^+ .
3. Tutti i solfuri comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A(1), del Gruppo 2A (2), e di NH_4^+ .



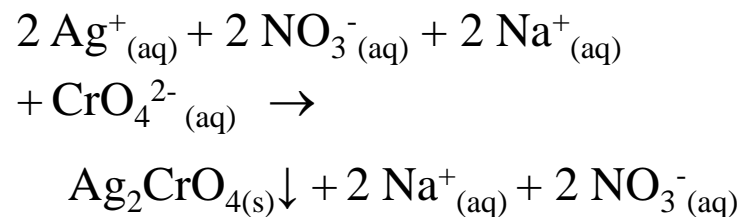
Reazione di Precipitazione del Sale Ag_2CrO_4 e Relative Equazioni



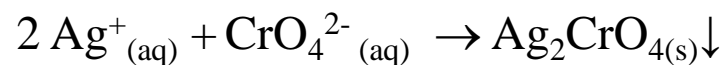
Equazione "formula"



Equazione ionica totale



Equazione ionica netta



Reale reazione di associazione di ioni che avviene effettivamente



Reazioni Acido - Base

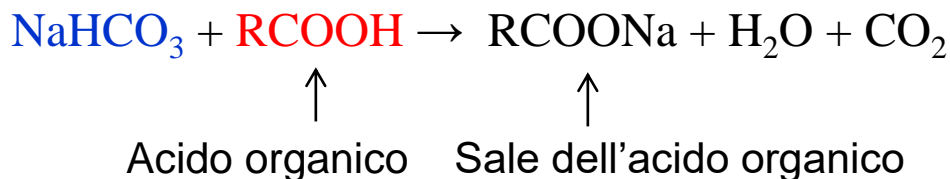
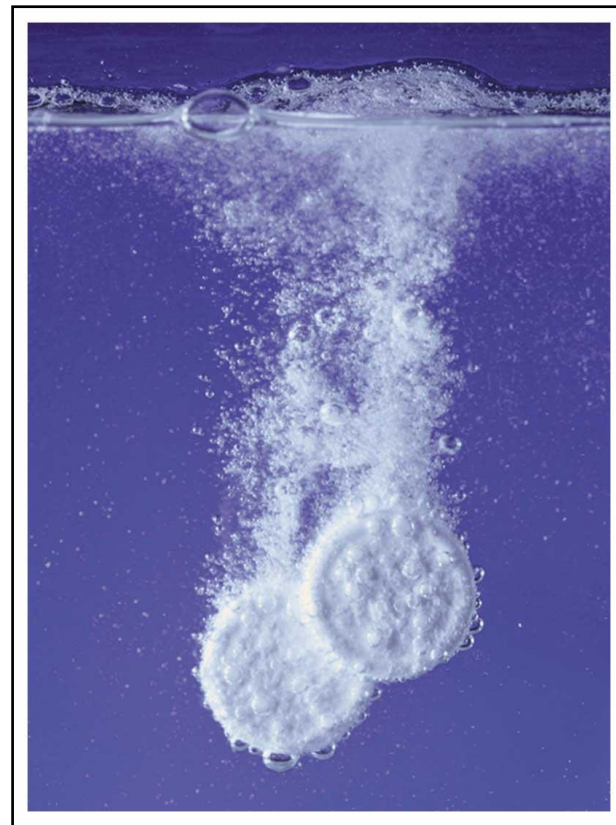
Reazioni di Neutralizzazione

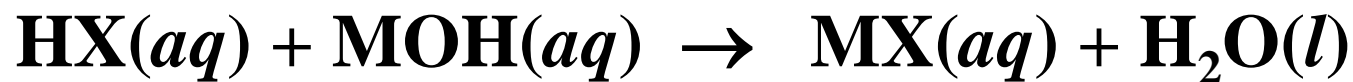
20

Un **acido (di Arrhenius)** è una sostanza che produce ioni H^+ (H_3O^+) se sciolta in acqua.

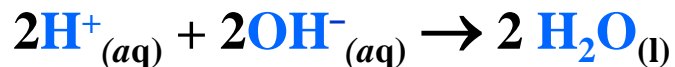
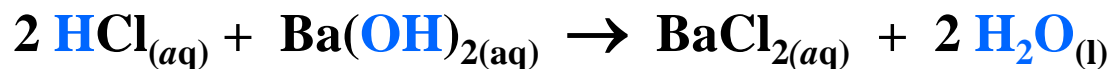
Una **base (di Arrhenius)** è una sostanza che produce ioni OH^- se sciolta in H_2O .
(definizione di Arrhenius)

Acidi e basi sono elettroliti, e la loro forza è valutata in termini di grado di dissociazione in acqua per dare ioni idronio o idrossido. Gli acidi e basi forti si dissociano completamente, e sono **elettroliti forti**. Acidi e basi deboli si dissociano parzialmente e sono **elettroliti deboli**.





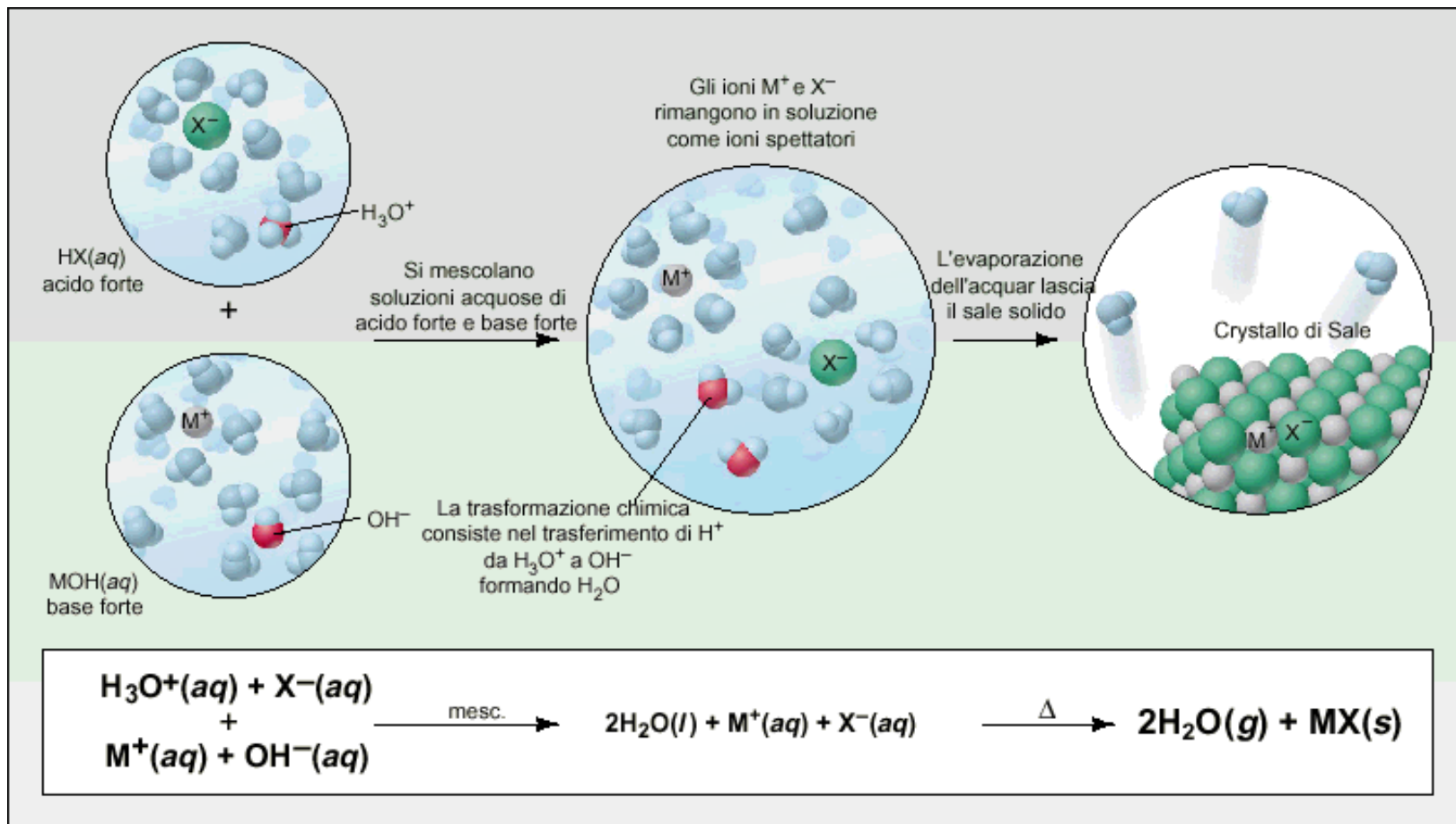
Acido + Base Sale + **Acqua**



Reale reazione (ionica netta) che avviene!



Reazione Acido Forte - Base Forte in Acqua su Scala Atomica





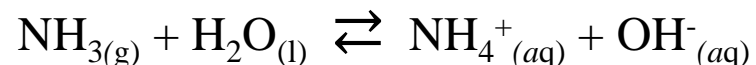
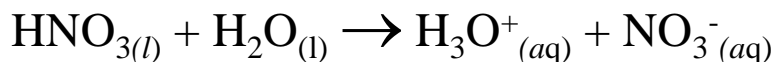
A Elettrolita Forte

A) Gli elettroliti **forti** includono i composti ionici solubili, gli acidi forti, e le basi forti. Questi si dissociano completamente in ioni, per cui conducono molta corrente.

B) Gli elettroliti **deboli** includono gli acidi deboli e le basi deboli. Si dissociano solo parzialmente in ioni, per cui conducono la corrente parzialmente.



B Elettrolita Debole





Acidi e Basi Comuni

Acidi

Forti

Acido cloridrico, HCl

Acido bromidrico, HBr

Acido iodidrico, HI

Acido Nitrico, HNO₃

Acido Solforico, H₂SO₄

Acido Perclorico, HClO₄

Deboli

Acido fluoridrico, HF

Acido Fosforico, H₃PO₄

Acido Acetico, CH₃COOH

(o HC₂H₃O₂)

Basi

Forti

Idrossido di Sodio, NaOH

Idrossido di Potassio, KOH

Idrossido di Calcio, Ca(OH)₂

Idrossido di Stronzio, Sr(OH)₂

Idrossido di Bario, Ba(OH)₂

Deboli

Ammoniaca, NH₃

Idrossilammina NH₂OH

Ione acetato CH₃COO⁻

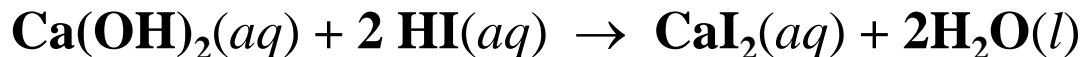


Problema: Scrivere le reazioni chimiche bilanciate (molecolari, ioniche totali, e ioniche nette) per le seguenti reazioni chimiche:

- idrossido di calcio (aq) e acido iodidrico (aq)
- idrossido di litio (aq) e acido nitrico (aq)
- idrossido di bario (aq) e acido solforico (aq)

Piano: Sono tutti acidi o basi forti, perciò mescolandosi formeranno acqua e i corrispondenti sali.

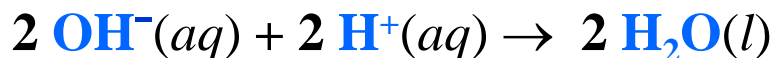
Molecolare



Ionica



Ionica Netta





A B C

$$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}) + \text{M}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$$

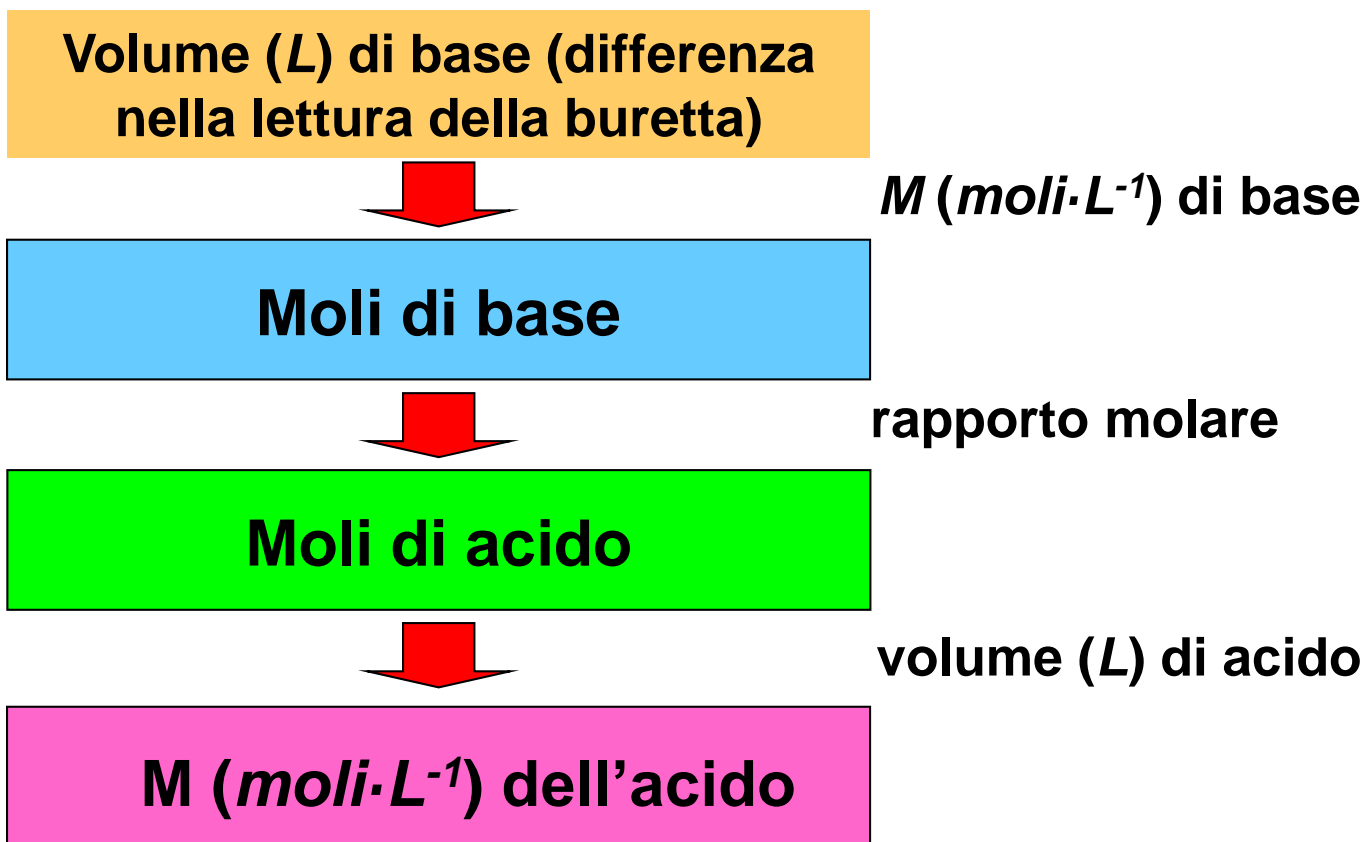
A, Un volume noto di soluzione acida sconosciuta è messo in un recipiente sotto una buretta contenente la soluzione di base standardizzata. Si introduce qualche goccia di indicatore (fenolftaleina- incolore in mezzo acido e rosa in basi). Letta la buretta, si aggiunge la base (ioni OH^-) all'acido (ioni H^+).

B, Vicino alla fine della titolazione, l'indicatore vira al rosa ma ritorna ad incolore se si agita.

C, Al punto di fine, permane OH^- in eccesso, (colore rosa). La differenza tra la lettura finale e quella iniziale della buretta fornisce il volume di base usata.



Determinazione della Concentrazione di un Acido per Titolazione Acido - Base





Equazione Molecolare



Equazione ionica totale



Equazione ionica netta



La reazione tra acidi e carbonati o bicarbonati produce biossido di carbonio gassoso che viene rilasciato dalla soluzione come gas in forma di bolle che si sviluppano dalla soluzione. *(il tutto si simbolizza con una freccia verso l'alto di fianco al composto gassoso)*



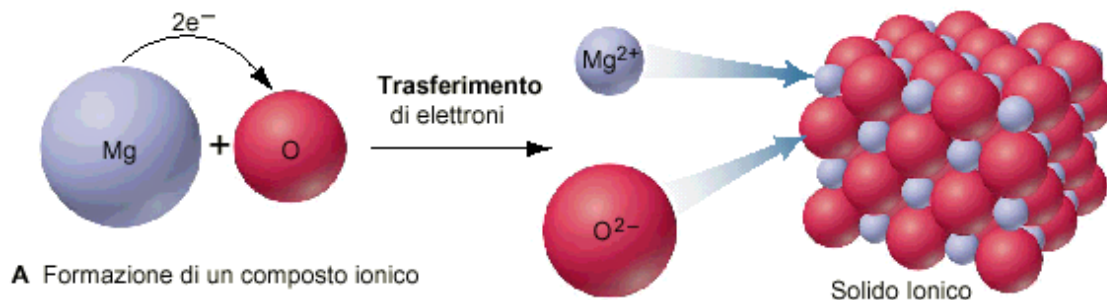
Le reazioni **Redox** sono il terzo e, forse, il più importante di tutti i processi chimici.

Esse includono la formazione di composti a partire dai loro elementi (e vice versa), tutte le reazioni di combustione, le reazioni che generano elettricità nelle batterie, la produzione di energia nelle cellule, le reazioni che producono importanti prodotti chimici di sintesi.

Aspetti introdotti: terminologia essenziale
bilanciamento equazioni redox
relativi calcoli stechiometrici.



Processi di Trasferimento e Spostamento di Elettroni nella Formazione di un Composto



A Formazione di un composto ionico

A. Nella formazione del composto ionico MgO, ogni Mg trasferisce due elettroni all'O con relative variazioni di dimensione. Gli ioni Mg^{2+} e O^{2-} risultanti si aggregano tra loro in alto numero per formare il composto ionico.



B Formazione di un composto covalente

B. Nei reagenti molecolari H_2 e Cl_2 le coppie elettroniche sono poste al centro ad indicare che sono ugualmente condivise ($\mu = 0$). Nel composto covalente HCl il Cl (più elettronegativo) attrae la coppia più fortemente di H ($\mu > 0$, composto polare)

Numero di Ossidazione di un Elemento

Il numero di ossidazione (N.O.) di un elemento rappresenta la carica che un elemento assumerebbe se tutti i legami covalenti con cui tale atomo è legato con gli atomi immediatamente vicini venissero rotti eteroliticamente rispettando l'elettronegatività degli atomi.

Notazione :

a) si scrive la carica nella formula del composto sopra il simbolo dell'elemento



b) si impiega il numero romano in parentesi dopo l'elemento.





- 1) Per un atomo nella sua forma elementare (Na, O₂, Cl₂,) N.O. vale 0
- 2) Per uno ione di un elemento: N.O. = carica dello ione
- 3) Il N.O. di ioni solvatati coincide con quello dello ione non solvatato
- 4) La somma dei valori N.O. per gli atomi in un composto vale zero.
- 4) La somma dei valori N.O. per gli atomi in uno ione poliatomico è uguale alla carica dello ione.
- 5) I N.O. degli elettroliti (composti ionici e covalenti polari) si attribuiscono in base alla loro ionizzazione o dissociazione in acqua, anche se parziale
- 6) Nei composti covalenti il N.O. è attribuito sulla base della polarità dei legami (**differenza di elettronegatività**) assegnando una totale separazione di carica
- 7) Il N.O. di un elemento non supera mai, se positivo, il numero degli elettroni di valenza e, se negativo, quello complementare al riempimento del livello.



Regole per atomi specifici o gruppi della tabella periodica



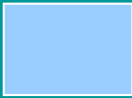
- 1) Per il Gruppo 1A (1): N.O. = +1 in tutti i composti
- 2) Per il Gruppo 2A (2): N.O. = +2 in tutti i composti
- 3) Per l'Idrogeno: N.O. = +1 in combinazione con i nonmetalli; N.O. = -1 in combinazione con metalli e boro
- 4) Per il fluoro: N.O. = -1 in tutti i composti
- 5) Per l'ossigeno: N.O. = -1 nei perossidi; N.O. = -2 in tutti gli altri composti (eccetto con F, dove è positivo)
- 6) Per il Gruppo 7A (17) N.O. = -1 in combinazione con metalli, nonmetalli (eccetto O), ed gli altri alogeni a Z inferiore nel gruppo. Con O il N.O. varia da +1, +3, +5, +7.



Numeri di Ossidazione Massimi e Minimi degli Elementi Chimicamente Reattivi dei Gruppi Principali

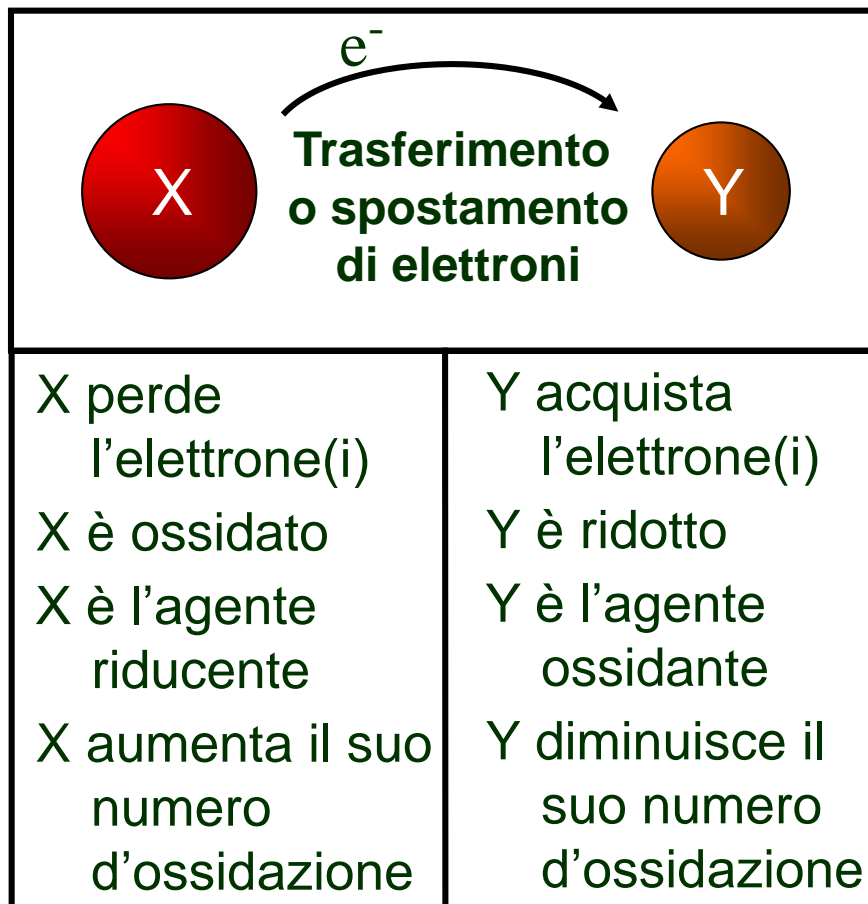
38

	+1/-1
1	H

	non-metalli
	metalloidi
	metalli

Periodo	1A	2A
	+1	+2
2	Li	Be
3	Na	Mg
4	K	Ca
5	Rb	Sr
6	Cs	Ba
7	Fr	Ra

3A	4A	5A	6A	7A
+3	+4/-4	+5/-3	+6/-2	+7/-1
B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Tl	Pb	Bi	Po	At





Elementi dei Gruppi Principali

Periodo	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H +1 -1							He
2	Li +1	Be +2	B +3	C +4,+2 -1,-4	tutte da N +5 -3	O -1,-2	F -1	Ne
3	Na +1	Mg +2	Al +3	Si +4,-4	P +5,+3 -3	S +6,+4 +2,-2	Cl -1,+7,+5 +3,+1	Ar
4	K +1	Ca +2	Ga +3, +2	Ge +4,+2 -4	As +5,+3 -3	Se +6,+4 -2	Br -1,+7,+5 +3,+1	Kr +2
5	Rb +1	Sr +2	In +3/+2 +1	Sn +4,+2 -4	Sb +5,+3 -3	Te +6,+4 -2	I -1,+7,+5 +3,+1	Xe +2 +6,+4
6	Cs +1	Ba +2	Tl +3,+1	Pb +4,+2 -1	Bi +3	Po +6,+4 +2,-2,+3	At -1,+7,+5 +3,+1	Rn +2



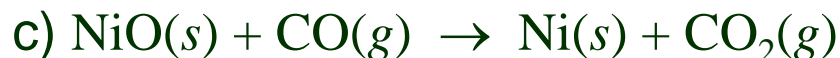
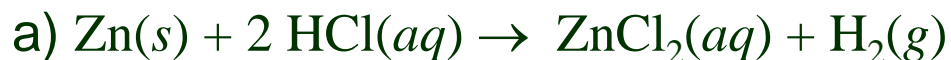
Metalli di Transizione

Possibili Stati di Ossidazione

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB
Sc +3	Ti +4,+3 +2	V +5,+4 +3,+2	Cr +6,+3 +2	+2Mn +7,+6 +4,+3	Fe +3,+2	Co +3,+2	Ni +2	Cu +2,+1	Zn +2
Y +3	Zr +4,+3	Nb +5,+4 +2	Mo +6,+5 +4,+3	Tc +7,+5 +4	Ru +8,+5 +4,+3	Rh +4,+3	Pd +4,+2	Ag +1	Cd +2
La +3	Hf +4,+3	Ta +5,+4 +3	W +6,+5 +4	Re +7,+5 +4	+2Os +8,+6 +4,+3	Ir +4,+3 +1	Pt +4,+2	Au +3,+1	Hg +2,+1



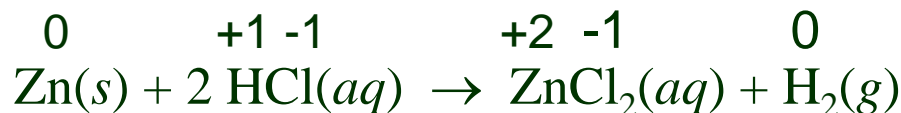
Problema: Identificare l'agente ossidante e riducente nelle seguenti reazioni:



Piano: assegnare prima il N.O. ad ogni atomo (o ione) in base alle regole. Il reagente è l'**agente riducente** se contiene un atomo che è ossidato (con aumento del N.O. nella reazione). Il reagente è l'**agente ossidante** se contiene un atomo che è ridotto (il N.O. diminuisce).

Soluzione:

a) Assegnando i numeri di ossidazione:



HCl è l'agente **ossidante**, e **Zn** è l'agente **riducente**!



Coppie Ossido-Riduttive

La relazione che definisce una coppia ossido-riduttiva è :



(due specie che differiscono per il N.O. di un elemento (scambiano e^-)).

La definizione è analoga a quella della coppia acido-base coniugata [due specie che differiscono per un protone (scambiano H^+)].



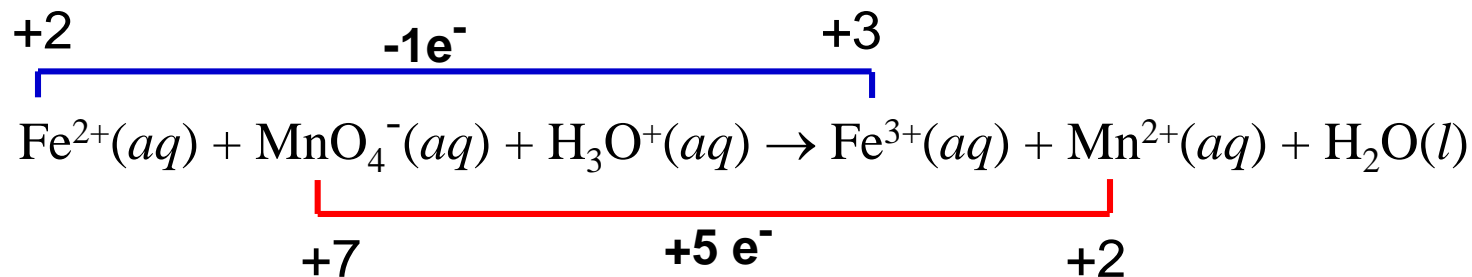
Le reazioni di scambio elettronico sono spesso (ma non sempre) veloci e in questi casi gli equilibri redox si instaurano rapidamente.



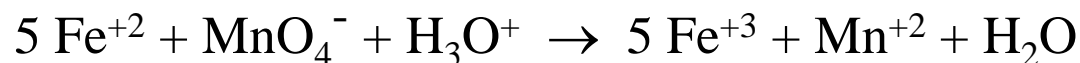
- Fase 1)** Assegnare i numeri di ossidazione a tutti gli elementi nella equazione.
- Fase 2)** In base alle variazioni dei numeri di ossidazione, identificare le specie ossidate e le specie ridotte.
- Fase 3)** Calcolare il numero di elettroni perso nell'ossidazione e acquistati nella riduzione dalle variazioni di N.O.. Tracciare delle linee di congiunzione tra questi atomi per indicare lo scambio di e^- .
- Fase 4)** Moltiplicare uno o entrambi questi numeri per i giusti fattori per uguagliare gli elettroni persi con quelli acquistati, e usare i fattori come coefficienti di bilanciamento.
- Fase 5)** Completare il bilanciamento delle cariche e degli atomi, e infine aggiungere gli stati di aggregazione.



Bilanciamento REDOX - Esempio II

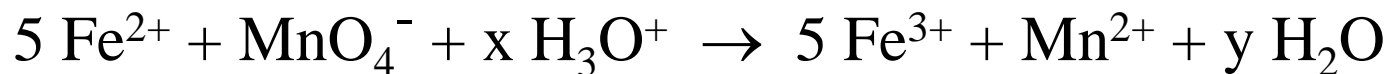


Moltiplicare Fe²⁺ e Fe³⁺ per 5 per correggere per gli elettroni acquistati dal manganese.



La fase successiva consiste nel bilanciare i restanti elementi, cioè l'idrogeno e l'ossigeno.

Bilanciamento REDOX - Esempio II (cont.)



Si possono usare le relazioni algebriche per determinare i coefficienti incogniti. Se x è il coefficiente dell'idronio, e y è il coefficiente dell'acqua:

$$\text{bilanciamento H : } 3x = 2y$$

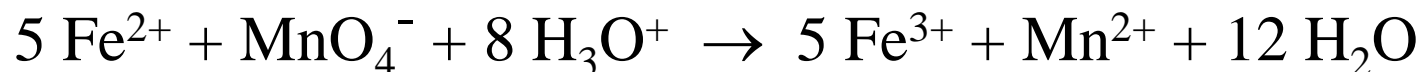
$$\text{bilanciamento O : } 4 + x = y$$

La 1^a equazione ha soluzione $x = 2y/3$. Inserendola nella 2^a equazione:

$$4 + 2y/3 = y, \text{ cioè, } 4 = y/3, \text{ e } y = 12.$$

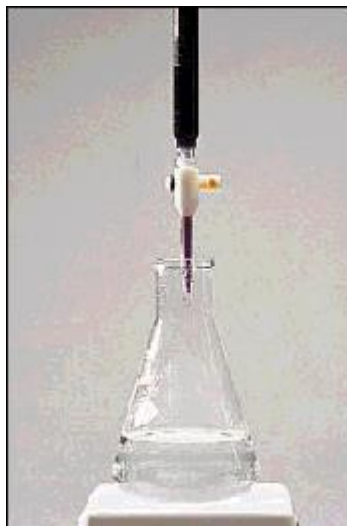
Reinserendo $y = 12$ nella prima equazione, $x = 8$

e la stechiometria della reazione diventa:

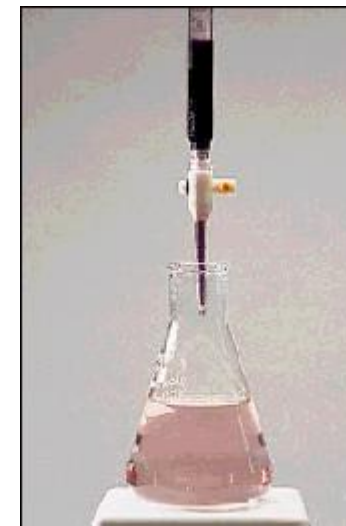




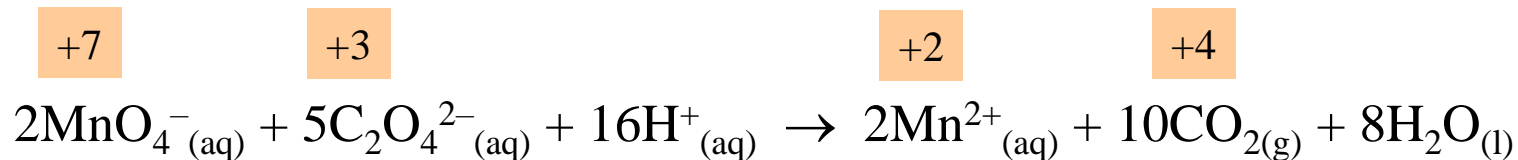
Titolazioni Redox



L'agente ossidante nella buretta, KMnO_4 , è molto colorato, per cui serve anche da indicatore. Quando reagisce con l'agente riducente $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ nella beuta, il suo colore passa dal porpora scuro a quasi incolore (sinistra). Quando tutto il $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ è ossidato, l'ultima goccia di KMnO_4 rimane non reagita e fa virare la soluzione al porpora chiaro (destra), indicando la fine della titolazione.



Equazione ionica netta :





Numero di Ossidazione Formale del Carbonio in Composti Organici

- Il carbonio nei composti organici presenta tutti gli stati di ossidazione, dal più basso (-4 nel metano) al più alto (+4 del biossido di carbonio).
- L'attribuzione è formale basata sulla polarità dei legami (elettroneg.)

-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
CH ₄	RCH ₃	R ₂ CH ₂	R ₃ CH	R ₄ C				
CH ₃ M	RCH ₂ M	R ₂ CHM	R ₃ CM					
	CH ₃ ([·])	RCH ₂ ([·])	R ₂ CH([·])	R ₃ C([·])				
		CH ₃ (⁺)	RCH ₂ (⁺)	R ₂ CH(⁺)	R ₃ C(⁺)			
	H ₃ C-C	H ₂ C=CH ₂	HC≡CH	H ₂ C=C=CH ₂				
		CH ₃ X	RCH ₂ X	R ₂ CHX	R ₃ CX			
				CH ₂ X ₂	RCHX ₂	R ₂ CX ₂		
				CH ₂ Y	RCHY	R ₂ CY		
						H CX ₃	R CX ₃	C X ₄
						H CXY	R CXY	C Y ₂

M: Metallo; **X:** -Alogeno, -OH, -OR, -NH₂, -NR₂; **Y:** =O, =NR, =S.



STATO DI OSSIDAZIONE

Per determinare lo stato di ossidazione di un composto inorganico, si assume di conoscere quello di tutti gli elementi meno uno e si ricava quello incognito per differenza a zero (se il composto è neutro) o alla carica posseduta (se ionico).

Esempio, in KMnO_4 , K è +1, ogni O è -2 (per un totale di -8), perciò Mn è +7.

Con i composti organici si opera analogamente, ma il carbonio è quasi sempre l'elemento sconosciuto, con N.O. variabili tra -4 (CH_4) e +4 (CCl_4). Se la molecola è composta da più atomi di carbonio, il calcolo del N.O. deve farsi per ognuno con la difficoltà di avere quindi più N.O. incogniti. Si risolve il problema considerando che:

1. Non si può determinare un valore assoluto per lo stato di ossidazione.
2. Sono importanti in una reazione solo i *cambi* di stato di ossidazione, per cui il valore assoluto non è spesso necessario.

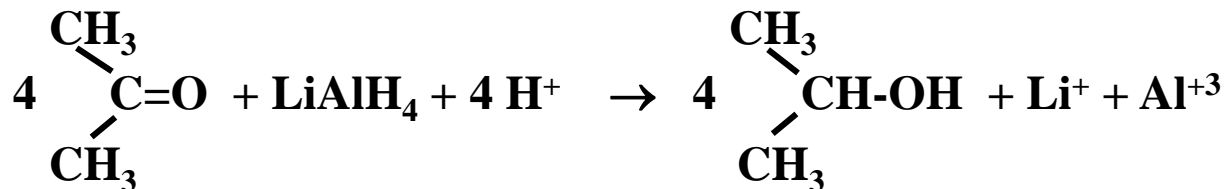


Reazioni Redox Organiche

Regole adottate:

1. Agli elementi diversi dal carbonio si assegnano gli usuali numeri di ossidazione: H: +1; O: -2; alogeni: -1; per cui il gruppo OH⁻ : -1. Si devono però riconoscere i casi in cui questi elementi hanno altri N.O.: gli idruri come LiAlH₄ (H: -1), perossidi come H₂O₂ (O: -1), o gli elementi (Cl₂, H₂, O₂: 0).
2. Scelto un particolare carbonio di interesse (in genere quello che varia di N.O. nella reazione), si assegna un N.O. di 0 a tutti gli altri carboni (anche se non lo sono). Si calcola il N.O. del carbonio di interesse con l'approccio del complemento a 0.

Esempio: Nella reazione sotto indicata di riduzione di un chetone (acetone) ad alcool (isopropilico) varia solo il N.O. del carbonio centrale (legato all'ossigeno). Si deduce che questo è *ridotto* da +2 a 0, equivalente al trasferimento di 2 elettroni.



Esempio di Reazione Redox Organica

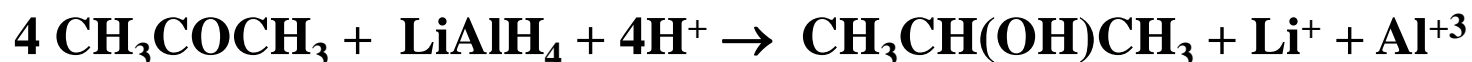
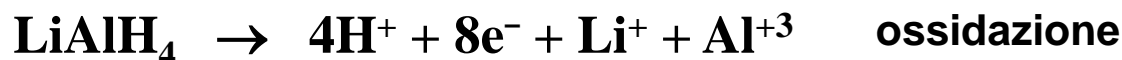
Stati di ossidazione dei C nell'Acetone

N° C	atomi connessi	Somma N.O.connessi	Stato ossidazione C
1	3H, 1C	$1(+1) + 1(0) = +3$	-3
2	2C, 1O	$1(0) + 1(-2) = -2$	+2
3	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3

Stati di ossidazione dei C nel 2-Propanolo

N° C	atomi connessi	Somma N.O.connessi	Stato ossidazione C
1	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3
2	2C, 1H, 1OH	$2(0) + 1(+1) + 1(-1) = 0$	0
3	3H, 1C	$3(+1) + 1(0) = +3$	-3

Per il bilancio stechiometrico si utilizzano le semireazioni:





Le Maggiori Classi di Reazioni Chimiche

- **Panoramica delle Principali Classi di Reazioni**
- **Esempi di Reazioni di:**
 - **Precipitazione,**
 - **Acido-Base,**
 - **Redox**
 - **Scambio di Leganti**
- **Reazioni Reversibili: Introduzione all'Equilibrio Chimico.**



Tipi di Reazioni Chimiche - I

I) Reazioni di combinazioni che sono reazioni redox

- a) Un metallo e un nonmetallo formano un composto ionico
- b) Due nonmetalli formano un composto covalente ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$)
- c) Combinazione di un elemento e un composto ($2 \text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{KOH}$)

II) Reazioni di combinazione che non sono reazioni redox

- a) Un ossido metallico e uno nonmetallico formano un composto ionico con un anione poliatomico ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$)
- b) Ossidi metallici e acqua formano basi ($\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$)
- c) Ossidi non metallici e acqua formano acidi ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)

III) Reazioni di decomposizione

a) Decomposizione Termica

- i) Molti composti ionici con osso anioni formano un ossido metallico e un nonmetallo gassoso ($2 \text{Fe(NO}_3)_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{NO}_2(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2$)
- ii) Molti ossidi metallici, clorati, perclorati rilasciano ossigeno

b) Decomposizione elettrolitica. ($\text{NaCl}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ cella elettr. \pm)



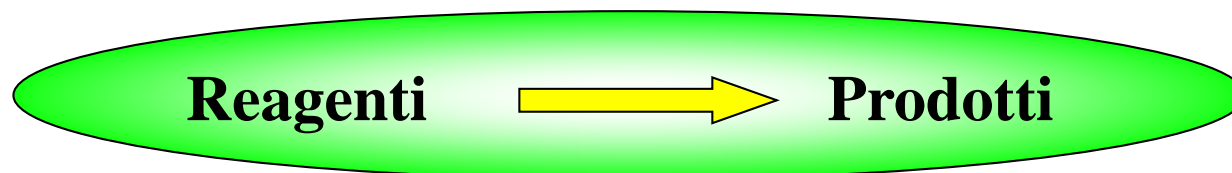
Tipi di Reazioni Chimiche - II

IV) Reazioni di Spostamento

- **a) Reazioni di (Singolo) Spostamento - Serie d'Attività di Metalli**
 - i) Metallo sposta l'idrogeno da acqua o da acido ($\text{Fe} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$)
 - ii) Un metallo sposta un ione di un altro metallo dalla soluzione
 - iii) Un alogeno sposta uno ione alogenuro dalla soluzione
- **b) Reazioni di Doppio Spostamento -**
 - i) nelle reazioni di precipitazione : si forma un precipitato
 - ii) nelle reazioni acido-base : Acido + Base formano un sale + acqua
 - iii) nelle reazioni di scambio di legante : un legante attacca un catione

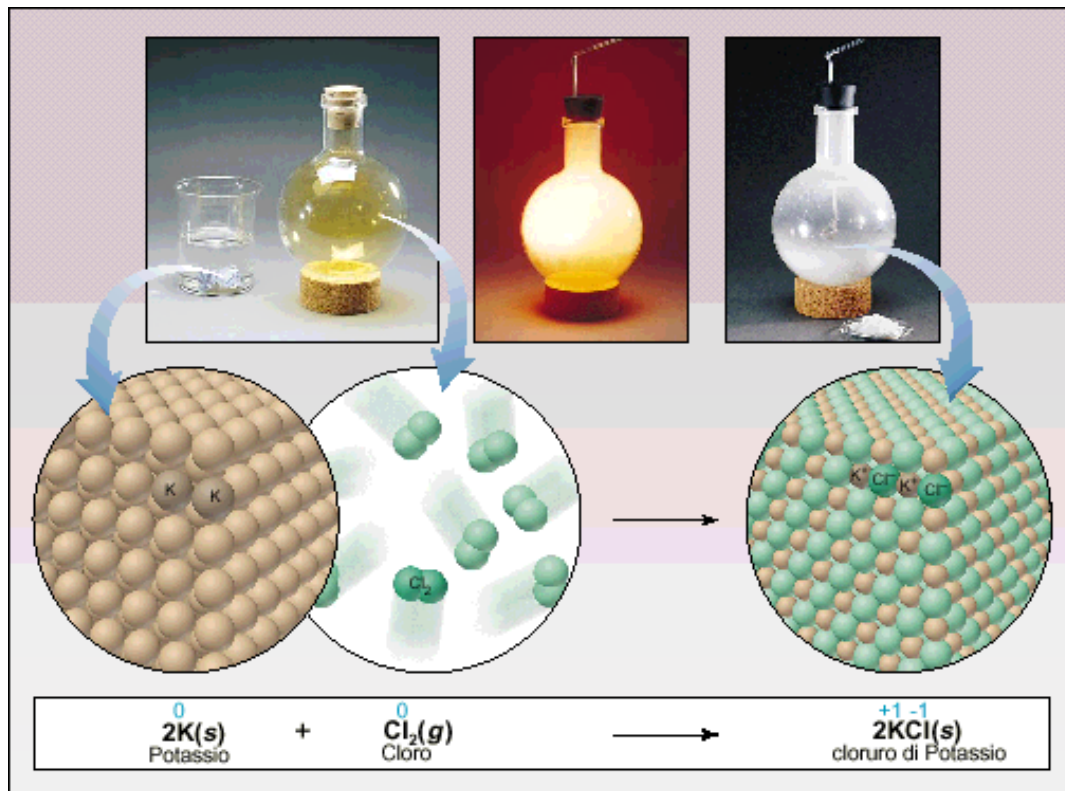
V) Reazioni di Combustione - Sono tutti Processi Redox

- **a) La combustione di un elemento con O_2 a formare ossidi**
- **b) La combustione di idrocarburi a dare H_2O e CO_2 .**



Reazioni di Metalli con Nonmetalli per Formare Composti Ionici – Reazioni REDOX

60



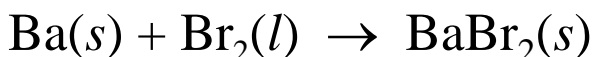
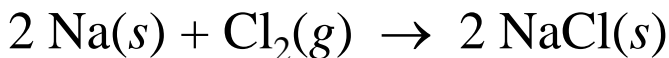
3 punti di vista di una reazione di combinazione del potassio metallico con il nonmetallo Cloro per formare il composto ionico solido KCl. In alto ciò che si vede in laboratorio. Le frecce aprono su una visione schematica su scala atomica (le sfere più scure individuano la stechiometria).

In basso l'equazione redox bilanciata con i relativi numeri di ossidazione.

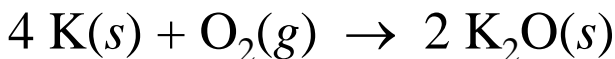
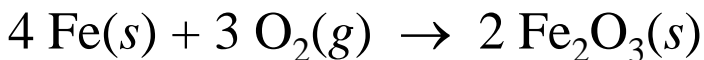




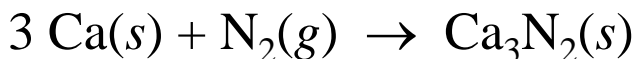
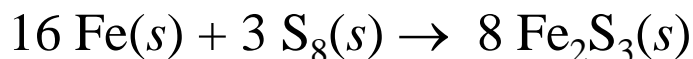
Metalli alcalini e alcalino terrosi con gli alogeni per dare sali alogenuri



Un metallo e un nonmetallo (ossigeno) per formare sali (ossidi)

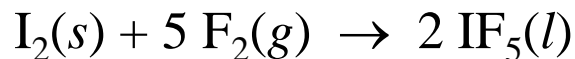
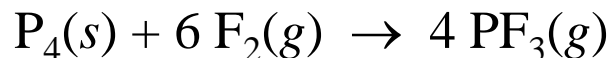
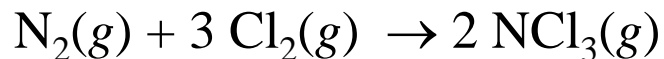


Metalli con i nonmetalli zolfo e azoto per dare i corrispondenti sali

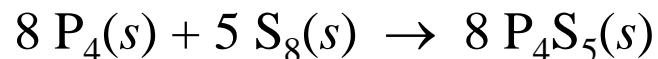
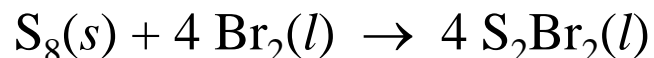
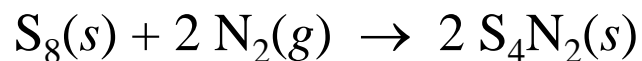
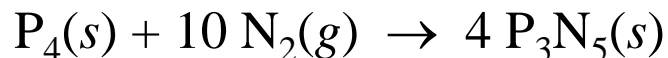




Alogeni e nonmetalli

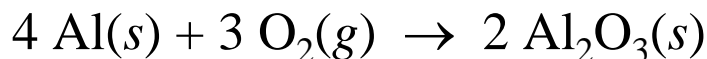
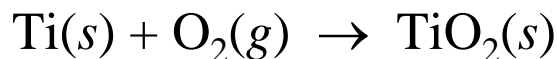
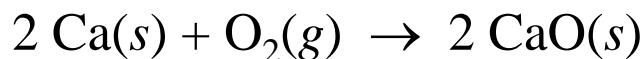
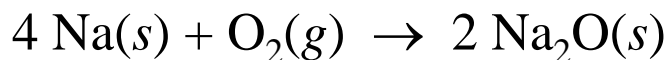


Nitruri e solfuri

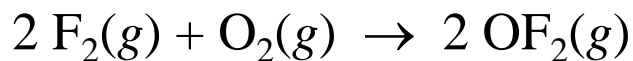
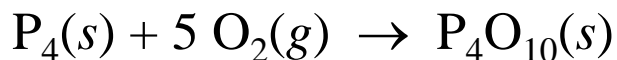
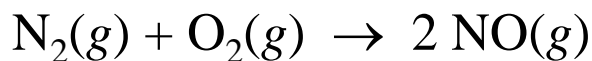




I metalli in combinazione con l'ossigeno danno ossidi basici:



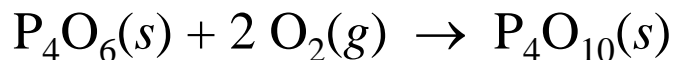
I nonmetalli in combinazione con l'ossigeno danno ossidi acidi:



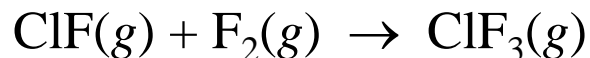
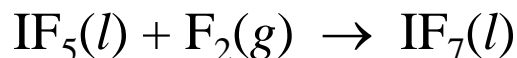
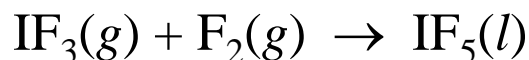
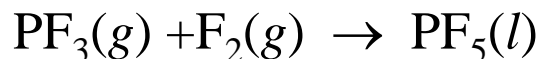


Ossidi e Alogenuri di Nonmetalli Reagiscono con Altro Ossigeno e Alogeni per Formare Ossidi e Alogenuri “Superiori” (+ alto N.O.)

1) Ossidi di Nonmetalli con Ossigeno:

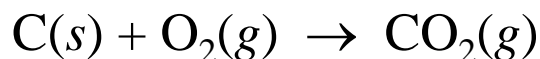
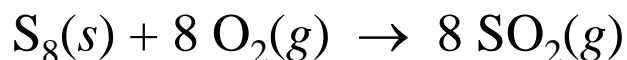
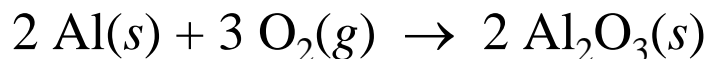


2) Alogenuri di nonmetalli con Alogeni:

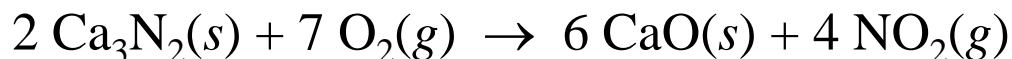
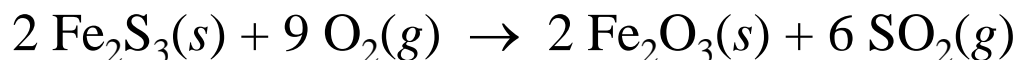




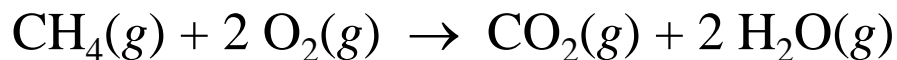
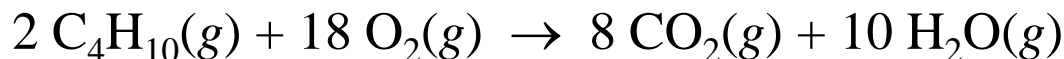
Combinazione di Elementi con l'ossigeno a formare ossidi:



Combinazione di Composti con ossigeno a formare ossidi:

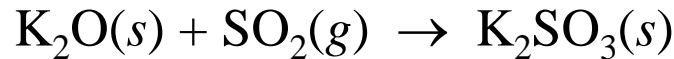


Combinazione di Idrocarburi con ossigeno a formare CO₂ e H₂O:

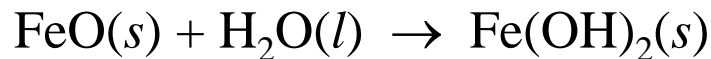
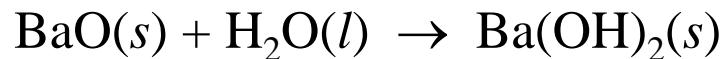
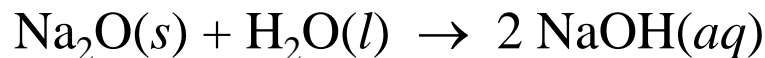


Combinazione di Due Composti - I

1) Gli ossidi metallici reagiscono con ossidi non-metallici a formare composti ionici (sali) contenenti un anione poliatomico.

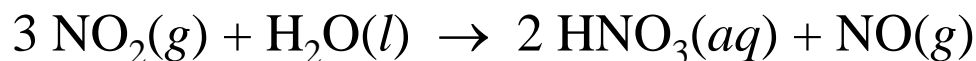
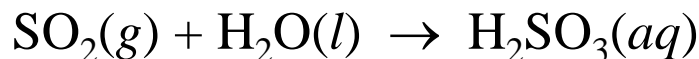
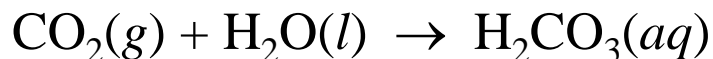


2) Gli ossidi metallici reagiscono con l'acqua per formare gli idrossidi

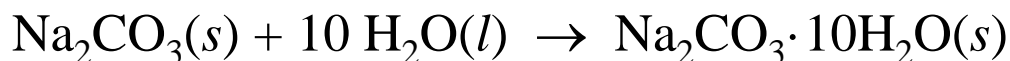
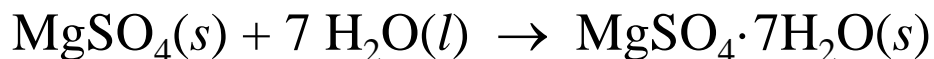
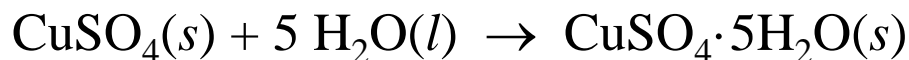


Combinazione di Due Composti - II

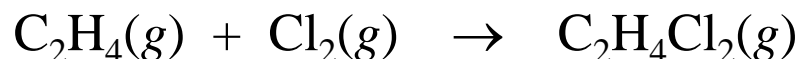
3) Gli ossidi di nonmetalli reagiscono con l'acqua a formare acidi.



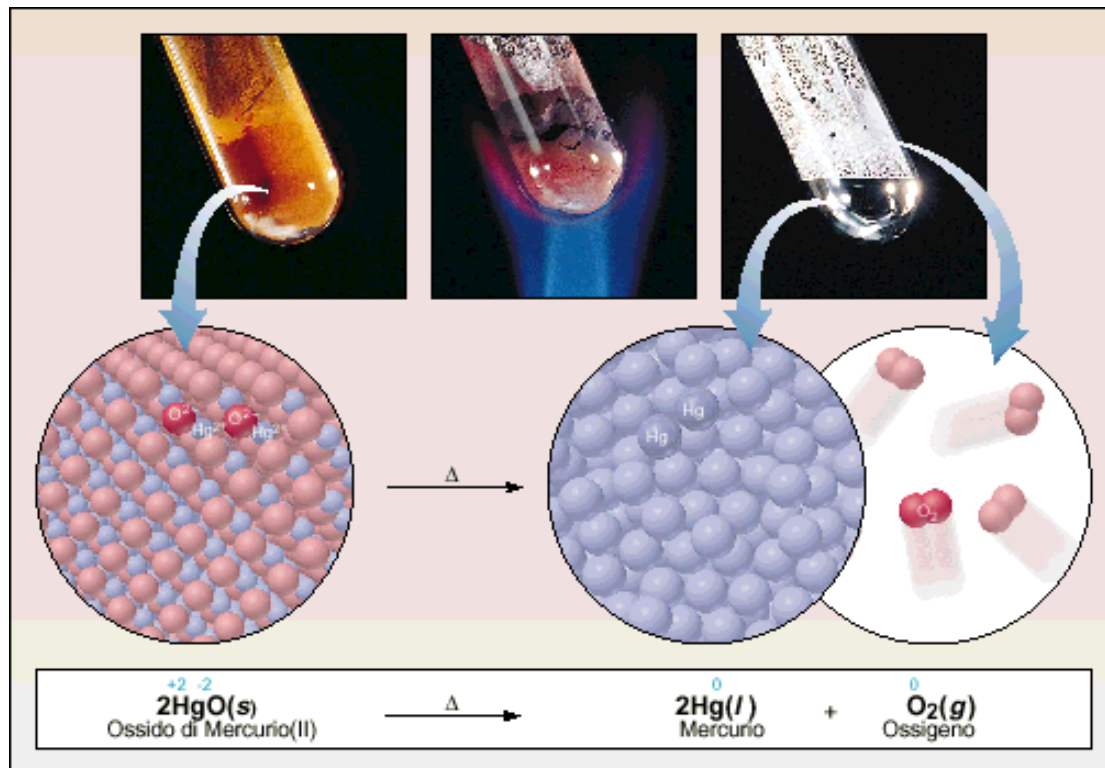
4) Gli idrati derivano dalla cattura di molecole d'acqua da parte di composti anidri (privi di acqua).



5) Reazioni di addizione di derivati organici.



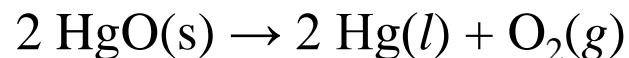
Etilene + Cloro dicloroetano



Riscaldando l'ossido di mercurio(II) solido questo si decompone nei suoi elementi, il mercurio liquido e l'ossigeno gassoso:

- la visione macroscopica di laboratorio (*in alto*);
- l'equazione redox bilanciata (*in basso*).

- la vista su scala atomica, con le sfere più scure che indicano la stechiometria (*in mezzo*);





Reazioni di Decomposizione Termica - I

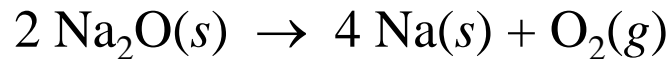
Carbonati \Rightarrow Ossidi e biossido di carbonio



Solfiti \Rightarrow Ossidi e biossido di zolfo



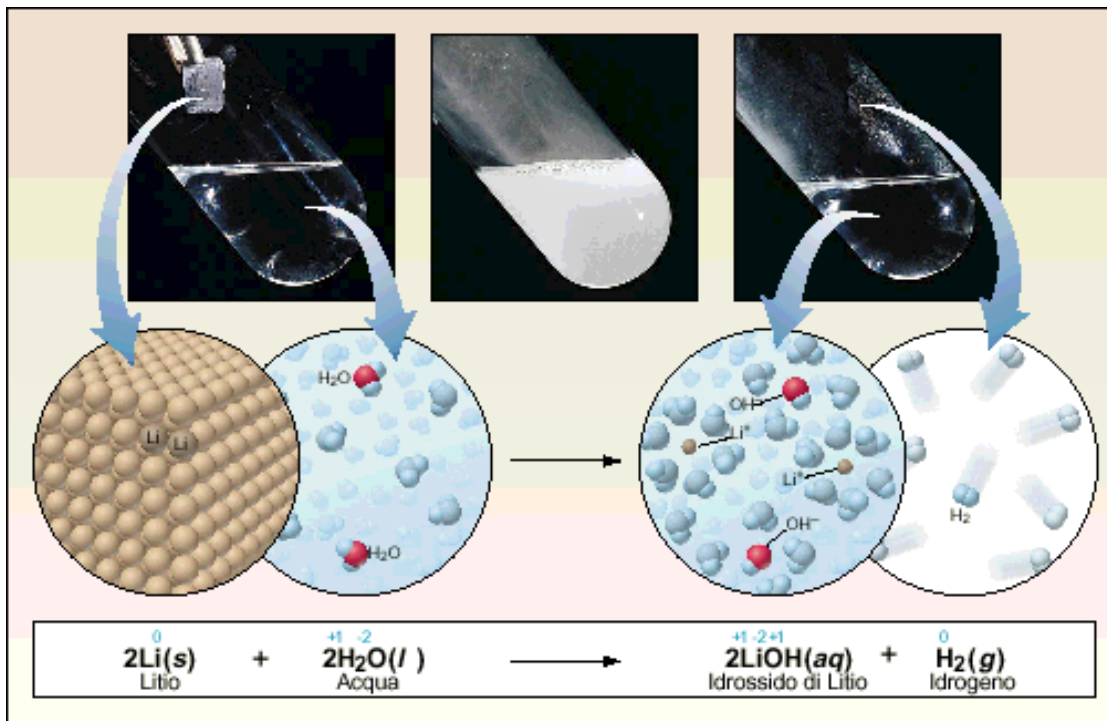
Ossidi metallici, clorati, e perclorati \Rightarrow Ossigeno





Idrossidi, idrati, e alcuni ossiacidi \Rightarrow Acqua

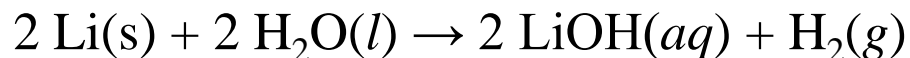




Il Litio sposta l'idrogeno dall'acqua in una reazione vigorosa che forma una soluzione acquosa di idrossido di litio e idrogeno gas.

- la visione macroscopica di laboratorio (*in alto*);
- l'equazione redox bilanciata (*in basso*).

- La visione microscopica a livello atomico (per chiarezza, semplificata in modo da evidenziare le molecole d'acqua implicate (in rosso e blu).



La Serie di Attività dei Metalli

I metalli sono elencati in ordine di potere riducente con i più riducenti in alto e quelli meno riducenti in basso.
(la sequenza vale nel solvente H_2O)

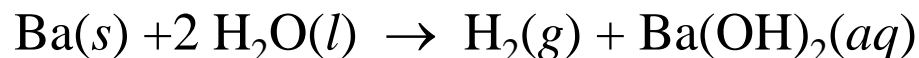
Forza come agente riducente	Li	Sposta H_2 dall'acqua	Sposta H_2 dagli acidi	
	K			
	Ba			
	Ca			
	Na	Sposta H_2 dal vapore		
	Mg			
	Al			
	Mn			
	Zn	Sposta H_2 dagli acidi		
	Cr			
	Fe			
	Cd			
	Co			
	Ni			
	Sn			
	Pb			
	H_2			Non sposta H_2
	Cu			
	Hg			
Ag				
Au				

I quattro metalli sotto l'idrogeno (talvolta detti metalli nobili) non sono in grado di spostare l'idrogeno da nessuna fonte.

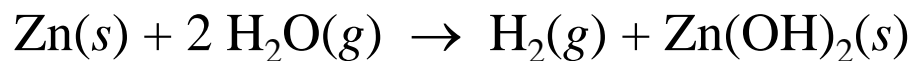
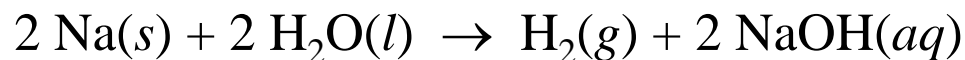
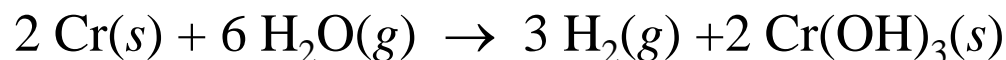
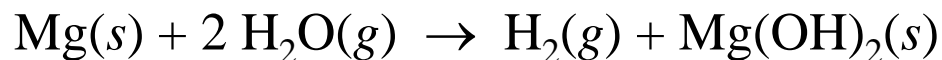


Attività dei Metalli verso l'Acqua

Metalli che spostano l'idrogeno dall'acqua fredda:

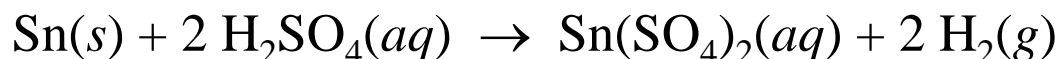
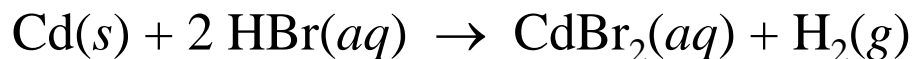
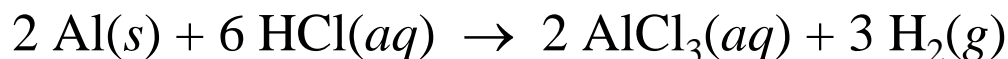
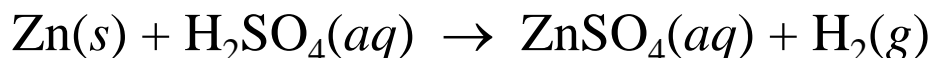
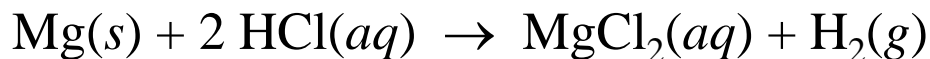


Metalli che spostano l'idrogeno dal vapore:

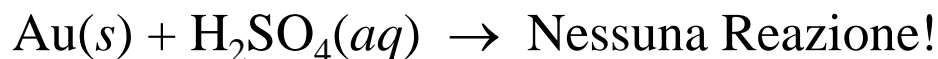
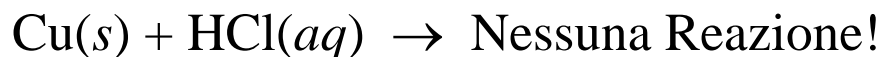




Reazioni di metalli collocati sopra l'idrogeno nella scala di reattività

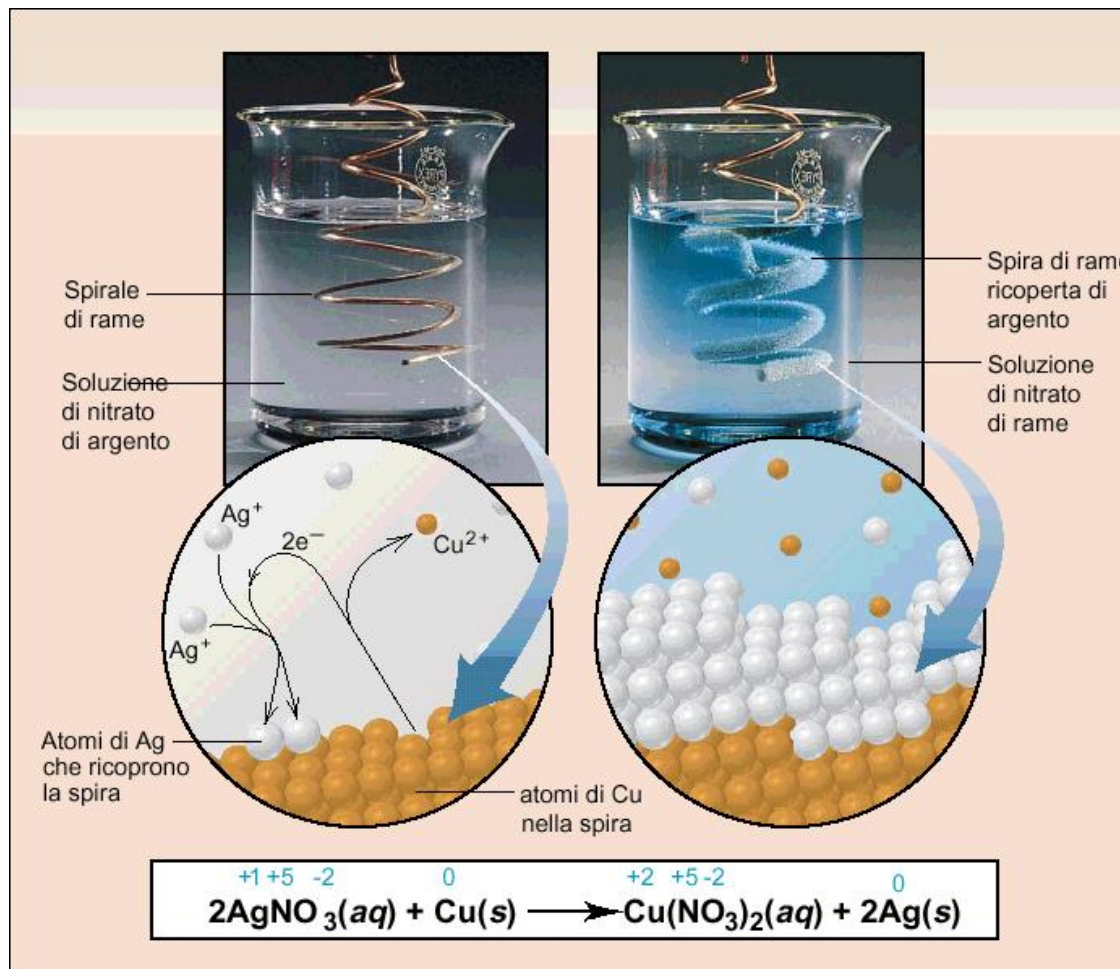


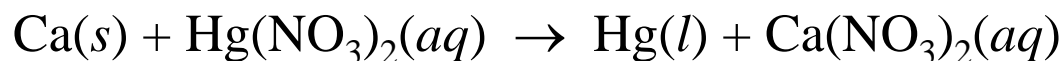
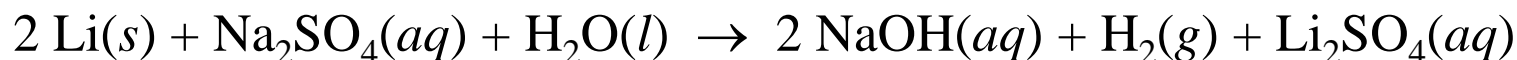
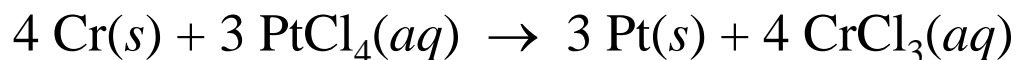
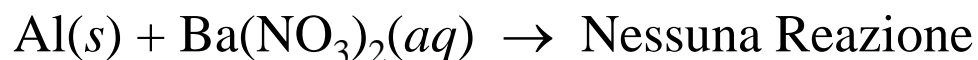
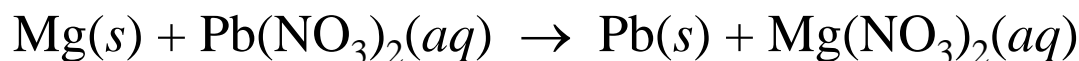
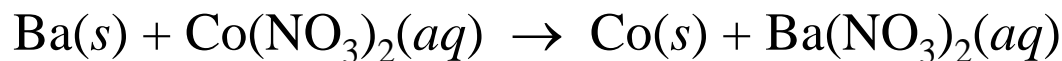
Reazioni di metalli collocati sotto l'idrogeno nella scala di reattività





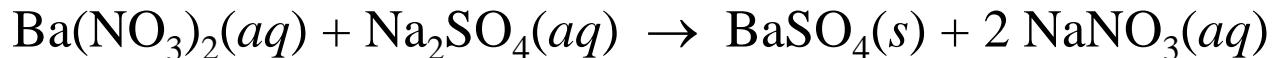
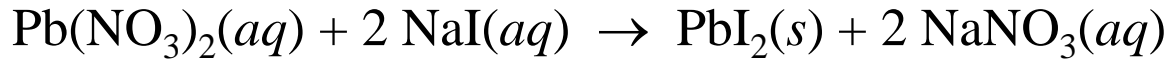
Spostamento di Ioni Argento in Soluzione da Parte del Rame



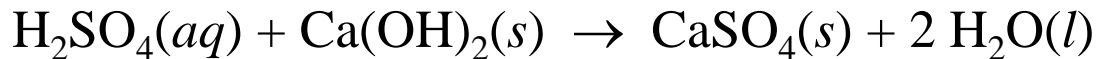
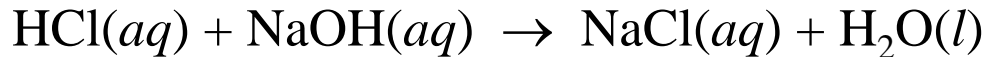


Reazioni di Doppio Spostamento (Metatesi)

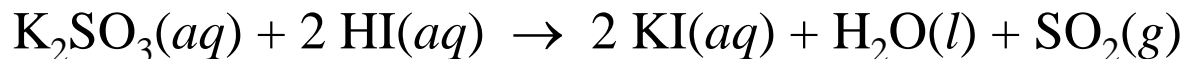
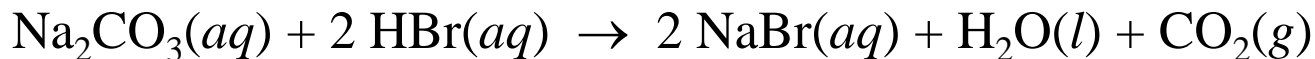
1) Reazioni di Precipitazione - si forma un prodotto insolubile:



2) Reazioni di neutralizzazione Acido-Base - si forma acqua:



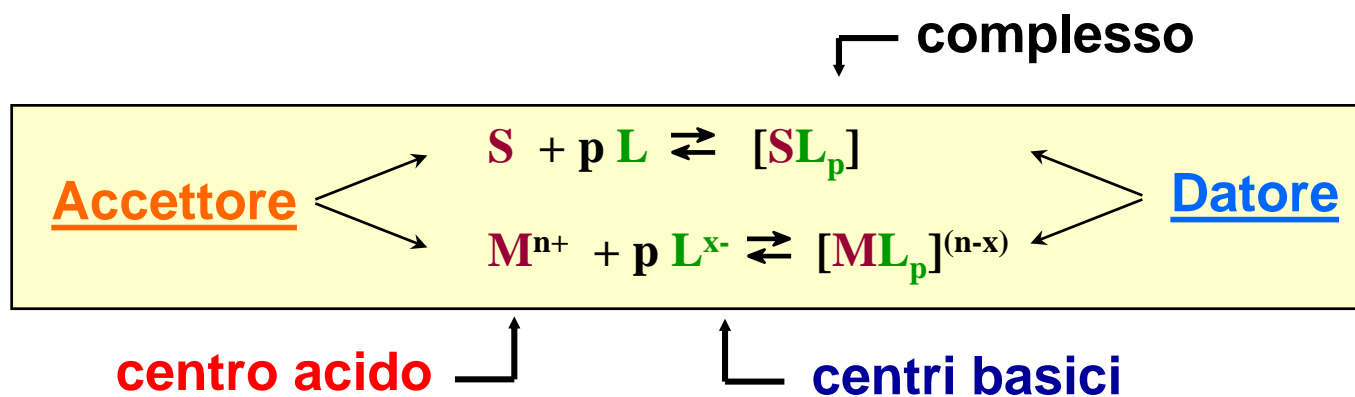
3) Reazioni di sali (carbonato o solfuro) con acidi a formare gas:

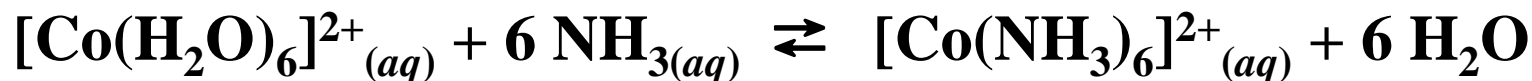


Reazioni di Scambio di Leganti

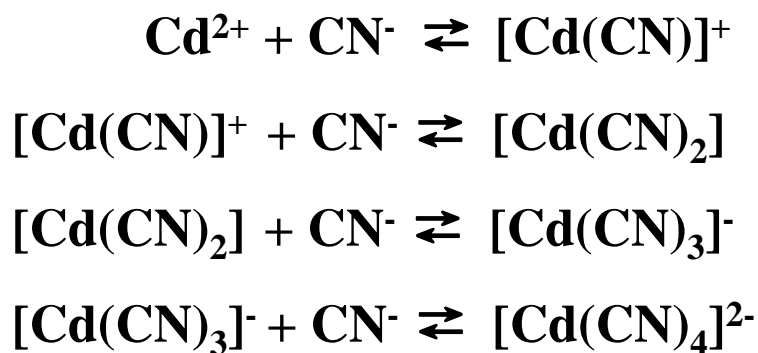
Gli ioni complessi (o composti di coordinazione) derivano dalla addizione di anioni o molecole neutre (*leganti* (L), dotate di un centro basico) (di Lewis) su un substrato (S, dotato di un **centro acido**) (di Lewis). Lo stesso centro acido è interessato da più legami (2-12). I leganti si possono scambiare con altri presenti nel mezzo, così formando altri ioni complessi in una sequenza di equilibri.

Nel caso in cui il centro acido sia un metallo si parla di **complesso metallico** (o *ione complesso* se possiede cariche, cioè catione se $n-x > 0$ e anione se $n-x < 0$).





Gli scambi avvengono spesso in sequenza in funzione della capacità del centro acido di ricevere i leganti basici - esempio ione Cd^{2+} con CN^-

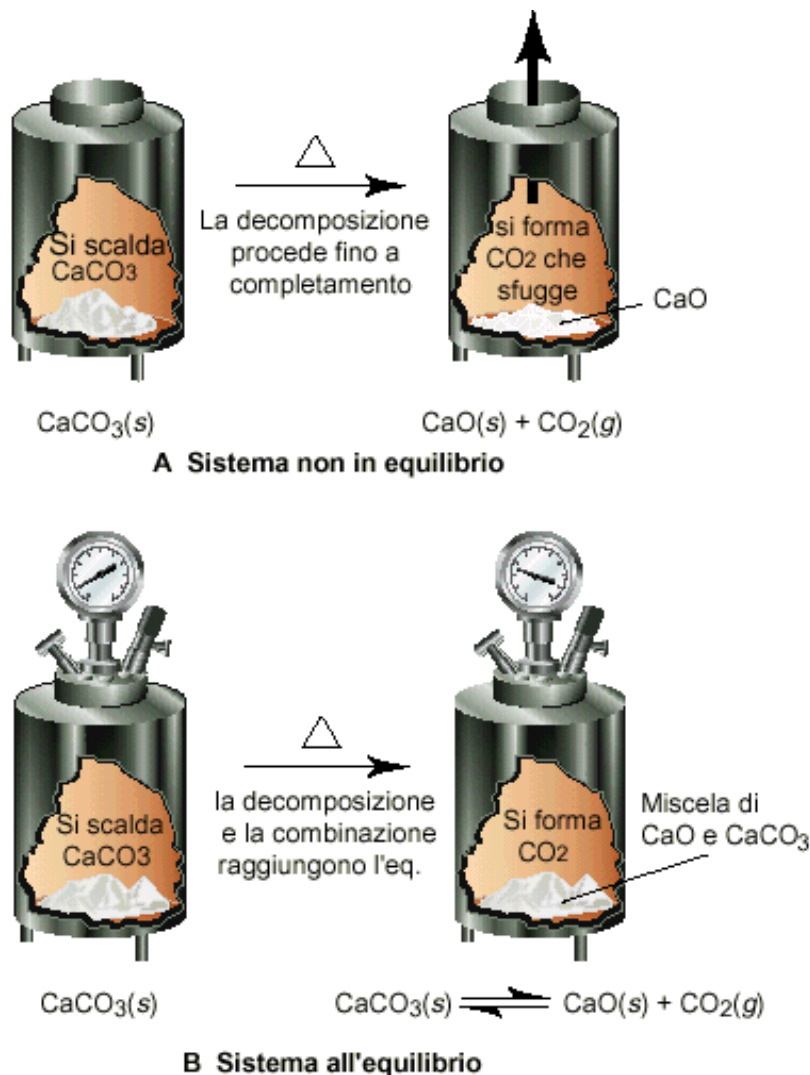


Sequenza di reazioni di equilibrio di scambio del legante acqua (H_2O , non indicato per convenzione) con quantità crescenti di legante cianuro (CN^-).



Reazioni Reversibili: Introduzione all'Equilibrio Chimico

Le reazioni non si svolgono solo in una direzione, da sinistra a destra, ma possono avvenire anche nella direzione opposta (da destra a sinistra). In molti casi, in sistemi chiusi, reagenti e prodotti



....
si trasformano sino a formare una miscela comune (**miscela di equilibrio dinamico**). Questi processi sono classificati come reversibili, mentre se avvengono in un'unica direzione sono detti irreversibili.



Reazioni Irreversibili e Reversibili

Ogni reazione è reversibile se tutte le sostanze vengono mantenute in contatto tra loro. All'aumentare della quantità dei prodotti, i reagenti ricominciano a formarsi. Quando la reazione inversa avviene con una velocità uguale a quella della reazione diretta, la quantità di reagenti e prodotti non varia più, e la miscela di reazione ha raggiunto l'equilibrio dinamico.

Una reazione va a termine (è irreversibile) se i prodotti sono rimossi dal sistema (come gas, per es.) o esistono in una forma che ne previene la trasformazione (precipitato o molecola indissociata).



Gli acidi e basi deboli raggiungono l'equilibrio in acqua con una bassissima proporzione di molecole dissociate.



Le due diverse situazioni sono indicate tramite frecce semplici o doppie.