

Capitolo 2

Reazioni Chimiche

2.1 Equazioni Chimiche, Legge di Azione di massa e Costanti di equilibrio

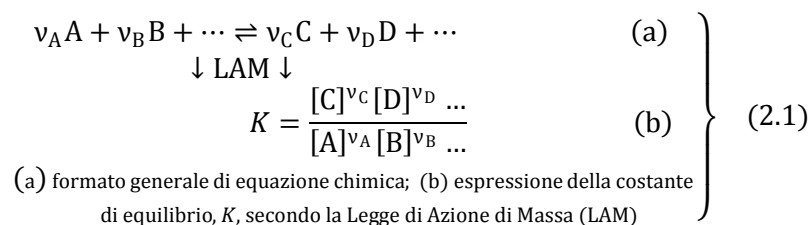
Le *reazioni chimiche* sono il mezzo attraverso cui gli atomi degli elementi si combinano e si riarrangiano incessantemente per produrre la varietà di sostanze che noi possiamo vedere in natura.

Probabilmente, noi conosciamo solo un piccolo campione dell'iperbolico numero di reazioni che avvengono ogni secondo in natura e nei laboratori.

Tuttavia, da questo piccolo campione, sono stati estratti i principi e le interazioni fondamentali che regolano l'interconversione delle sostanze e che sono stati convogliati in una teoria delle reazioni chimiche che è esposta attraverso un rigoroso formalismo caratteristico della chimica.

Alla base di questo formalismo vi è l'*equazione chimica* (che è usata per rappresentare una qualunque reazione e che è scritta seguendo regole consolidate che ne agevolano l'uso e l'interpretazione) e la *Legge di Azione di Massa* (LAM) (che governa quantitativamente l'interconversione delle sostanze coinvolte in una reazione chimica).

Un'equazione chimica che rappresenta una reazione in cui ipotetici *reagenti*, A, B, etc..., reagiscono per formare ipotetici *prodotti*, C, D, etc..., è un array di simboli chimici che ha il formato generale descritto nello schema (2.1)(a):



Sebbene il membro di sinistra e il membro di destra di un'equazione chimica siano separati dal simbolo di reazione " \rightleftharpoons " e non dal simbolo "=" usato per le equazioni della matematica, un'equazione chimica stabilisce una relazione fra i *reagenti* (che sono le sostanze esposte sulla sinistra del simbolo " \rightleftharpoons ") e i *prodotti* (che sono le sostanze esposte sulla destra del simbolo " \rightleftharpoons ").

In primis, il numero di atomi di ciascun elemento coinvolto nella reazione deve essere uguale fra i reagenti e i prodotti. Poi, la carica elettrica totale recata dai reagenti deve essere uguale alla carica elettrica totale recata dai prodotti. Infatti, una reazione chimica è un processo in cui i prodotti sono formati solo a seguito di un riarrangiamento degli atomi e della carica dei reagenti.

In altre parole, un'equazione chimica deve essere scritta in ossequio al *principio di conservazione della massa e della carica elettrica* e deve esporre esplicitamente che durante la reazione non viene né creata o distrutta massa né creata o distrutta carica elettrica.

Per soddisfare tali condizioni devono essere attribuiti appropriati valori ai simboli, v_A , v_B , etc ... e v_C , v_D , etc ... che sono numeri (per convenzione interi) che rappresentano *coefficienti di reazione* che manifestano il numero di moli di ciascun reagente consumato e il numero di moli di ciascun prodotto formato nella reazione.

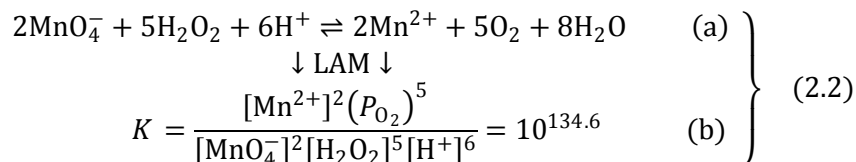
I coefficienti di reazione, v_A , v_B , etc ... e v_C , v_D , etc ..., dopo che i loro valori sono stati adeguati al principio di conservazione della massa e della carica, manifestano la *stechiometria* di una reazione. Infatti, essi sono anche chiamati *coefficienti stechiometrici* della reazione.

L'obbedienza a queste prescrizioni giustifica l'applicazione del termine equazione all'array di simboli usato per rappresentare una reazione chimica.

Lo schema (2.2) è un'istanza dello schema (2.1), che presenta la reazione di conversione del perossido di idrogeno a ossigeno da parte del permanganato, in cui si può vedere un'implementazione delle regole enunciate sopra per scrivere un'equazione chimica.

Vi sono rispettivamente 2 atomi di manganese, 10 atomi di ossigeno e 16 atomi di idrogeno sia fra i reagenti che fra i prodotti. Del resto, la carica totale recata

dai reagenti è +4 che è identica alla carica di due ioni Mn^{2+} che appaiono fra i prodotti.



La Legge di Azione di Massa è formulata attraverso le concentrazioni molari di equilibrio di reagenti e prodotti che sono indicate con il simbolo [...], in cui “...” è un segnaposto per il simbolo di un reagente o un prodotto della reazione (e.g., [...] = [A], [B], etc..., [C], [D], etc...).

La LAM (Legge di Azione di Massa) applicata alla reazione generica $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D + \dots$ produce il rapporto di concentrazioni dello schema (2.1)(b) che, quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio, deve essere uguale a un valore caratteristico della reazione che è chiamato *costante di equilibrio* e indicato con il simbolo K .

Tuttavia, nel caso di reazioni che consumano o producono sostanze allo stato gassoso, la concentrazione di equilibrio del gas è sostituita dalla sua pressione parziale espressa in atmosfere e che, per un gas X, può essere indicata con il simbolo P_X .

Per esempio, nel caso della reazione (2.2)(a), che produce ossigeno, $[\text{O}_2]$ è sostituito con P_{O_2} nell'espressione della costante di equilibrio.

Per convenzione, eventuali solidi che appaiono fra i reagenti o i prodotti di una reazione e l'acqua, che è il solvente, sono omessi dall'espressione della costante di equilibrio poiché la loro concentrazione è costante e può essere incorporata nella costante di equilibrio.

Qualunque reazione che abbia un significato ha una costante di equilibrio che, tuttavia, dipende dalla temperatura. Da ciò si deve dedurre che la temperatura di reazione è un potente mezzo per controllare e modulare la conversione di reagenti in prodotti.

Le concentrazioni di equilibrio, come sottolineato dal nome stesso, sono le concentrazioni di reagenti e prodotti dopo che la reazione ha raggiunto uno stato di

equilibrio in cui la velocità della reazione di conversione di reagenti in prodotti (reazione diretta: $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_C C + \nu_D D + \dots$) è identica alla velocità con cui i prodotti sono di nuovo convertiti in reagenti (reazione inversa: $\nu_C C + \nu_D D + \dots \rightarrow \nu_A A + \nu_B B + \dots$).

Infatti, l'equilibrio di una reazione chimica è *dinamico* poiché corrisponde all'uguaglianza delle velocità delle reazioni diretta e inversa. Sotto questa condizione la concentrazione di ciascun reagente e prodotto raggiunge un definito valore che è la *concentrazione di equilibrio*.

È fondamentale distinguere le concentrazioni di equilibrio dalle cosiddette *concentrazioni analitiche*.

Le concentrazioni analitiche sono le concentrazioni calcolate dalla quantità di ciascun reagente (e, eventualmente, prodotto) che è stato introdotto dall'esterno in una soluzione o altro mezzo per eseguire la reazione e che noi ritroveremmo invariate se non avvenisse alcuna reazione chimica.

In altre parole, le concentrazioni analitiche corrispondono a ciò che noi mettiamo e sono sotto il nostro diretto controllo.

L'effetto delle reazioni chimiche è quello di convertire, in tutto o in parte, le sostanze introdotte dall'esterno in altre specie chimiche cosicché la loro concentrazione sarà diversa da quella che sarebbe stata in assenza di reazioni.

In quel che segue, le concentrazioni analitiche molari saranno indicate, quando giudicato conveniente, includendo il simbolo della sostanza fra doppie parentesi quadre, i.e., [[...]]. Di conseguenza, l'effetto delle reazioni chimiche è semplicemente quello di convertire le concentrazioni analitiche, [[...]], di reagenti e prodotti, nelle corrispondenti concentrazioni di equilibrio, [...].

In alternativa, il simbolo usuale per indicare la concentrazione analitica molare di una sostanza X sarà C_X .

Prego nota che una sostanza che non è stata deliberatamente introdotta dall'esterno ha una concentrazione [[...]] = 0 ma può avere [...] ≠ 0 se essa è prodotta da una qualche reazione che coinvolge le sostanze presenti. È anche possibile che una sostanza abbia [[...]] ≠ 0 ma [...] ≈ 0, il che significa che vi è una qualche reazione che converte pressoché completamente la sostanza iniziale

in un prodotto. Una sostanza presente nell'ambiente di reazione ma che non partecipa ad alcuna reazione avrà $[[\dots]] = [\dots] \neq 0$ ma, ovviamente, non è di alcun significato una sostanza che avesse $[[\dots]] = [\dots] = 0$.

Il chimico in generale e il chimico analitico in particolare è sempre interessato alla *resa* di una data reazione sotto determinate condizioni.

Qualitativamente la resa di una reazione allude alla misura in cui i reagenti sono convertiti in prodotti. Infatti, solo una frazione dei reagenti verrà, in generale, convertita nei prodotti poiché una reazione invariabilmente decorre fino a che è raggiunto uno stato di equilibrio in cui tutte le concentrazioni di equilibrio delle sostanze o specie che partecipano alla reazione sono diverse da zero.

La stima quantitativa della resa di una reazione implica il confronto fra le concentrazioni analitiche dei reagenti, (i.e., $[[\dots]]$) con le loro concentrazioni all'equilibrio, (i.e., $[\dots]$) poiché le concentrazioni di equilibrio dei reagenti manifestano la concentrazione dei reagenti che non è stata convertita in prodotti.

È possibile che in alcuni casi la concentrazione di uno o più reagenti che resta all'equilibrio sia prossima a zero (i.e., $[\dots] \approx 0$). Ciò significa che la reazione decorre con una resa molto alta (in astratto, prossima al 100%) ed è usuale descrivere tale situazione dicendo che la reazione avviene *quantitativamente* il che significa che la reazione decorrerà fino a quando la concentrazione di almeno uno dei reagenti è stata ridotta a un valore insignificante e nuovi prodotti non possono essere più formati in mancanza di uno dei reagenti.

Il reagente che prima degli altri è ridotto a zero durante una reazione quantitativa è chiamato *reagente limitante* il che significa che la reazione non potrà formare in nessun caso una concentrazione maggiore di prodotti di quella consentita dalla concentrazione del reagente limitante che viene esaurito completamente dalla reazione.

Naturalmente, è possibile che tutti i reagenti siano limitanti ma questo è un caso molto particolare in cui tutti i reagenti sono stati introdotti a concentrazioni analitiche che stanno fra di loro esattamente come i corrispondenti coefficienti stechiometrici.

2.1.1 *Stato standard e verso spontaneo delle reazioni*

Il rapporto di concentrazioni, che esprime la costante di equilibrio, K , dello schema (2.1)(b), espone a numeratore le concentrazioni di equilibrio dei prodotti e a denominatore le concentrazioni di equilibrio dei reagenti (ciascuna concentrazione elevata ad un coefficiente pari al coefficiente stechiometrico della sostanza nell'equazione chimica).

È ovvio che un valore elevato della costante di equilibrio favorisca la resa della reazione e un valore basso la deprima.

Tuttavia, il valore numerico di una costante di equilibrio non ha un significato univoco rispetto alla resa di reazione poiché esso dipende drammaticamente dai coefficienti di reazione che possono essere diversi per reazioni diverse.

Pertanto, non è né saggio né corretto confrontare le costanti di equilibrio di reazioni di diversa stechiometria per dedurne la resa.

Tuttavia, è possibile, con una semplice elaborazione, attribuire un significato al valore della costante di equilibrio indipendentemente da quale possa essere la stechiometria della reazione a cui si riferisce.

Ciò richiede l'introduzione del concetto di *stato standard di una reazione* che è anche utile per introdurre un certo numero di termini che aiutano nella presentazione delle reazioni chimiche.

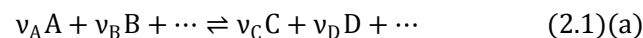
Per *stato standard di una reazione*, s'intende una condizione in cui le concentrazioni e/o pressioni parziali in atmosfere (se alla reazione partecipano gas) di reagenti e prodotti sono unitarie.

Nello stato standard della reazione sono anche supposte essere presenti eventuali fasi solide di composizione costante che partecipassero, fra i prodotti o i reagenti, alla reazione. Sarebbe meglio chiamare lo stato standard di una reazione *stato standard di non equilibrio della reazione* poiché ciò renderebbe esplicito il fatto che lo stato standard di una reazione non è, in generale, uno stato di equilibrio, e reagenti saranno trasformati in prodotti, o viceversa, per raggiungere l'equilibrio.

Il verso in cui avviene una reazione, a partire da uno stato iniziale di non equilibrio coincidente con il suo stato standard, si può immediatamente determinare dal valore della sua costante di equilibrio.

Una reazione, sotto condizioni standard, procede da sinistra a destra (trasformando reagenti in prodotti), se la sua costante di equilibrio è maggiore di uno, e da destra verso sinistra (trasformando prodotti in reagenti), se la costante di equilibrio è minore di uno.

Considera la reazione chimica generica dello schema (2.1):



La LAM (Legge di Azione di Massa) applicata alla reazione (2.1)(a) produce la seguente relazione (2.1)(b) che deve essere soddisfatta all'equilibrio:

$$K = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} \dots}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} \dots} \quad (2.1)(b)$$

È facile verificare che lo stato standard di una reazione non è in generale uno stato di equilibrio poiché, se alle concentrazioni di equilibrio che compaiono nell'equazione (2.1)(b) vengono sostituiti i valori unitari delle concentrazioni dello stato standard, il secondo membro dell'equazione sarà sempre unitario e quindi, praticamente sempre, diverso da K , eccetto nel caso sporadico in cui $K = 1$ che rappresenta l'unico caso (su molti milioni di reazioni per cui $K \neq 1$) in cui lo stato standard della reazione è uno stato di equilibrio. Di conseguenza, se $K \neq 1$, com'è generalmente il caso, la reazione (2.1)(a) nel suo stato standard non è all'equilibrio e reagenti sono trasformati in prodotti o viceversa al fine di produrre uno stato (*stato di equilibrio*) in cui è verificata la condizione (2.1)(b).

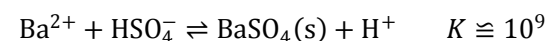
Se $K > 1$, lo stato di equilibrio può essere raggiunto, a partire dallo stato standard della reazione, solo se le concentrazioni dei prodotti (che costituiscono il numeratore della (2.1)(b)) sono aumentate e le concentrazioni dei reagenti che costituiscono il denominatore della (2.1)(b) sono diminuite. Ciò si ottiene se la reazione procede da sinistra a destra.

Nel caso in cui $K < 1$, un ragionamento analogo conduce alla conclusione che la reazione nel suo stato standard deve procedere da destra a sinistra, al fine di au-

mentare la concentrazione dei reagenti e diminuire quella dei prodotti, come necessario per raggiungere lo stato di equilibrio.

Quando una reazione ha $K > 1$, noi diremo che essa è *a favore dei prodotti* e ciò significa che nel suo stato standard avviene la trasformazione di reagenti in prodotti.

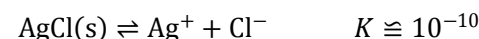
Per esempio la reazione di precipitazione del solfato di bario da una soluzione acida avviene secondo la reazione:



La reazione è nel suo stato standard quando, in una soluzione in contatto con $\text{BaSO}_4(\text{s})$, le concentrazioni di Ba^{2+} , di HSO_4^- e di H^+ sono tutte uguali a 1 molare. La costante di equilibrio della reazione è > 1 . Quindi, nello stato standard descritto sopra noi osserveremo ulteriore precipitazione di bario solfato dalla soluzione.

Per contro, una reazione procederà, sotto condizioni standard, da destra a sinistra, e sarà detta *a favore dei reagenti*, se $K < 1$.

Per esempio, la reazione di dissoluzione di $\text{AgCl}(\text{s})$ in acqua:



ha $K < 1$ e uno stato standard in cui le concentrazioni di Ag^+ e di Cl^- sono uguali a 1 molare. Se $\text{AgCl}(\text{s})$ viene messo in contatto con una tale soluzione non si avrà dissoluzione del precipitato; infatti, la reazione decorrerà da destra a sinistra con formazione di $\text{AgCl}(\text{s})$.

E' bene sottolineare che, se una reazione è a favore dei prodotti, non significa che in qualunque situazione la reazione decorrerà da sinistra a destra. Infatti, strettamente, sarà così solo se reagenti e prodotti hanno una concentrazione unitaria.

Una reazione a favore dei prodotti può comunque essere forzata a procedere da destra verso sinistra (trasformando prodotti in reagenti) se la concentrazione dei reagenti è sufficientemente bassa e/o quella dei prodotti sufficientemente alta. Per esempio, il bario solfato si scioglie, sebbene limitatamente, in acqua poiché

in acqua la concentrazione iniziale di Ba^{2+} e HSO_4^- è zero. Lo stesso rilievo si applica alle reazioni a favore dei reagenti.

Tuttavia, la direzione in cui una reazione procede, a partire dal suo stato standard, fornisce un'utile indicazione sulla *tendenza della reazione ad avvenire*.

È usuale attribuire a una reazione un *verso spontaneo* che coincide con il verso in cui la reazione avviene nel suo stato standard. Pertanto, il verso spontaneo della reazione di formazione del bario solfato è $\text{Ba}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+$, mentre, il verso spontaneo della reazione di dissoluzione dell'argento cloruro è $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$.

2.1.2 Ambiente di reazione

Il limite della descrizione di una reazione chimica attraverso un'equazione consiste nel fatto che essa non dà, in generale, nessuna informazione di come le sostanze impiegate per eseguire una data reazione sono introdotte né sull'ambiente chimico in cui una reazione avviene.

Infatti, l'equazione chimica è una descrizione sintetica della reazione in cui sono espresse solo le sostanze che sono in effetti trasformate nel corso della reazione.

Tuttavia, il chimico che deve condurre una reazione deve introdurre in qualche modo delle sostanze che o sono esse stesse i reagenti o sono dei precursori da cui i reagenti che appaiono nella reazione sono formati *in situ*.

I reagenti o i loro precursori devono essere collocati in un ambiente che ne favorisca il contatto poiché è del tutto evidente che, affinché dei reagenti possano, in effetti, reagire, essi devono venire in intimo contatto e nessuna reazione sarà possibile se questa condizione non è assicurata.

Si possono immaginare diversi modi in cui sostanze prestabilite che funzionano da reagenti o da precursori in una reazione chimica possono essere messe in intimo contatto in modo da innescare la reazione, e i modi possibili dipendono anche dalla natura specifica di reagenti e prodotti.

Tuttavia, si deve constatare che nella stragrande maggioranza dei casi l'intimo contatto fra i reagenti di una reazione è creato dissolvendo appropriate sostanze

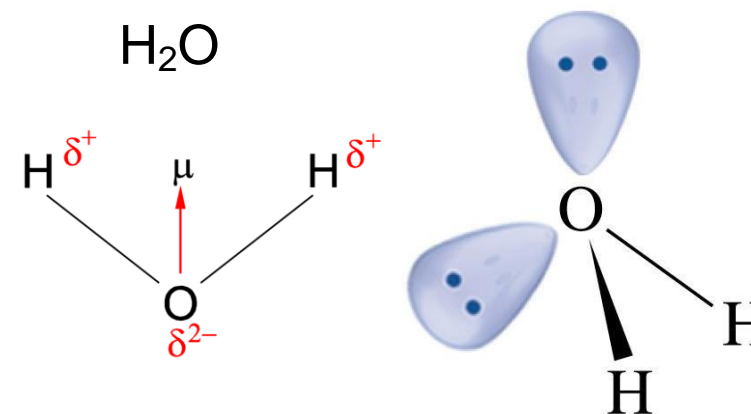


Figura 2.1 Rappresentazioni della struttura tetraedrica dell'acqua con la distribuzione asimmetrica della carica elettronica che crea un dipolo permanente con un eccesso di carica negativa che risiede sull'atomo di ossigeno.

in un appropriato solvente a formare una soluzione in cui sono dispersi i reagenti e sono formati i prodotti. La ragione di ciò è che una molecola dissolta in una soluzione è sottoposta a incessanti movimenti che favoriscono il suo incontro con altre molecole nella stessa soluzione anch'esse sottoposte a un movimento incessante.

Inoltre, si deve constatare che, nella stragrande maggioranza dei casi pratici che interessano la chimica analitica, il solvente usato è l'acqua cosicché la maggior parte delle analisi chimiche basate sull'esecuzione di una qualche reazione vengono condotte, come si suol dire, *per via umida*.

Si può aggiungere anche che molte tecniche strumentali di analisi richiedono che l'analita venga presentato allo strumento sotto forma di un'appropriata soluzione.

Di qui si deve capire che il solvente acqua e le soluzioni acquose giocano un ruolo fondamentale nell'analisi chimica.

Alcuni solventi in cui può avvenire una reazione non hanno un ruolo specifico nella reazione e si comportano in maniera passiva assicurando esclusivamente la dispersione e il movimento dei reagenti.

L'acqua, per contro, ha in generale un ruolo attivo e interagisce fortemente con i reagenti orientandone e, eventualmente, modificandone la reattività.

Molte delle proprietà dell'acqua dipendono dalle caratteristiche peculiari della molecola H_2O .

Come si vede dalla Figura 2.1, l'acqua ha una struttura tetraedrica distorta con due coppie di elettroni e due atomi di idrogeno che occupano i vertici del tetraedro.

L'*elettronegatività* degli atomi di ossigeno è molto maggiore di quella degli atomi di idrogeno per cui gli elettroni dei due legami O-H sono spostati verso l'ossigeno che assume una parziale carica negativa mentre gli atomi di idrogeno assumono una parziale carica positiva.

Il risultato di ciò, è che la molecola di acqua è *polare* ed è dotata di un dipolo elettrico permanente di 1.85 Debye. Le conseguenze di ciò sono spettacolari.

Tabella 2.1 Regole di solubilità dei composti ionici in acqua.

Sali ionici solubili
1→Tutti i comuni composti degli ioni del Gruppo 1A (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc...) e dello ione ammonio (NH_4^+).
2→Tutti i comuni nitrati (NO_3^-), acetati (CH_3COO^-) e la maggior parte dei perclorati sono solubili.
3→Tutti i comuni cloruri (Cl^-), bromuri (Br^-), e ioduri (I^-) sono solubili eccetto quelli di Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ e Hg_2^{2+} .
4→Tutti i comuni solfati (SO_4^{2-}) sono solubili eccetto quelli di Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , e Pb^{2+} .
Sali ionici insolubili
1→Tutti i comuni idrossidi dei metalli sono insolubili, eccetto quelli del Gruppo 1A e quelli dei cationi più pesanti del Gruppo 2° a cominciare da Ca^{2+} .
2→Tutti i comuni carbonati (CO_3^{2-}) e fosfati (PO_4^{3-}) sono insolubili eccetto quelli dei cationi del Gruppo 1A e di ammonio (NH_4^+)
3→Tutti i comuni solfuri (S^{2-}) sono insolubili eccetto quelli del Gruppo 1A del Gruppo 2A e di ammonio

I solidi ionici, di cui esiste un vasto assortimento (a cominciare dal sodio cloruro, NaCl) sono dissolti in acqua formando ioni positivi e negativi poiché la polarità dell'acqua indebolisce le interazioni elettriche fra anione e catione.

Inoltre, l'acqua stabilisce legami covalenti (chiamati *legami di coordinazione*) attraverso la donazione dei suoi elettroni agli orbitali usualmente incompleti dei cationi metallici che formano i solidi ionici.

I sali ionici sono chiamati *elettroliti* poiché le loro soluzioni (*soluzioni elettrolitiche*) conducono la corrente elettrica.

I cationi metallici esistono in acqua sotto forma di cationi idratati che recano stabilmente legate un certo numero di molecole di acqua che sono orientate secondo posizioni geometricamente fisse.

Il fatto che gli ioni metallici recano legate un certo numero di molecole di acqua, e non esistono in soluzione sotto forma di cationi liberi, ha conseguenze di vasta portata per la chimica analitica.

Tuttavia, l'acqua non dissolve tutti i solidi ionici e alcuni sono poco solubili o scarsamente solubili.

Le regole guida, che consentono di stabilire se un sale ionico è solubile in acqua oppure è solo scarsamente solubile, per i comuni composti ionici si possono vedere nella Tabella 2.1.

Un assortimento di solidi ionici, che possono essere dissolti in acqua, sono usati come reagenti in una varietà di reazioni.

In molti casi solo uno dei due componenti di un solido ionico (o l'anione o il catione) è richiesto come reagente in una reazione.

Il solido ionico sarà quindi, in generale, un precursore del reagente richiesto che è formato a seguito della dissoluzione e disgregazione del solido ionico.

La reazione di disgregazione del solido ionico in acqua è in genere sottaciuta e data per scontata e la reazione di interesse è scritta direttamente in forma ionica usando il catione o l'anione come reagente.

I sali dei cationi dei metalli alcalini con una varietà di anioni sono in genere solubili e sono usati per introdurre uno specificato anione in una soluzione quando l'anione è richiesto per una particolare reazione.

In questo caso, il catione alcalino (o altro catione) è chiamato *ione spettatore* poiché non è richiesto dalla reazione ed è usato solo per veicolare l'anione.

In genere, agli ioni spettatori non si dà alcuna considerazione, eccetto il caso in cui essi modificano in qualche modo le proprietà della soluzione.

Viceversa, cloruri, bromuri, perclorati e nitrati i cui, sali con una varietà di cationi sono solubili, sono spesso impiegati per introdurre un catione richiesto da una reazione in una soluzione.

In questo caso è l'anione che ricopre il ruolo di ione spettatore e le reazioni che coinvolgono il catione metallico sono scritte in forma ionica esponendo il catione fra i reagenti.

In generale, una reazione chimica va sempre scritta in maniera che esponga, per quanto possibile e per quanto le conoscenze lo consentano, le reali specie chimiche che sono interconvertite nella reazione e non i loro precursori.

Per esempio, se il nitrato (NO_3^-) richiesto in una reazione è introdotto in soluzione sotto forma di sodio nitrato (NaNO_3), non bisognerebbe scrivere fra i reagenti NaNO_3 , che non esiste nella soluzione, ma NO_3^- che è, per assunto, la specie che è convertita.

L'acqua dissolve anche molte sostanze covalenti. Lo zucchero alimentare (saccarosio, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{11}$) e l'alcool ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) delle bevande alcoliche sono esempi familiari.

Queste sostanze contengono legami polari O-H (come l'acqua), che interagiscono con quelli dell'acqua. Tuttavia, sebbene queste sostanze si dissolvano, esse non si dissociano in ioni ma restano come molecole intatte. Le loro soluzioni, a differenza di quelle dei sali ionici, non conducono la corrente elettrica e, pertanto, queste sostanze sono chiamate non-elettroliti.

Un gruppo molto importante di molecole covalenti contenenti idrogeno interagiscono con l'acqua così efficacemente da produrre ioni attraverso la dissociazione di protoni. Queste molecole sono chiamate acidi e verranno estensivamente trattate in quel che segue.

2.2 Classificazione delle reazioni chimiche

Dall'esame di un gran numero di reazioni chimiche, sono emersi alcuni principali patterns attraverso cui hanno luogo i cambiamenti chimici.

In questo paragrafo, vengono rivisti brevemente i principali patterns di interazione fra sostanze che sono utili al chimico analitico per la comprensione di un metodo di analisi e che saranno studiati più dettagliatamente nei successivi capitoli.

2.2.1 Reazioni Acido-Base

Probabilmente, le interazioni Acido-Base (o, semplicemente, AcidoBase) sono le più diffuse in natura e nei sistemi biologici.

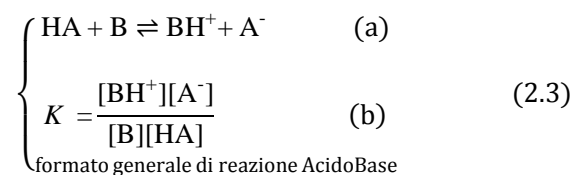
Questo tipo d'interazione, nella sua forma fondamentale, consiste nel trasferimento di un protone da una molecola o specie chimica che contiene idrogeno (e che è chiamato *acido*) a una seconda molecola ricca di elettroni che stabilisce un legame covalente con il protone liberato dall'acido (e che è chiamata *base*).

Il termine *base*, usato per una specie chimica che accetta un protone da un acido, è molto appropriato in considerazione del fatto che la base costituisce un approdo per il protone.

Infatti, la caratteristica strutturale fondamentale di una base è la presenza, su qualche atomo della sua struttura, di una coppia di elettroni solitari che serve per creare un legame covalente con il protone che è privo di elettroni.

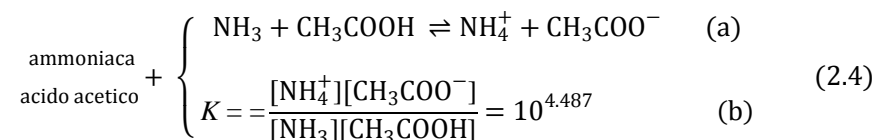
Questa definizione è nota come definizione di acidi e basi secondo Brønsted-Lowry.

Il modo generale di descrivere una reazione AcidoBase è presentato nello schema (2.3):



che è simile allo schema (2.1) ma è stato messo in evidenza il trasferimento di protoni fra l'acido HA e la base B.

Lo schema (2.4) è un caso specifico dello schema (2.3), in cui una reazione AcidoBase ha luogo fra l'acido acetico e la base ammoniacca:



Dal valore della costante di equilibrio si può giudicare che la reazione fra acido acetico e ammoniacca è a favore dei prodotti.

Nello schema (2.3), le coppie di specie HA/A⁻ e BH⁺/B, che differiscono per un singolo protone, sono chiamate *coppie coniugate AcidoBase*.

Per esempio CH₃COOH/CH₃COO⁻, dello schema (2.4), sono una coppia coniugata AcidoBase essendo CH₃COOH l'acido e CH₃COO⁻ la base della coppia coniugata.

Altrettanto può dirsi della coppia NH₄⁺/NH₃ in cui lo ione ammonio ricopre il ruolo di acido e l'ammoniaca il ruolo di base della coppia coniugata ammonio/ammoniaca.

Lo schema di acidi e basi di Brønsted-Lowry è molto intrigante poiché il trasferimento di un protone da un acido crea una specie (la base coniugata) che può accettare un protone ed è quindi una base.

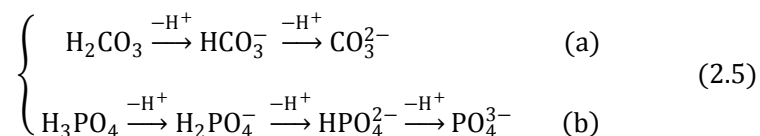
Simmetricamente viene creato un acido da una base dopo aver legato il protone che può essere di nuovo rilasciato.

In definitiva, vi è sempre un acido da cui deriva una base e sempre una base da cui deriva un acido e il concetto di acido non può essere disgiunto da quello di base.

Esistono milioni di molecole che contengono idrogeno e, in astratto, ciascuna di queste molecole può avere, e molte hanno, la capacità di trasferire protoni.

Una molecola che contiene molti atomi di idrogeno può trasferire in steps successivi diversi protoni dando luogo a un pattern complesso di coppie coniugate AcidoBase.

Un esempio tipico è l'acido carbonico, H_2CO_3 , che può dissociare due protoni, secondo la sequenza di reazioni (a), o l'acido fosforico, H_3PO_4 , che ne può dissociare tre, secondo la sequenza di reazione (b), dello schema (2.5):



L'acido acetico e l'ammonio sono acidi *monoprotici* mentre acido carbonico e acido fosforico sono acidi *poliprotici* (rispettivamente, *diprotico* e *triprotico*).

La *protovalenza* di un acido è, per definizione, il numero di protoni che esso può dissociare ed esistono acidi tetraprotici, pentaprotici, etc... la cui protovalenza è, rispettivamente, quattro, cinque, etc...

Lo schema di acidi e basi di Brønsted-Lowry contempla una terza categoria di sostanze o specie chimiche chiamate *anfolti*.

Infatti, una sostanza che contemporaneamente contiene idrogeno e coppie di elettroni solitari può funzionare sia da acido che da base e sostanze o specie chimiche dotate di questa duplice attitudine sono chiamate *sostanze anfiprotiche*.

L'acqua è l'esempio più noto e più importante di una sostanza anfiprotica poiché può dissociare un protone (com'è tipico di un acido) formando lo ione OH^- (ione idrossile) o può accettare un protone da un acido (com'è tipico di una base) formando lo ione H_3O^+ che rappresenta il protone idratato.

Molte delle speciali proprietà dell'acqua come solvente dipendono dalla sua natura anfiprotica che difficilmente può essere sovra enfatizzata.

2.2.2 Reazioni di formazione di complessi

Le reazioni di formazione di complessi possono essere considerate un'estensione dello schema di acidi e basi di Brønsted-Lowry in cui l'attenzione è diretta verso le basi.

Le basi emergono dallo schema di Brønsted-Lowry come sostanze o specie chimiche ricche di elettroni che dissipano l'energia dei loro elettroni attraverso

la formazione di legami covalenti con i protoni, che sono centri di carica positiva. Altri centri di carica positiva sono i cationi metallici, M^{z+} , che sono veicolati in una soluzione attraverso la dissoluzione di sali ionici cosicché una base può, in alternativa, dissipare la propria energia formando legami covalenti con un catione metallico.

Il prodotto di tale interazione, che è anche nota come interazione AcidoBase di Lewis, è una specie chimica che è chiamata, per ragioni che saranno presto evidenti, *complesso metallico*. In questo contesto la base è chiamata *legante*. Un legante è, quindi, essenzialmente una base che è impiegata per formare *legami di coordinazione* con cationi metallici.

I complessi metallici più fondamentali sono creati all'atto della dissoluzione di un sale ionico in acqua poiché, essendo l'acqua una base, può formare legami di coordinazione con i cationi metallici.

I complessi dei cationi metallici con il legante acqua sono chiamati *aquocomplessi* (o *acquocomplessi*) e i cationi metallici esistono in acqua invariabilmente sotto forma di aquocomplessi in cui un certo numero di molecole di acqua, che è chiamato *numero di coordinazione* del catione metallico, e indicato con N , sono stabilmente legate al catione.

Il numero di coordinazione, N , è una caratteristica del catione metallico ed è tipicamente compreso fra quattro e sei.

Le molecole di acqua legate a un catione metallico sono orientate nello spazio intorno al catione secondo posizioni geometricamente fisse. Tipicamente, in un aquocomplesso con numero di coordinazione di quattro, le quattro molecole di acqua sono dirette ai vertici di un tetraedro con gli atomi di ossigeno che occupano i vertici del solido e gli atomi di idrogeno all'esterno del suo volume. Un numero di coordinazione di sei implica di solito una situazione simile ma con le molecole di acqua dirette ai vertici di un ottaedro.

Una fondamentale conseguenza di questo stato di cose è che un catione metallico in acqua non corrisponde esattamente al simbolo M^{z+} ma andrebbe indicato più esattamente come $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N^{z+}$. Tuttavia, è abitudine consolidata mantenere il simbolo M^{z+} , che è di gran lunga più semplice, anche per indicare

l'aquocomplesso di un catione sottintendendo le molecole di acqua. Cionondimeno, bisogna sempre ricordare che in acqua $M^{z+} = M(H_2O)_N^{z+}$ poiché ciò ha conseguenze importanti per la chimica AcidoBase.

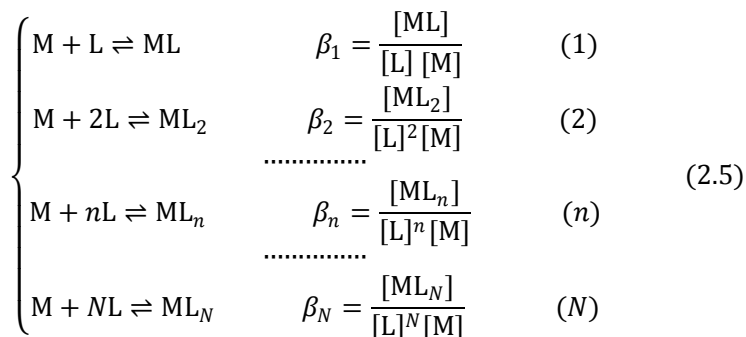
Infatti, l'aquocomplesso di un catione metallico potrebbe, in astratto, e la maggior parte lo sono in pratica, essere considerato un acido nello schema di Brønsted-Lowry poiché esso può dissociare protoni dall'acqua coordinata.

Le reazioni di formazione di complessi in acqua sono invariabilmente reazioni di sostituzione delle molecole di acqua dell'aquocomplesso di un catione metallico con altri leganti (basi) presenti nella soluzione. Un legante è indicato con il simbolo mnemonico L e può essere una molecola neutra o un anione (sebbene la carica sia normalmente omessa dal simbolo per semplicità).

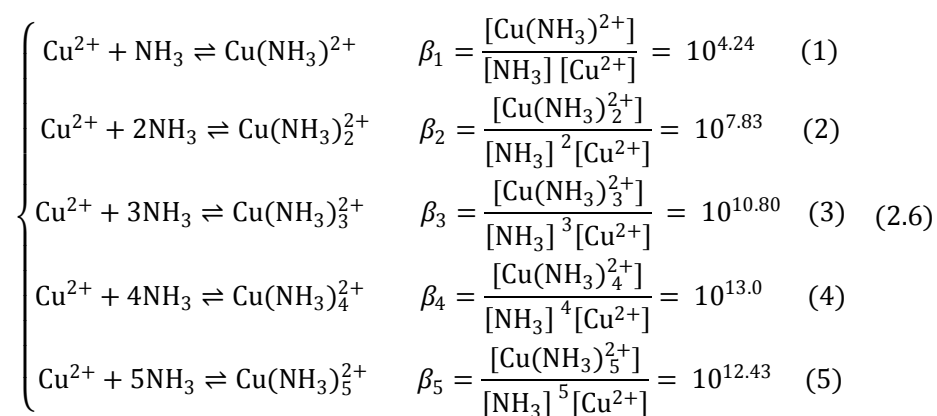
Non un singolo complesso è formato dall'aquocomplesso di un catione metallico con un dato legante ma una profusione di complessi poiché la sostituzione dell'acqua dell'aquocomplesso, da parte di un legante, avviene gradualmente producendo complessi misti in cui 1, 2, ..., n, ..., N molecole di acqua sono via via sostituite dal legante esterno.

Una tale situazione è di solito descritta attraverso un *meccanismo di formazione di complessi* che può comprendere numerose reazioni di sostituzione.

Tipicamente, un meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico M^{z+} e un legante L può avere l'aspetto dello schema (2.5):



Lo schema (2.6) è un'istanza dello schema (2.5), che presenta il meccanismo di formazione di complessi fra il catione Rame(+2) e l'ammoniaca che funziona come legante.



La profusione di specie chimiche che sono formate dall'interazione di un catione metallico con un legante è la ragione per cui a queste reazioni è applicato l'aggettivo *complesso*.

Infatti, storicamente, queste reazioni sono state difficili da riconoscere e districare nonostante spesso esse siano accompagnate da vistosi cambiamenti di colore delle soluzioni. Per esempio, le soluzioni di sali di Rame(+2) possono essere appena colorate in celeste o verde ma esse acquisiscono un colore blu intenso per aggiunta di ammoniaca a causa della formazione degli amminocomplessi dello schema (2.6).

Ciascuna reazione, del meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e un legante, ha una costante di equilibrio che è chiamata *costante di formazione o di stabilità* del complesso e a cui è dedicato il simbolo particolare β_n in cui il pedice n rappresenta il numero di leganti legati al catione metallico.

Non è in generale corretto dire che il pedice n , di β_n , rappresenta il numero di legami di coordinazione fra il catione metallico e il legante poiché alcuni leganti sono in grado di formare più legami con lo stesso catione metallico occupando più di un sito di coordinazione attraverso atomi recanti coppie di elettroni appropriatamente dislocati lungo la loro struttura.

Questo tipo di leganti (cioè leganti in grado di formare due, tre, ..., N, legami di coordinazione con lo stesso catione metallico) sono chiamati *chelanti* o *polidentati* e i corrispondenti complessi sono chiamati *complessi chelati*.

I complessi chelati dei cationi metallici sono particolarmente stabili (i.e., hanno valori delle costanti di formazione elevati) e manifestano meccanismi di formazione di complessi più semplici di quelli dei leganti monodentati.

Per tali ragioni essi hanno un ruolo molto importante nella chimica analitica e nella pratica in generale.

Infatti, un capitolo importante della chimica analitica classica (i.e., le titolazioni complessometriche) è essenzialmente basato sulle proprietà di una particolare classe di leganti, chiamati *acidi poliammino carbossilici*, il cui capostipite è l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) che è anche il più popolare e usato per una varietà di applicazioni che richiedono la segregazione di un catione metallico sotto forma di un suo complesso solubile in acqua.

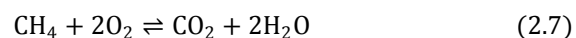
2.2.3 Reazioni di ossidoriduzione (o Redox)

Le reazioni di ossidoriduzione (o Redox) sono probabilmente il più importante dei processi chimici poiché esse includono tutte le reazioni di formazione di un composto dai suoi elementi, le reazioni di combustione, le reazioni che generano elettricità nelle batterie e le reazioni che procurano energia nelle cellule.

È una reazione redox anche la reazione di fotosintesi che avviene nei cloroplasti delle cellule delle piante che è la reazione più importante sulla terra attraverso cui l'energia radiativa, proveniente dal sole, è convertita in energia chimica che è successivamente distribuita a tutti gli organismi viventi.

Storicamente, il termine *ossidazione* era riferito a un processo attraverso cui un composto era convertito in un suo derivato ricco di ossigeno. Cioè ossidazione significava acquisto di ossigeno.

È, per esempio, un'ossidazione, la conversione del metano (CH₄) ad anidride carbonica per combustione all'aria che avviene attraverso la reazione (2.7):



Il carbonio del metano acquista ossigeno nella combustione ed è quindi ossidato.

Ovviamente, poiché una reazione chimica può sempre essere scritta in un verso o in quello opposto, il termine *ossidazione* deve necessariamente essere integrato con un secondo termine che serva per descrivere il processo opposto all'ossidazione e che, quindi, deve consistere in una perdita di ossigeno da parte di un composto che è stato precedentemente ossidato.

Il processo opposto all'ossidazione e corrispondente alla perdita di ossigeno è stato storicamente chiamato *riduzione* poiché, in molti processi industrialmente importanti, come, per esempio, la conversione di minerali nei metalli puri per perdita di ossigeno, si aveva una drammatica riduzione di volume e della massa durante la conversione.

Tuttavia, la semplice reazione (2.7) è piuttosto intrigante e si presta a un'interpretazione alternativa.

Infatti, si può vedere che il carbonio che è ossidato e acquista ossigeno durante la combustione perde, durante la reazione di ossidazione, idrogeno.

Ciò significa che per *ossidazione* si può anche intendere un processo in cui viene perduto idrogeno e, simmetricamente, riduzione è ridefinibile come un processo in cui viene acquistato idrogeno.

Infine, la reazione di combustione (2.7) si può descrivere come un'ossidazione del carbonio, poiché il carbonio perde idrogeno e acquista ossigeno. La reazione opposta alla (2.7) è necessariamente una riduzione del carbonio che si configura come una perdita di ossigeno e un acquisto d'idrogeno.

Una breve riflessione mostrerà un ovvio corollario delle precedenti definizioni.

Se l'ossidazione di un composto avviene attraverso l'acquisto di ossigeno, vi deve essere fra i reagenti della reazione qualche sostanza che provvede l'ossigeno necessario alla ossidazione e, quindi, essa stessa si riduce (poiché perde ossigeno).

Del resto, se la riduzione di un composto avviene attraverso l'acquisto di idrogeno, vi deve essere un secondo composto da cui tale idrogeno è estratto e che quindi si ossida.

In altre parole, l'ossidazione di una sostanza deve necessariamente avvenire in maniera integrata con un processo di riduzione di una seconda sostanza e viceversa.

Quindi, in definitiva, noi perveniamo alla seguente definizione classica di *reazione di ossidoriduzione* (o *reazione redox*)

Una reazione di ossidoriduzione è una reazione in cui un composto si ossida attraverso l'acquisto di ossigeno o la perdita di idrogeno e, contestualmente, un secondo composto si riduce attraverso la perdita di ossigeno o l'acquisto di idrogeno.

Le definizioni classiche dei processi di ossidazione e riduzione attribuiscono un ruolo speciale all'ossigeno e all'idrogeno, e sono state superate da definizioni più generali, ma sono ancora utili per stabilire a colpo d'occhio, in un gran numero di casi, se durante una data reazione una sostanza si ossida o si riduce.

Per esempio, è ovvio che il comune alcool etilico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) è ossidato se, attraverso un qualche processo, esso viene convertito ad acido acetico (CH_3COOH), poiché una tale conversione implica un acquisto di ossigeno e una perdita di idrogeno da parte dell'alcool che è chiaramente evidente confrontando le formule dei due composti.

Il moderno concetto di reazione redox, che incorpora ed estende il concetto classico, sebbene sia più astratto e di più difficile comprensione, si è evoluto, nell'arco di molti decenni, dalla constatazione che un certo numero di reazioni classicamente classificate come ossidoriduzione potevano costituire la base per produrre flussi di elettroni (i.e., correnti elettriche).

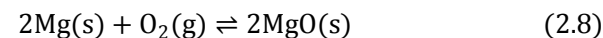
Infatti, l'attuale concetto di reazione redox, prescinde dal ruolo fondamentale attribuito all'ossigeno e all'idrogeno nello schema classico e individua la chiave dell'evento chimico di una reazione redox nel movimento netto di elettroni fra i reagenti della reazione redox.

Secondo il concetto moderno di reazione redox, ossidazione significa perdita di elettroni e riduzione significa acquisto o guadagno di elettroni.

Complessivamente un processo redox è configurato come una reazione in cui vi è un flusso di elettroni diretto da una sostanza o specie chimica che si ossida a una sostanza o specie chimica che si riduce.

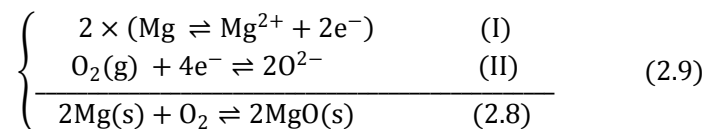
In alcuni casi, il flusso di elettroni celato da una reazione redox è facilmente intuito dalle proprietà di reagenti e prodotti.

Per esempio, l'ossidazione del magnesio in presenza di ossigeno attraverso la reazione (2.8) implica chiaramente un trasferimento di elettroni dagli orbitali atomici del magnesio a quelli dell'ossigeno poiché noi sappiamo che il solido MgO è costituito da arrays ordinati di ioni Mg^{2+} e O^{2-} :

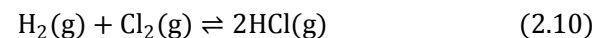


Infatti, noi potremmo persino immaginare che la reazione (2.8) avvenga in due steps distinti. Nel primo step l'atomo di Mg è convertito nello ione Mg^{2+} liberando due elettroni (i.e., $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$). Nel secondo step, gli elettroni liberati dal magnesio sono assunti dall'ossigeno che è convertito nell'anione O^{2-} che è poi ritrovato in MgO (i.e., $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$)

La reazione (2.8) è quindi intesa come costituita da due processi parziali che sono combinati secondo lo schema (2.9) per ottenere il processo redox complessivo:



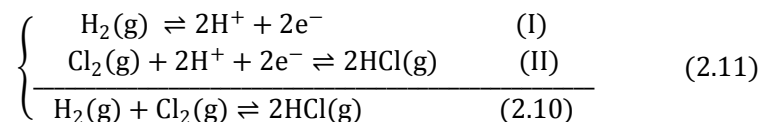
Nel caso della reazione redox (2.10), in cui vi è un acquisto di idrogeno da parte del cloro per formare acido cloridrico allo stato gassoso, il trasferimento di elettroni è più difficile da intuire in quanto HCl è una molecola covalente e non un composto ionico:



Tuttavia, noi sappiamo che il legame covalente H-Cl è polare poiché il cloro è un atomo molto più elettronegativo dell'idrogeno per cui è facile concludere che vi è un parziale trasferimento di carica elettronica dall'idrogeno (che acquisisce

una parziale carica positiva) al cloro (che acquisisce una parziale carica negativa).

Di nuovo noi possiamo immaginare che questo parziale trasferimento di carica avvenga in due steps distinti descritti dallo schema (2.11):

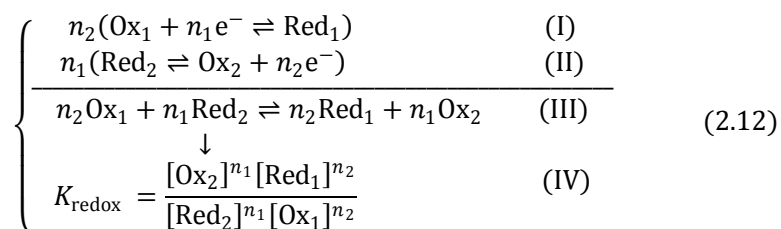


Dal confronto dello schema (2.9) con lo schema (2.11), non emerge una sostanziale differenza fra questi due processi che entrambi sembrano occultare un flusso di elettroni che serve per convertire i reagenti in prodotti e la differenza fra la reazione (2.8) e (2.10) appare solo come una mera questione di gradi.

Il merito fondamentale del moderno concetto di reazione di ossidoriduzione è di aver estratto il flusso di elettroni che avviene in modo occulto durante una reazione redox.

Il flusso di elettroni occultato da una reazione redox può essere dimostrato sperimentalmente conducendo la reazione redox in una *cella galvanica* invece che nell'usuale modo di mescolamento dei reagenti. In tal caso i due processi parziali avvengono in soluzioni o mezzi fisicamente separati connessi esclusivamente da un conduttore elettronico che serve a trasferire gli elettroni prodotti dalla sostanza che si ossida alla sostanza che si riduce.

Di conseguenza una reazione redox potrà sempre essere collocata entro uno schema costituito da due processi parziali che mettono in evidenza il flusso di elettroni occultato dalla reazione. Lo schema (2.12) è una forma generale degli schemi (2.10) e (2.11) che è utile quando si vogliono presentare aspetti delle reazioni redox che prescindono dalla specifica natura di reagenti e prodotti:



La caratteristica dei due processi parziali (2.12)(I) e (2.12)(II) è che essi espongono, fra i reagenti o i prodotti, l'elettrone il quale è anche la particella associata a una corrente elettrica (che è un flusso di elettroni).

Pertanto, è usuale chiamare i processi parziali di una reazione redox *reazioni elettrochimiche*.

Tuttavia, poiché una reazione elettrochimica è solo una delle due componenti di una reazione redox, ciascuno degli steps di una reazione redox è anche chiamato *semireazione* che è un termine più semplice e verrà adottato in quel che segue.

La semireazione (2.12)(I), che espone gli elettroni fra i reagenti, è una *semireazione di riduzione*, mentre la semireazione (2.12)(II) è una semireazione di ossidazione, poiché espone gli elettroni fra i prodotti. Il flusso degli elettroni, che è esplicito per le semireazioni, è occultato nella reazione redox (2.12)(III) poiché le semireazioni sono combinate con coefficienti appropriati per elidere gli elettroni.

Difficoltà possono sorgere in molti casi nello stabilire la natura redox di una reazione dall'equazione chimica che la rappresenta poiché il flusso di elettroni, che è al cuore di una reazione redox, è occultato nel modo usuale in cui un'equazione chimica è scritta.

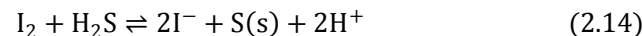
A tal fine si può utilizzare, in molti casi, il criterio classico basato sulla perdita di ossigeno o acquisto di idrogeno.

Per esempio, il processo industriale, di estrazione dello stagno dal suo minerale cassiterite (SnO_2), per riscaldamento con polvere di carbonio attraverso la reazione (2.13), è chiaramente una riduzione dello stagno che avviene con perdita di ossigeno e un'ossidazione del carbonio che acquista l'ossigeno liberato dalla cassiterite:



Tuttavia, tale criterio non è applicabile a un gran numero di reazioni redox in cui, per esempio, non sono coinvolti né ossigeno né idrogeno.

Questo è, per esempio, il caso della reazione (2.14) che è una reazione redox utilizzata in analisi chimica per la determinazione del solfuro:



Quando il criterio classico di reazione redox non è applicabile, per stabilire che una reazione è di natura redox occorrerà in qualche modo dimostrare il flusso di elettroni che è il criterio fondamentale per una reazione redox.

Ciò può essere fatto decomponendo la reazione in due semireazioni che espongono esplicitamente il flusso di elettroni o ricorrendo al formalismo della *carica elettrica formale* o *numero di ossidazione*.

Il formalismo della carica elettrica formale o del numero di ossidazione è un sistema molto ingegnoso per monitorare quali atomi perdono elettroni e quali li acquistano durante una reazione.

In questo formalismo, nominalmente tutti i legami chimici di una molecola sono convertiti in legami ionici e tutti gli atomi in ioni cosicché una molecola è descritta come un aggregato di ioni positivi e negativi.

La conversione degli atomi di una molecola in ioni avviene tenendo conto della elettronegatività degli atomi coinvolti in un legame covalente. Gli elettroni dei legami covalenti sono attribuiti all'atomo più elettronegativo, la cui carica diventerà più negativa di quello che realmente è, mentre, contestualmente, la carica dell'atomo meno elettronegativo diventerà più positiva.

Legami covalenti fra atomi identici (o con la stessa elettronegatività) sono trattati in maniera diversa attribuendo un singolo elettrone del legame a ciascun atomo.

Una volta che gli atomi di un composto sono stati convertiti formalmente in anioni e cationi, ciascuno recante una carica elettrica formale, sarà molto facile dal confronto della carica degli atomi fra i reagenti e quella nei prodotti stabilire quale atomo si sia ossidato e quale si sia ridotto.

La carica formale (che può essere positiva o negativa) attribuita a ciascun atomo in un composto a seguito del processo descritto è chiamata *numero di ossidazione* (che è un numero intero, che può essere sia positivo che negativo).

Un elemento è ossidato se durante la reazione il suo numero di ossidazione aumenta (in senso relativo) ed è ridotto quando il suo numero di ossidazione diminuisce nella conversione da reagenti a prodotti.

Il flusso di elettroni, e la natura redox di una reazione, sono dimostrati se i numeri di ossidazione di almeno due elementi cambiano in senso opposto durante la reazione.

Dalle regole di attribuzione degli elettroni di legame si possono fare un certo numero di deduzioni.

In primis, un elemento puro avrà sempre numero di ossidazione zero qualunque possa essere la composizione delle molecole che lo compongono.

Pertanto, è zero il numero di ossidazione dell'ossigeno molecolare sia se presente come O₂ che come O₃ (ozono); è zero il numero di ossidazione dello zolfo elementare anche se composto da molecole S₈; è ancora zero il numero di ossidazione dello iodio che appare come reagente nella reazione (2.14).

Nella reazione (2.14), la conversione in ioni di H₂S (acido solfidrico) avviene attribuendo allo zolfo i quattro elettroni dei due legami H-S, cosicché il formato ionico di H₂S è (2H⁺, S²⁻). Del resto, il numero di ossidazione dello zolfo fra i prodotti è zero e il formato ionico di HI è (H⁺, I⁻). L'analisi di questa situazione è molto semplice.

Lo zolfo è convertito da S⁻² a S e la sua carica elettrica formale aumenta (in senso relativo) di due unità. Cioè, il numero di ossidazione dello zolfo passa da -2 a zero a seguito della reazione (2.14) cosicché lo zolfo è ossidato (perdita di elettroni).

Lo iodio è convertito da I₂ a I⁻ e la sua carica elettrica formale diminuisce (in senso relativo) di un'unità per ogni atomo di iodio. Cioè, il numero di ossidazione dello iodio passa da zero a -1 a seguito della reazione (2.14) cosicché lo iodio è ridotto (acquisto di elettroni).

In definitiva vi è un flusso di elettroni diretto dallo zolfo allo iodio che ha luogo mentre la reazione (2.14) decorre da sinistra a destra ed essa è quindi una reazione redox. L'idrogeno che partecipa alla reazione redox (2.14) è un elemento spettatore poiché il suo numero di ossidazione non è modificato.

In pratica, per dimostrare il flusso di elettroni in una reazione attraverso l'uso dei numeri di ossidazione sarà necessario conoscere in che modo gli atomi di tutte le molecole dei reagenti e dei prodotti sono fra loro legati. Ciò è necessario per attribuire gli elettroni di legame e creare gli ioni in base all'elettronegatività degli elementi che partecipano al legame.

In un certo numero di casi questo processo può incorrere in difficoltà derivanti dalla mancanza di conoscenza della struttura dei composti o specie chimiche coinvolte nella reazione che, normalmente, sono esposti in un'equazione chimica solo attraverso la loro composizione.

In generale, queste difficoltà possono essere risolte o ricorrendo a un certo numero di regole standard per attribuire il numero di ossidazione o, in caso di dubbi, ricorrendo alla formula di struttura del composto e procedendo alla creazione degli ioni come descritto sopra.

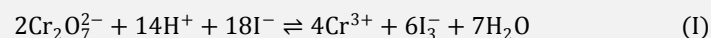
Le regole standard per attribuire i numeri di ossidazione agli elementi di un composto, esclusivamente sulla base della sua composizione, sono presentate nella Tabella 2.2 e nel Box 2.1 è presentato un esempio del modo in cui queste regole possono essere applicate.

La tavola periodica degli elementi è di grande aiuto, sia perché espone l'elettronegatività degli elementi, che è necessaria nell'attribuzione della carica elettrica formale, sia perché mostra gli stati di ossidazione più comuni di ciascun elemento.

Il Box 2.2 è un complemento a questa presentazione che introduce le reazioni redox cosiddette di *comproporzione* e *disproporzione* che sono reazioni redox molto speciali.

Box 2.1 Uso delle regole del numero di ossidazione della Tabella 2.2

La reazione (I) è un'importante reazione della chimica analitica in cui viene prodotto lo ione triioduro (I_3^-) per reazione fra dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) e ioduro (I^-):



Per dimostrare il flusso di elettroni nella reazione (I) si può considerare il numero di ossidazione del Cromo fra i reagenti e i prodotti.

Tabella 2.2 Regole per stabilire il numero di ossidazione degli elementi di una sostanza o specie chimica sulla base della sola composizione.

1	Il numero di ossidazione di tutti gli elementi allo stato libero è zero.	O_2 , H_2 , S_8 , Cl_2 , Na, Ca, Fe, Zn, etc...
2	Il numero di ossidazione dell'idrogeno in tutti i suoi composti è +1, ad eccezione degli idruri metallici (e.g., NaH, CaH_2) in cui è -1.	H_2O , CH_4 , HF, CH_2O , NH_3 etc...
3	Il numero di ossidazione dei metalli alcalini (e.g., sodio, potassio, etc...) nei loro composti è +1.	NaCl, NaOH, KI, etc...
4	Il numero di ossidazione dei metalli alcalino terrosi (e.g., calcio, bario, etc...) nei loro composti è +2.	$Ca(OH)_2$, $SrSO_4$, etc...
5	Il numero di ossidazione dell'ossigeno nei suoi composti è -2, con l'eccezione dei perossidi in cui è -1 (e.g., H_2O_2). Il NO dell'ossigeno nei suoi composti con il fluoro può essere positivo.	H_2O , SO_4^{2-} , CH_3COOH , HClO, etc...
6	Il numero di ossidazione del Fluoro nei suoi composti è -1.	HF, CF_4 , etc...
7	La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli elementi in una molecola neutra è zero.	Il NO di un elemento in una molecola si può determinare se quello di tutti gli altri elementi è noto.
8	La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli elementi in una specie ionica è uguale alla carica dello ione.	Il NO di un elemento in uno ione si può determinare se quello di tutti gli altri elementi è noto.

Secondo la regola 8 della Tabella 2.2, il numero di ossidazione del cromo nello ione Cr^{3+} è uguale alla carica (i.e., +3). Infatti, in uno ione monoatomico la carica elettrica formale coincide sempre con la carica elettrica reale.

Il numero di ossidazione del Cromo nel cromato, x , si calcola dalla relazione (II) che risulta dall'applicazione combinata della regola 8 e della regola 5 di Tabella 2.2:

$$-2 = 7 \times (-2) + 2x \quad (\text{II})$$

La relazione (II) significa: la carica elettrica del cromato (-2) è uguale alla somma dei numeri di ossidazione dei sette atomi di ossigeno (-2) più il numero di ossidazione, x , dei due atomi di cromo.

Risolvendo l'equazione (II) rispetto a x si ha: $x = +6$.

Da ciò si può concludere che il cromo, che ha numero di ossidazione +6 fra i reagenti e +3 fra i prodotti, è ridotto durante la conversione.

Una nuova applicazione della regola 8 di Tabella 2.2 allo ioduro, I^- , mostra che lo iodio fra i reagenti ha numero di ossidazione -1.

Lo ione I_3^- , che rappresenta lo iodio fra i prodotti, è uno ione molto particolare. Il numero di ossidazione dello iodio in I_3^- è $-1/3$ che ancora risulta dall'applicazione della regola 8 di Tabella 2.2.

Poiché $-1/3 > -1$, si deve capire che il passaggio da ioduro a triioduro comporta un'ossidazione dello iodio.

Del resto è facile controllare che sia l'idrogeno che l'ossigeno sono elementi spettatore nella reazione redox (I) per cui, dalle considerazioni precedenti, si può dedurre un flusso di elettroni dallo ioduro al cromo quando la reazione (I) procede da sinistra a destra.

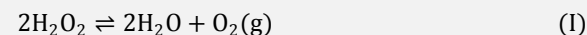
Prego nota che il numero di ossidazione frazionario dello iodio nel triioduro non deve essere interpretato nel senso che la carica elettrica elementare di ciascun atomo di iodio è $1/3$ della carica elementare dell'elettrone che non può essere divisa. Il senso del numero di ossidazione frazionario dello iodio nel triioduro è che i tre atomi di iodio non sono identici dal punto di vista della carica elettrica formale a essi attribuita. Infatti, sulla base della struttura di I_3^- , è facile dimostrare che due atomi di iodio hanno numero di ossidazione zero e uno solo di essi ha numero di ossidazione -1. Da ciò risulta un numero di ossidazione medio per lo iodio di $-1/3$ che è quello ottenuto dalla formula I_3^- . Numeri di ossidazione frazionari sono sempre la media di numeri di ossidazione interi e sono possibili solo in composti o specie chimiche che contengono più atomi dello stesso elemento con carica elettrica formale differente.

Box 2.2 Comproporzione e Disproporzione

Molti elementi possono esistere in più di due stati di ossidazione in specie chimiche diverse. In tali casi una specie chimica che contiene l'elemento in uno stato di ossidazione intermedio, fra uno più alto e uno più basso, può *disproporzionare*.

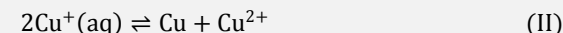
Disproporzione indica una reazione autoredox in cui si ha un trasferimento di elettroni fra atomi di uno stesso elemento in uno stato di ossidazione intermedio, e vengono prodotte specie che contengono l'elemento in uno stato di ossidazione più alto e più basso di quello iniziale.

Probabilmente la reazione di disproporzione più nota è quella dell'acqua ossigenata, in cui gli atomi di ossigeno nello stato di ossidazione -1 (in H_2O_2) sono rinvenuti, a seguito della reazione di disproporzione (I), negli stati di ossidazione zero (O_2) e -2 (H_2O):



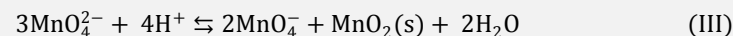
Quando la costante di equilibrio della reazione di disproporzione è maggiore di uno, la reazione di disproporzione è a favore dei prodotti e ciò implica che l'elemento nello stato di ossidazione intermedio è instabile e tende a trasformarsi spontaneamente negli stati di ossidazione inferiori e superiori. Questo è il caso dell'acqua ossigenata. Infatti, la reazione (I) produce calore e ossigeno e può risultare in un rapido aumento della pressione ed eventuali esplosioni, se l'acqua ossigenata è conservata in contenitori chiusi.

La disproporzione del Rame(+1) a rame metallico e Rame(+2) è un'altra famosa reazione di disproporzione a favore dei prodotti:



Se si dissolve solfato rameoso, Cu_2SO_4 , in acqua, il decorso della disproporzione (II) produce un deposito di rame metallico e una soluzione contenente ioni Cu^{2+} .

Del resto il manganato di potassio, K_2MnO_4 , disciolto in alcali produce una soluzione verde che è stabile. Se tale soluzione è acidificata, il manganato disproporziona secondo la reazione (III):



Le reazioni di *comproporzione* sono, per definizione, reazioni redox inverse alla disproporzione.

Due specie chimiche, che contengono uno stesso elemento in due stati di ossidazione diversi, possono comporporzionare per produrre, se esiste, uno stato di ossidazione intermedio a quelli originali.

Un'importante reazione di comporporzione avviene, per esempio, fra il permanganato (i.e., MnO_4^-) e lo ione Mn^{2+} in ambiente neutro o leggermente alcalino:



Infatti, un metodo classico, che è noto come *metodo di Volhard*, fa uso della reazione (IV) per la determinazione del manganese via una titolazione di Mn^{2+} con una soluzione standard di permanganato.

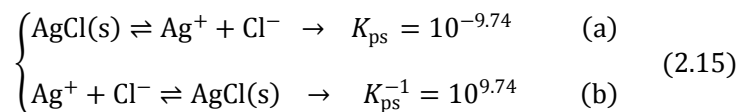
Box2.2

2.2.4 Reazioni di Dissoluzione e di Precipitazione di Solidi Ionici

Com'è stato menzionato sopra, un sale ionico è una sostanza costituita a livello submicroscopico da anioni e cationi che sono collocati nelle precise posizioni geometriche di un reticolo cristallino.

Questa struttura ordinata di anioni e cationi è distrutta a seguito della dissoluzione di un sale ionico per formare una soluzione elettrolitica. Questo processo può essere invertito e dal disordine di una soluzione elettrolitica può essere ricreato un solido ordinato attraverso una *reazione chimica di precipitazione*.

Per esempio, la dissoluzione dell'argento cloruro in acqua avviene attraverso la reazione (2.15)(a) e la sua precipitazione attraverso la reazione (2.15)(b) che è solo l'inverso della reazione (2.15)(a).



La costante di equilibrio della reazione di dissoluzione (2.15)(a) è chiamata prodotto di solubilità ed è indicata con il simbolo speciale K_{ps} .

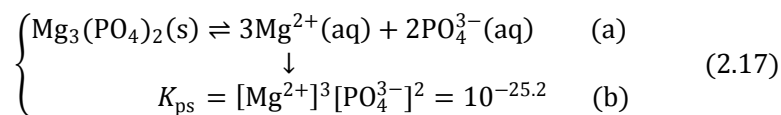
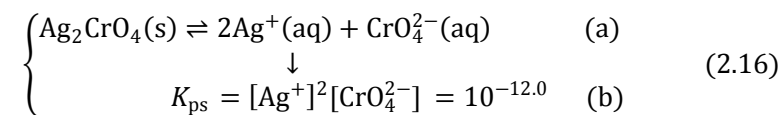
Il prodotto di solubilità è semplicemente la costante di equilibrio, scritta in ossequio alla LAM, di una particolare reazione in cui il reagente è un solido ionico, e ha, a ogni temperatura, un valore specifico per ciascun solido ionico.

Per esempio il prodotto di solubilità dell'argento cloruro è $K_{\text{ps}}^{\text{AgCl}} = 1.82 \cdot 10^{-10}$.

Il prodotto di solubilità è una caratteristica fondamentale di un sale ionico che ne determina la solubilità. Il prodotto di solubilità dell'argento cloruro ha un valore molto basso e da esso si può calcolare che la solubilità in acqua di $\text{AgCl}(\text{s})$ è solo $1.3 \cdot 10^{-5}$ M.

L'argento cloruro è un sale ionico molto semplice di stechiometria 1:1, il che significa che nel sale è contenuto uno ione Ag^+ per ogni ione Cl^- . Esistono sali ionici di stechiometrie diverse che dipendono dalla carica del catione e dell'anione. Per esempio, l'argento cromato, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$, è un sale 2:1 e il magnesio fosfato, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ è un sale 3:2.

Applicando la LAM alla reazione di dissoluzione di questi sali si ha per i corrispondenti prodotti di solubilità:



Ovviamente, il prodotto di solubilità di un solido caratterizza sia la reazione di dissoluzione che la reazione inversa, in cui il solido è precipitato dalla soluzione, che ha una costante di equilibrio che è semplicemente il reciproco del prodotto di solubilità (K_{ps}^{-1}).

L'analisi chimica fa largo uso di sali ionici che possono differire largamente per la loro solubilità. Sali ionici solubili sono utilizzati per veicolare anioni e cationi in una soluzione e sali ionici poco solubili sono impiegati per allontanare specifici anioni e cationi da una soluzione attraverso una reazione di precipitazione. Per esempio, si può allontanare pressoché completamente lo ione Ag^+ da una sua soluzione aggiungendo una soluzione di HCl , il che provoca la reazione di

precipitazione (2.15)(b) che ha una costante molto elevata ed è nettamente a favore dei prodotti.

Le *titolazioni di precipitazione* e la *gravimetria per precipitazione* fanno largo uso delle reazioni di precipitazione per determinare la quantità di un catione o anione target in una varietà di campioni.

Per esempio, l'argento in un campione può essere analizzato gravimetricamente dissolvendo il campione in acido nitrico e convertendo Ag^+ nella soluzione in AgCl(s) per aggiunta di HCl . AgCl(s) è separato per filtrazione dalla soluzione, lavato, essiccato e, infine, pesato. Dalla massa di AgCl(s) , dedotta dalla pesata, si può calcolare il numero di moli di argento e quindi la sua massa nel campione originale.

2.3 Sintesi dei concetti sviluppati

In questo breve capitolo sono stati riassunti i principali concetti che sono celati dietro il formalismo che è usato per descrivere in maniera sintetica le reazioni chimiche, che sono i processi attraverso cui gli atomi degli elementi si riarrangiano per generare da descritti reagenti nuovi prodotti. È stato sottolineato in che senso l'array di simboli che rappresenta una reazione chimica sia un'equazione.

La conversione di reagenti in prodotti attraverso una descritta equazione chimica è governata dalla Legge di Azione di massa (LAM) che è una relazione fra le concentrazioni molari di equilibrio dei reagenti e dei prodotti. La LAM definisce, per ogni reazione, una costante di equilibrio che, a una data temperatura, è una caratteristica della reazione.

Una reazione chimica procede fino a che le concentrazioni di equilibrio di reagenti e prodotti soddisfano la condizione imposta dalla LAM.

Sono stati introdotti i quattro principali tipi di reazioni chimiche che differiscono per il meccanismo attraverso cui i reagenti interagiscono per dar luogo ai prodotti. Particolare rilievo è stato attribuito alle reazioni di ossidoriduzione (o

redox) che sono il tipo di reazioni più importanti in natura e nell'industria chimica.

Molti degli argomenti presentati sono solo un'anticipazione di concetti che saranno espansi ed elaborati nei successivi capitoli.



2.4 Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati

Quesito 2.1

- 1→ Quali condizioni deve soddisfare un'equazione chimica scritta correttamente?
- 2→ Che cos'è la Legge di Azione di Massa (LAM) e qual è il suo significato rispetto a una reazione chimica?
- 3→ Scrivi un elenco delle reazioni presentate in questo capitolo e per ciascuna reazione l'espressione della costante di equilibrio.
- 4→ La costante di equilibrio di una reazione è un valore numerico che caratterizza il suo decorso. La costante di equilibrio di una reazione dipende dalla temperatura a cui la reazione è eseguita?

Quesito 2.1 Risposte

4→(si).

Quesito 2.2

- 1→ Spiegare che cos'è un sale ionico.
- 2→ Un sale ionico può essere solubile o poco solubile in acqua. Fai un elenco dei sali ionici solubili e dei sali ionici poco solubili che conosci.
- 2→ Spiega che cos'è uno ione spettatore.

Quesito 2.2

Quesito 2.3

- 1→ Quali sono i principali tipi di reazioni chimiche descritte in questo capitolo?
- 2→ Scrivi almeno una reazione per ciascuno di questi tipi.
- 3→ Com'è definito lo stato standard di una reazione e perché è utile?
- 4→ Quando una reazione è detta a favore dei prodotti e quando a favore dei reagenti?
- 5→ La reazione $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ha una costante di equilibrio di circa 10^{-5} ; qual è il suo verso spontaneo?

Quesito 2.3

Quesito 2.4

In un litro di una soluzione 1 M di HCl vengono sciolti 0.01 moli di mercurio nitrato,

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Considerando che il mercurio forma con il cloruro i complessi HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} rispondi alle seguenti questioni:

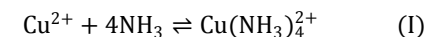
- 1→ Qual è la concentrazione analitica molare di Hg^{2+} , $[[\text{Hg}^{2+}]]$ nella soluzione?
- 2→ Spiega che cosa rappresenta la concentrazione molare di equilibrio di Hg^{2+} , $[\text{Hg}^{2+}]$, e perché essa è più piccola della concentrazione analitica.
- 3→ Qual è la concentrazione analitica dello ione nitrato, $[[\text{NO}_3^-]]$ nella soluzione e perché essa è uguale alla concentrazione di equilibrio, $[\text{NO}_3^-]$?
- 4→ Nella soluzione sono stati introdotti sia ioni nitrato (attraverso il sale $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) che ioni cloruro (attraverso l'acido HCl); quale di questi due anioni si può considerare uno ione spettatore?

Quesito 2.4 Risposte

1→ $[[\text{Hg}^{2+}]] = 0.01 \text{ M}$; 3→ $[[\text{NO}_3^-]] = 0.02 \text{ M}$; 4→ (NO_3^- spettatore).

Quesito 2.5

La reazione di formazione di complesso (I) fra ioni Cu^{2+} e ammoniaca si può eseguire in una varietà di modi:



Per esempio, si possono mescolare uguali volumi di soluzione 0.01 M di CuCl_2 e di soluzione di NH_3 1 M. Oppure, si possono aggiungere alcune gocce di ammoniaca concentrata a una soluzione 0.001 M di CuSO_4 . La costante di equilibrio della reazione (I) dipende dal modo in cui la reazione è eseguita?

Quesito 2.5 Risposte

risposta→(no).

Quesito 2.6

- 1→ Spiega che cos'è una reazione AcidoBase secondo Brønsted-Lowry.
- 2→ Fai un esempio di una specie chimica anfiprotica.
- 3→ Fai un esempio di una coppia coniugata AcidoBase e spiega che cos'è una coppia coniugata AcidoBase.
- 4→ Le specie H_2CO_3 (acido carbonico) e CO_3^{2-} (carbonato) costituiscono una coppia coniugata AcidoBase?

Quesito 2.6 Risposte

4→(no).

Quesito 2.7

1→Tenendo conto che i cationi metallici esistono in acqua come aquocomplessi, spiega che cos'è una reazione di formazione di complesso in acqua.

2→Quale caratteristica deve necessariamente possedere una specie chimica per essere un potenziale legante?

3→Quali sono i leganti che conosci?

4→Una base secondo Brønsted-Lowry è un potenziale legante?

5→Che cos'è il meccanismo di formazione di complessi fra un catione, M^{z+} , metallico e un dato legante, L?

6→Le costanti di formazione di complessi sono indicate con il simbolo β_n ; che cosa rappresenta il pedice intero n ?

Quesito 2.7 Risposte

4→(si).

Quesito 2.8

1→Come si può definire il numero di coordinazione di un catione metallico?

2→Il complesso ML_4 di un catione metallico con numero di coordinazione di quattro può avere geometria tetraedrica. Disegna la geometria di tale complesso.

3→Il complesso ML_6 di un catione metallico con numero di coordinazione di sei può avere geometria ottaedrica. Disegna la geometria di tale complesso.

Quesito 2.8

Quesito 2.9

1→Definisci una reazione di ossidoriduzione o redox.

2→Quali strategie conosci per capire se un'assegnata reazione è una reazione redox?

3→Che cos'è il numero di ossidazione?

4→Che cosa rappresenta la carica elettrica formale attribuita a un elemento in una data specie chimica e quali sono le regole con cui essa viene attribuita?

5→Che cos'è una semireazione?

Quesito 2.9

Quesito 2.10

1→Spiega che cos'è una reazione di disproporzione.

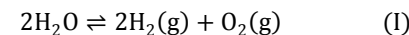
2→Spiega che cos'è una reazione di comproporzione.

3→Fai un esempio di una reazione di disproporzione e di una reazione di comproporzione.

Quesito 2.10

Quesito 2.11

Una delle reazioni più importanti sulla terra è la reazione:



1→Pensi che la reazione (I) sia una reazione redox?

2→Se pensi di sì, credi che sarebbe appropriato classificarla come una reazione di disproporzione?

3→La tua conoscenza del mondo naturale ti suggerisce che la reazione (I) è a favore dei prodotti o dei reagenti?

Quesito 2.11 Risposte

1→(si); 2→(no); 3→(a favore dei reagenti).

Quesito 2.12

1→Se durante una reazione l'alcool metilico, CH_3OH , è convertito in acido formico, $HCOOH$ si deve dire che l'alcool metilico è stato ossidato o ridotto?

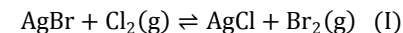
2→Se il propano, $CH_3CH_2CH_3$, viene bruciato all'aria si forma anidride carbonica e acqua; il propano si ossida o si riduce?

Quesito 2.12 Risposte

1→(si ossida); 2→(si ossida).

Quesito 2.13

La reazione (I), che rappresenta la conversione dell'argento bromuro in argento cloruro da parte di un flusso di cloro gassoso, non è bilanciata:



1→Bilanciare la reazione!

2→La reazione (I) è una reazione redox?

3→In caso di risposta affermativa stabilisci quale elemento si ossida e quale elemento si riduce.

Quesito 2.13 Risposte

2→(si); 3→(il cloro si riduce e il bromuro si ossida).

Quesito 2.14

1→Che cos'è il prodotto di solubilità di un solido ionico?

2→Scrivi il prodotto di solubilità dei seguenti solidi ionici: $\text{BaSO}_4(\text{s})$; $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$; $\text{AlPO}_4(\text{s})$, $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$.

3→Se il prodotto di solubilità di Hg_2Cl_2 (calomelano) è 10^{-18} , qual è la costante di equilibrio della reazione $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$?

Quesito 2.14 Risposte

3→(10^{18}).

