

Unità didattica 3.1

Le reazioni chimiche negli organismi viventi: caratteristiche generali, cinetica ed equilibrio chimico

- Definizioni delle reazioni chimiche. Conservazione di massa, energia e carica elettrica. Bilanciamento delle reazioni chimiche
- Definizione di cinetica di reazione. Reazioni a più stadi. Fattori che influenzano la velocità di una reazione. Ordine di una reazione e molecolarità. La legge di Arrhenius e la teoria degli urti efficaci. L'energia di attivazione. La teoria dello stato di transizione.
- Definizione di catalizzatore e cenni su catalizzatori biologici, gli enzimi.
- *Tipi di reazioni chimiche. Reazioni di neutralizzazione. Reazioni di precipitazione. Reazioni di ossido-riduzione.*

Definizione di una reazione chimica

Una reazione chimica è definita come un processo in cui una o più sostanze (reagenti) si trasformano in una o più nuove sostanze (prodotti) con cambiamenti nella composizione chimica, accompagnati da scambi di energia.

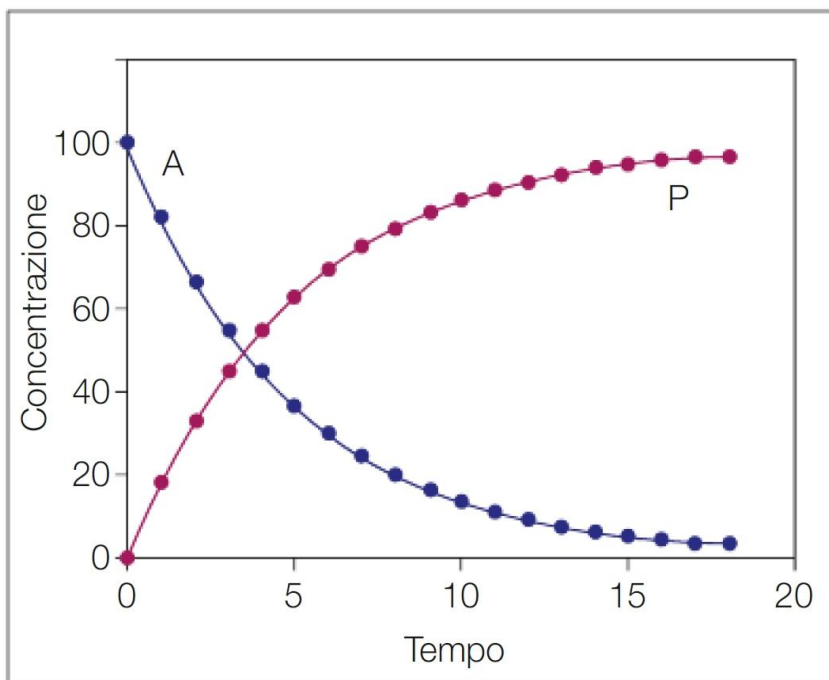


Figura 8.1 Variazione nel tempo delle concentrazioni del reagente [A] e del prodotto [P] in una reazione generica $A \rightarrow P$.

Consideriamo, per esempio, una reazione generica molto semplice:



in cui A è il reagente e P il prodotto della reazione. Misurando la concentrazione di A e di P a tempi diversi ci si accorge che la concentrazione di A diminuisce mentre quella di P aumenta (**Figura 8.1**). La velocità della reazione sarà:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{ovvero} \quad v = \frac{d[P]}{dt}$$

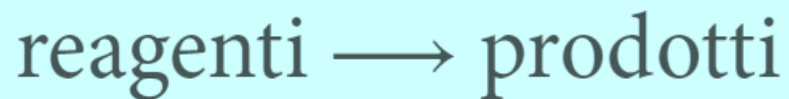
dove $d[A]$ e $d[P]$ sono le variazioni della concentrazione di A e di P nell'intervallo di tempo dt . Il segno negativo indica che la concentrazione di A diminuisce nel tempo.

Le reazioni chimiche seguono le leggi di conservazione

- ❖ **conservazione della massa:** la massa totale dei reagenti è uguale alla massa totale dei prodotti. Ossia nessun atomo si crea o si distrugge durante una reazione chimica, ma si verifica una riorganizzazione degli atomi (*legge di Lavoisier*);
- ❖ **conservazione dell'energia:** l'energia si conserva, può variare di forma (per esempio, da chimica a termica) ma non si crea né si distrugge durante una reazione chimica; alcune reazioni assorbono energia (endotermiche) e altre la rilasciano (esotermiche);
- ❖ **conservazione della carica elettrica:** durante una reazione chimica la carica totale si conserva, la somma delle cariche dei reagenti è uguale a quella dei prodotti. Fondamentale in particolare in relazione alle ossidoriduzioni.

Le equazioni chimiche

Ogni reazione chimica è rappresentata da una propria simbologia convenzionale detta **equazione chimica**



- ❑ *Nell'**equazione bilanciata**, davanti alle formule delle sostanze sono apposti numeri interi, chiamati **coefficienti stechiometrici**, che hanno il compito di uguagliare il numero di atomi di ogni elemento presenti a sinistra e a destra della freccia. Infatti, in una reazione chimica gli atomi dei vari elementi sono scambiati e si distribuiscono in sostanze diverse, ma sono conservati (principio di conservazione della massa).*

Esempio di reazione reversibile all'equilibrio completa di tutte le indicazioni:

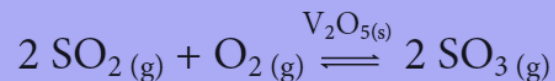


Tabella 1 Simboli più comuni nelle equazioni chimiche.

Simbolo	Posizione	Significato
(g)	In pedice al reagente/prodotto	Indica lo stato gassoso della sostanza
(l)	In pedice al reagente/prodotto	Indica lo stato liquido della sostanza
(s)	In pedice al reagente/prodotto	Indica lo stato solido della sostanza
(aq)	In pedice al reagente/prodotto	Indica che la sostanza è in soluzione acquosa
$\rightleftharpoons$	Tra reagenti e prodotti	Indica una reazione reversibile
$\rightleftharpoons$	Tra reagenti e prodotti	Indica una reazione reversibile che ha raggiunto l'equilibrio
Δ	Sopra la freccia	Indica che la reazione avviene con riscaldamento
Pt, Cr, H ⁺	Posizionati sopra la freccia	Il simbolo chimico posto sulla freccia indica che si tratta di un catalizzatore
↓	Di fianco al reagente/prodotto	Indica la formazione di un precipitato insolubile
↑	Di fianco al reagente/prodotto	Indica la formazione di un gas che si libera nella reazione

CINETICA DI REAZIONE

La **cinetica chimica** è la disciplina che studia la velocità e il meccanismo delle reazioni chimiche.

Si definisce velocità di una reazione chimica la variazione della concentrazione di reagenti o prodotti nell'unità di tempo, ovvero la quantità di tali sostanze che reagiscono nell'unità di tempo per unità di volume.

Affinché una reazione chimica possa avvenire sono necessari tre requisiti:

- ❖ le molecole dei reagenti devono urtarsi;
- ❖ gli urti devono avvenire con l'orientamento corretto (fattore sterico);
- ❖ le molecole devono avere un'energia sufficiente per reagire (energia di attivazione).

La velocità di reazione sarà proporzionale alla concentrazione dei reagenti

$A + B \rightarrow P$, la velocità di questa reazione, v , sarà:

$$v = k [A] [B]$$

k : costante di velocità, o costante cinetica della reazione

NB: la dipendenza della velocità della reazione dalla concentrazione dei reagenti viene correttamente descritta dall'equazione: $v = k [A]^x [B]^y$ dove x e y sono esponenti determinati sperimentalmente, che non corrispondono ai coefficienti stechiometrici.

La somma degli esponenti sperimentali $x + y$ viene detta ordine della reazione.

REAZIONI A PIU' STADI

Premessa

- **molecolarità della reazione**: numero di molecole che è dato dai coefficienti stechiometrici
- **ordine della reazione**: gli esponenti a cui i vari reagenti devono essere elevati per definire l'equazione cinetica, che va determinato sperimentalmente perché dipende dal meccanismo della reazione stessa.

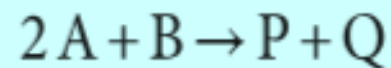
Si possono distinguere due tipi di ordine di reazione:

- ❑ **ordine di reazione relativo o parziale**, che corrisponde all'esponente a cui ogni singolo reagente deve essere elevato;
- ❑ **ordine di reazione complessivo**, dato dalla somma degli esponenti.

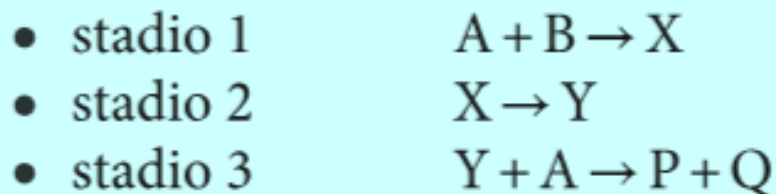
REAZIONI A PIU' STADI

In una reazione a più stadi di solito si osserva che uno stadio è molto più lento degli altri.

Dato che la velocità della reazione complessiva non può essere maggiore della velocità dei singoli stadi, lo stadio più lento è lo stadio limitante della reazione. Es una generica reazione:



Il cui meccanismo sia descritto da una sequenza di reazioni intermedie, che sono i vari stadi della reazione, quali per esempio:



Se lo stadio limitante è il primo la velocità della reazione osservabile sarà:

$$v = k [A] [B] \quad \text{invece di} \quad v = k [A]^2 [B]$$

Reazione di 2° ordine

ORDINE DI UNA REAZIONE

Reazioni di ordine zero — Reazioni di primo ordine — Reazioni di secondo ordine

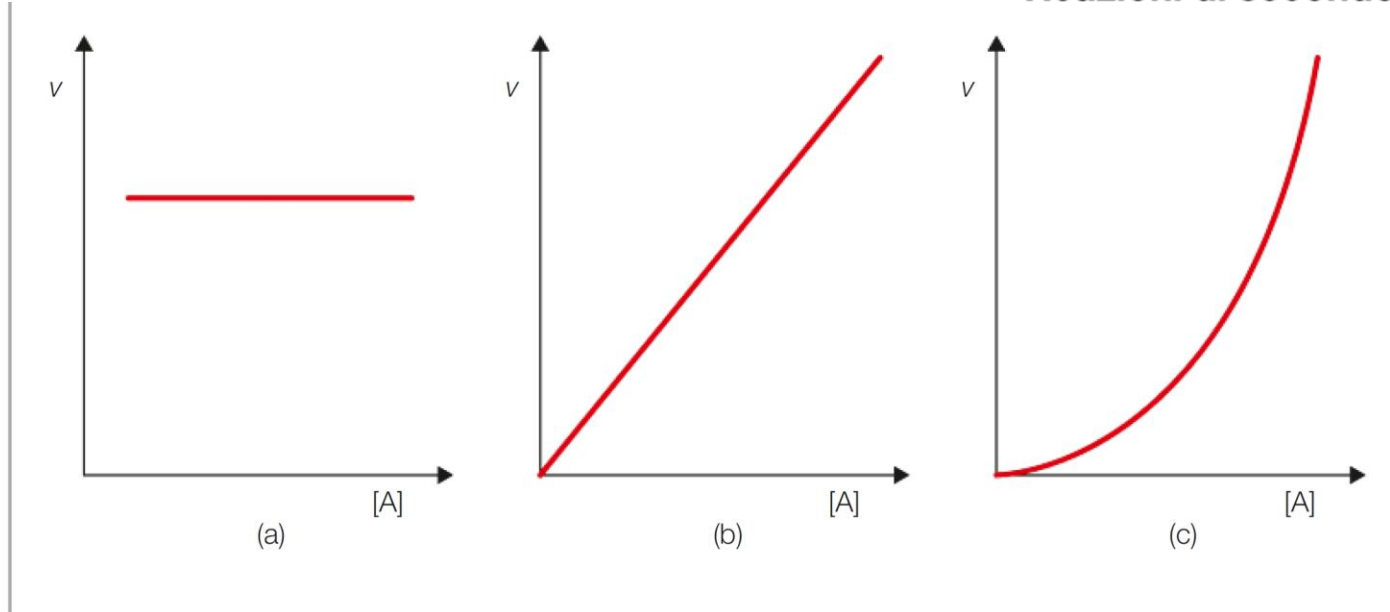
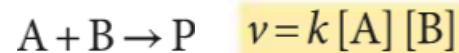
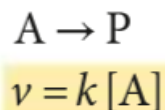


Figura 8.2 Grafici che rappresentano la velocità della reazione in funzione della concentrazione del reagente in una reazione di ordine zero (a), in una reazione di primo ordine (b) e in una reazione di secondo ordine (c).

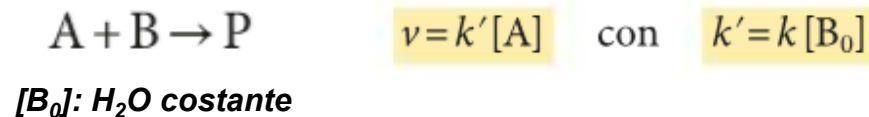
$$v = k$$



Reazioni di terzo ordine
(meno probabile)

$$v = k [A]^2 [B] \quad \text{oppure} \quad v = k [A] [B] [C]$$

Reazioni di pseudo primo ordine
(reazioni del metabolismo)



Tempo di dimezzamento e costante di velocità

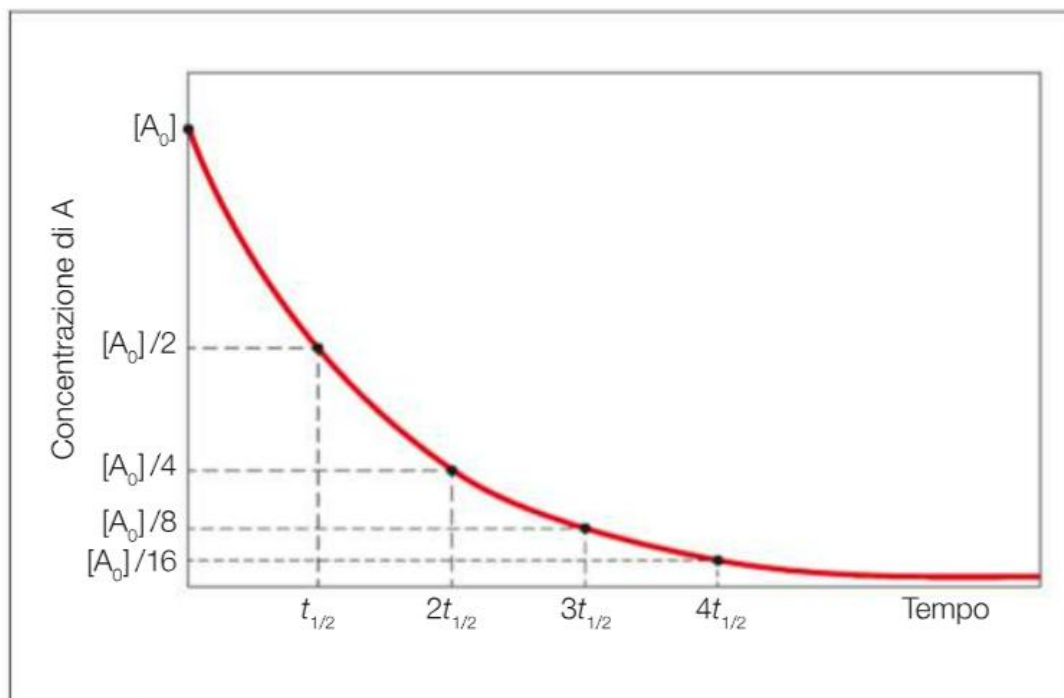


Figura 8.3 Grafico che rappresenta la concentrazione del reagente in funzione del tempo evidenziando i relativi tempi di dimezzamento: dopo un tempo pari a $t_{1/2}$ la concentrazione del reagente sarà dimezzata, dopo un tempo pari a $2t_{1/2}$ ne rimarrà un quarto, seguendo così un andamento esponenziale.

Il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) di una reazione è il tempo necessario affinché la concentrazione di un reagente diventi la metà del suo valore iniziale.



$$[A_t] = [A_0] e^{-kt}$$

- Reazione del **primo ordine**

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = -kt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2} [A]_0} = -k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Per il primo ordine $t_{1/2}$ non dipende dalla concentrazione iniziale, $t_{1/2}$ è una costante

Fattori che influenzano la velocità di una reazione

*Le reazioni chimiche possono avvenire in sistemi in cui è presente una sola fase (**reazioni omogenee**) o più fasi (**reazioni eterogenee**).*

➤ *la velocità di una reazione omogenea dipende da:*

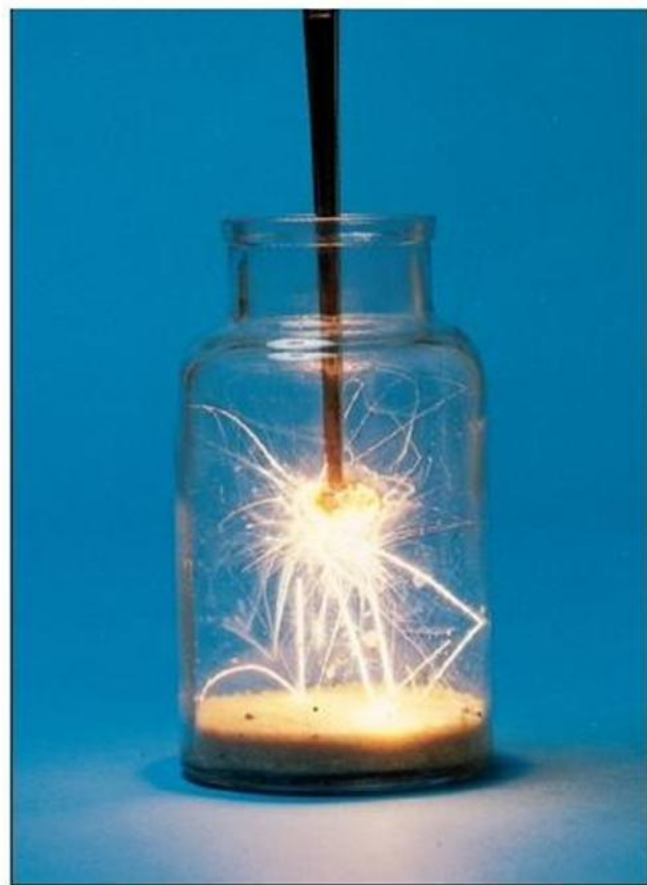
- 1. natura dei reagenti,*
- 2. loro concentrazione,*
- 3. temperatura*
- 4. presenza di catalizzatori.*

➤ *la velocità di una reazione eterogenea dipende oltre che da questi fattori, dall'estensione della superficie di contatto tra le fasi.*



Charles D. Winters

(a)



Leon Lewandowski

(b)

FIGURA 7.4 La reazione della lana d'acciaio con l'ossigeno. (a) Quando viene riscaldata all'aria, la lana d'acciaio avvampa, ma non brucia rapidamente perché la concentrazione di O_2 nell'aria è solo il 20%. (b) Quando la lana d'acciaio avvampata è posta in un ambiente in cui O_2 è al 100%, essa brucia vigorosamente.

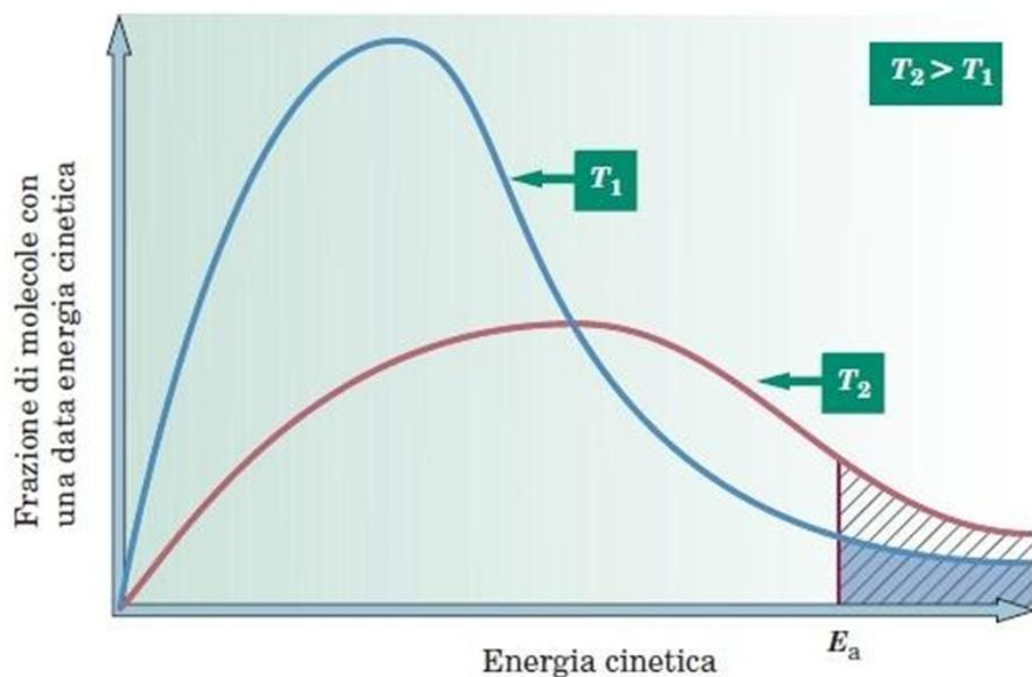


FIGURA 7.5 La distribuzione delle energie cinetiche (velocità molecolari) a due temperature. L'energia cinetica sull'asse x , denominata E_a , indica l'energia (velocità molecolare) necessaria per superare la barriera energetica di attivazione. L'area ombreggiata rappresenta la frazione di molecole con energie cinetiche (velocità molecolari) maggiori dell'energia di attivazione.

La legge di Arrhenius

descrive la dipendenza della costante di velocità di una reazione chimica, k , dalla temperatura, mettendola anche in relazione con il fattore sterico e l'energia di attivazione:

$$k = A e^{-E^{\#}/RT}$$

dove:

- k è la costante di velocità;
- A è il fattore che ingloba il numero di Avogadro e il fattore sterico; cioè la probabilità che l'urto avvenga in modo produttivo;
- e è la base dei logaritmi naturali;
- $E^{\#}$ è l'energia di attivazione;
- R è la costante dei gas;
- T è la temperatura assoluta.

Aumentando la temperatura, la velocità di qualsiasi reazione aumenta

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

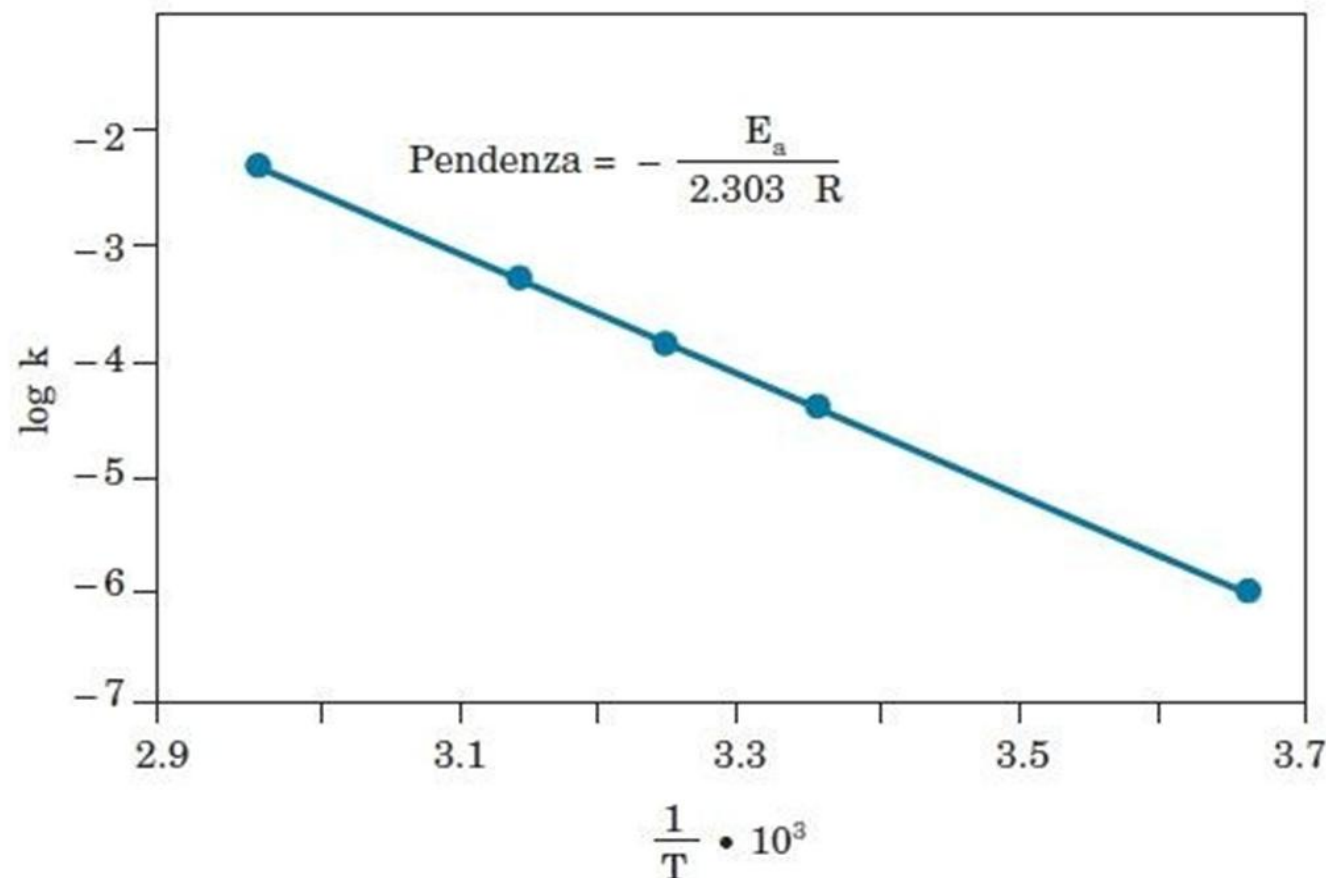


FIGURA 7.8 Grafico di $\log k$ in funzione di $1/T$ secondo l'equazione di Arrhenius.

IL FATTORE STERICO

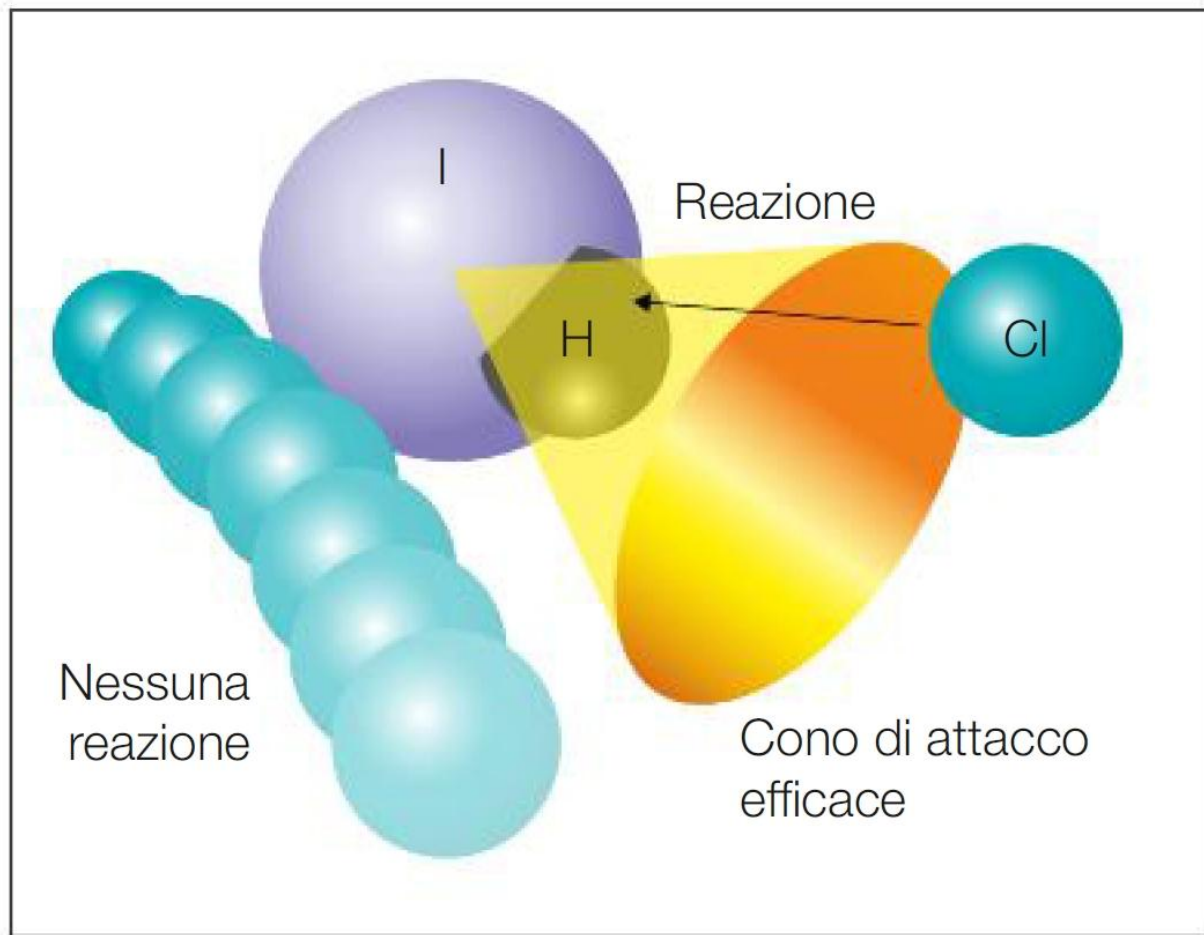
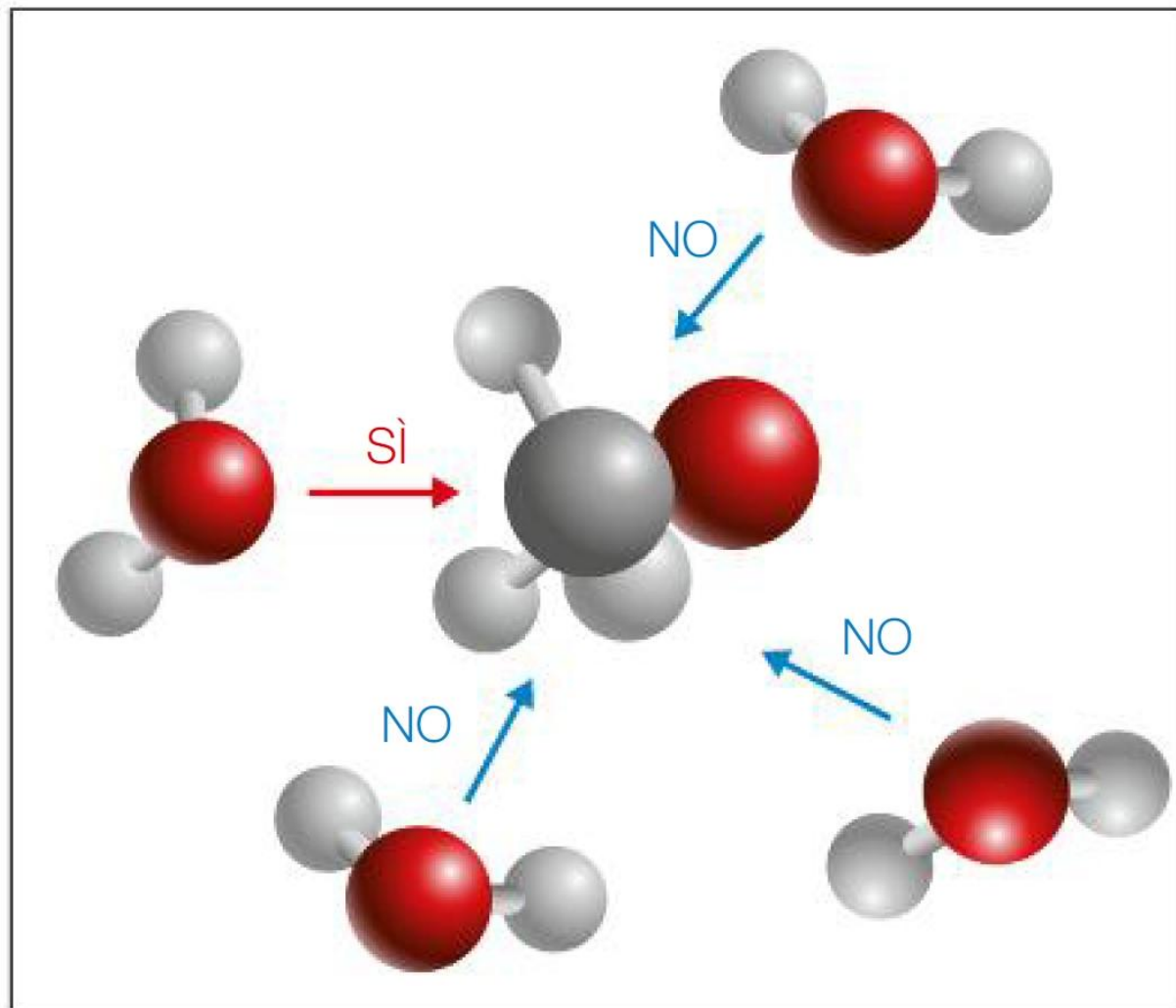


Figura 8.4 Nella reazione tra un atomo di cloro e una molecola di HI, per produrre HCl, danno luogo alla reazione solo quegli urti che vedono l'atomo di Cl avvicinarsi alla molecola di HI seguendo una direzione interna al cono indicato.

Poichè le molecole si incontrano in modo casuale con tutti gli orientamenti possibili, solo una parte degli urti può dare origine alla reazione.

Figura 8.5 Soltanto uno dei quattro orientamenti indicati per l'urto tra le molecole di CH_3Br e H_2O ha l'orientamento corretto per formare il prodotto. L'orientamento corretto è quello in cui l'urto avviene tra gli atomi che devono formare un legame nel prodotto della reazione con un orientamento tale da trasferire l'energia dell'urto sul legame da rompere.



il fattore sterico (A) rappresenta la probabilità che i reagenti si incontrino con l'orientamento corretto per far avvenire la reazione.

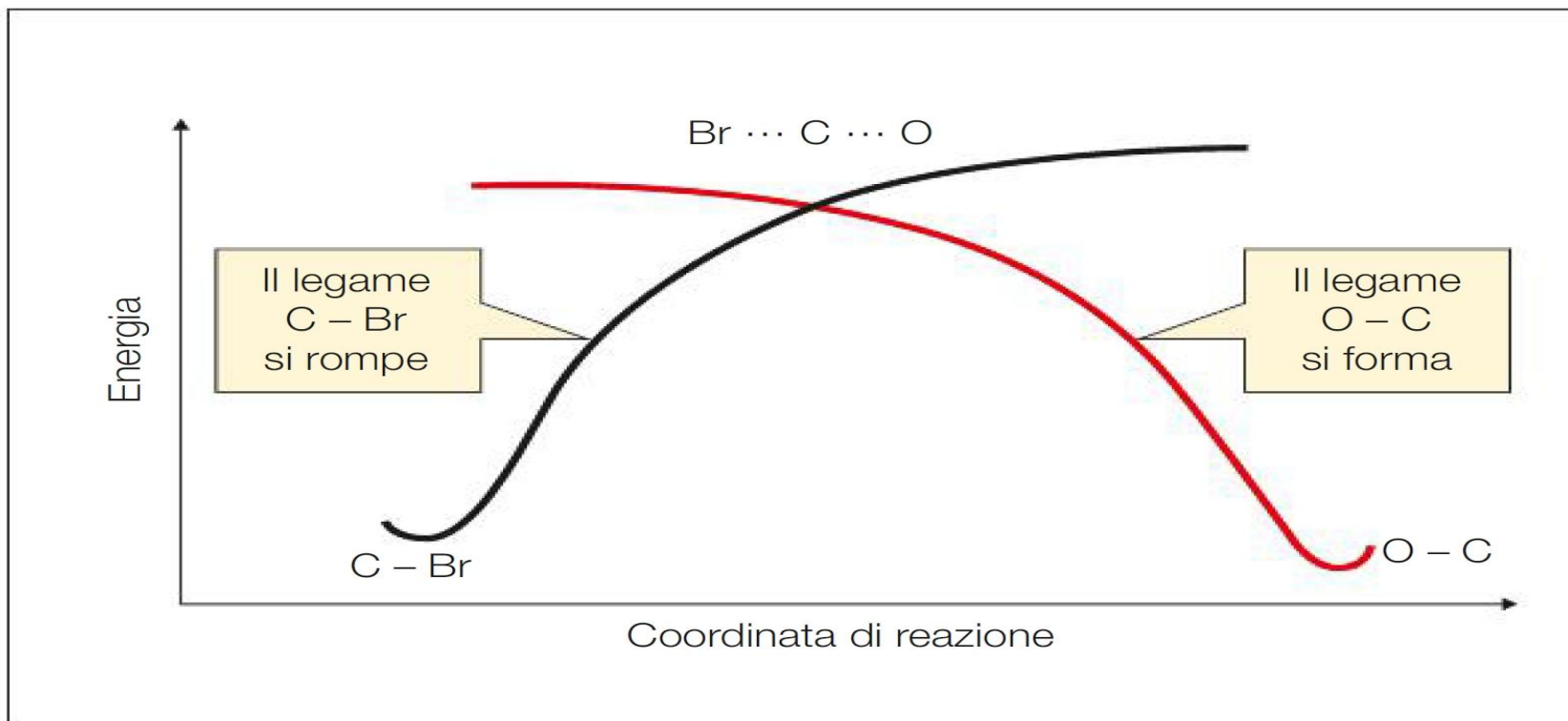


Figura 8.6 La linea nera indica l'energia di legame carbonio-bromo, che dal minimo (i due atomi legati) progressivamente aumenta man mano che il bromo si allontana dal carbonio. La linea rossa rappresenta l'energia del legame carbonio-ossigeno, che inizialmente è al massimo (atomi non legati) e progressivamente diminuisce man mano che si forma il legame.

In una reazione chimica è necessario che prima si rompano i legami chimici già presenti nelle molecole dei reagenti e poi si formino i nuovi legami nei prodotti.

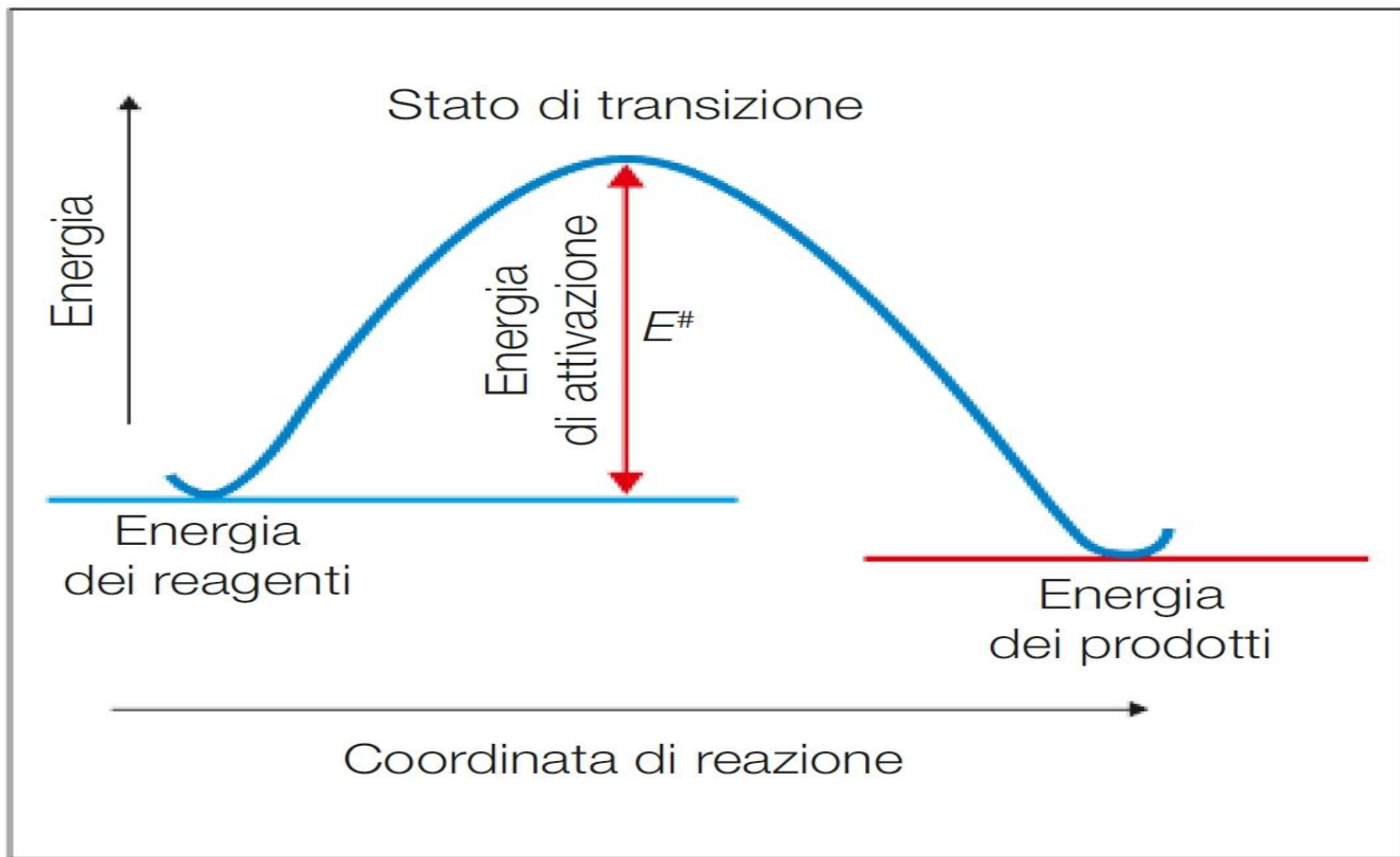


Figura 8.7 Energia di attivazione e stato di transizione.

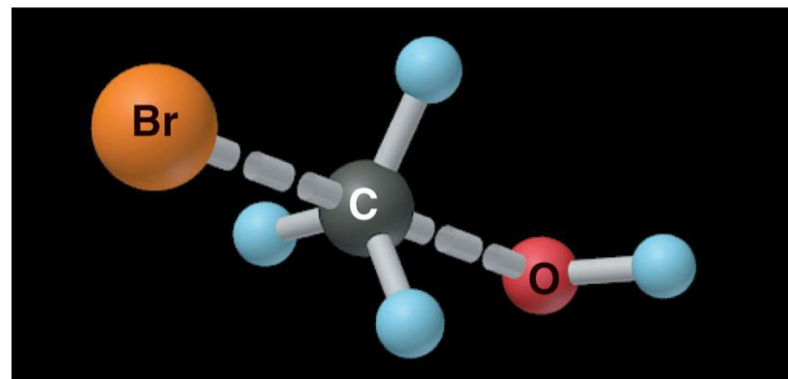
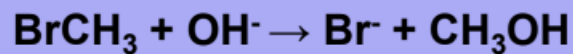
L'energia $E^\ddagger$ che le molecole devono possedere perché siano in grado di reagire è definita energia di attivazione.

Affinché una reazione avvenga sono necessarie tre condizioni: che si realizzino urti tra i reagenti, che tali urti avvengano con l'orientamento corretto, e che le molecole che collidono possiedano energia sufficiente

- ❖ la frequenza degli urti tra i reagenti, da cui dipende la velocità di reazione, dipende dal numero totale di molecole che, per una mole di reagenti, corrisponde al numero di Avogadro;
- ❖ l'urto con l'orientamento corretto è dato dal fattore sterico;
- ❖ il numero di molecole N_E con energia uguale o superiore a $E^\#$ è dato dalla legge di Boltzmann.

LA TEORIA DELLO STATO DI TRANSIZIONE

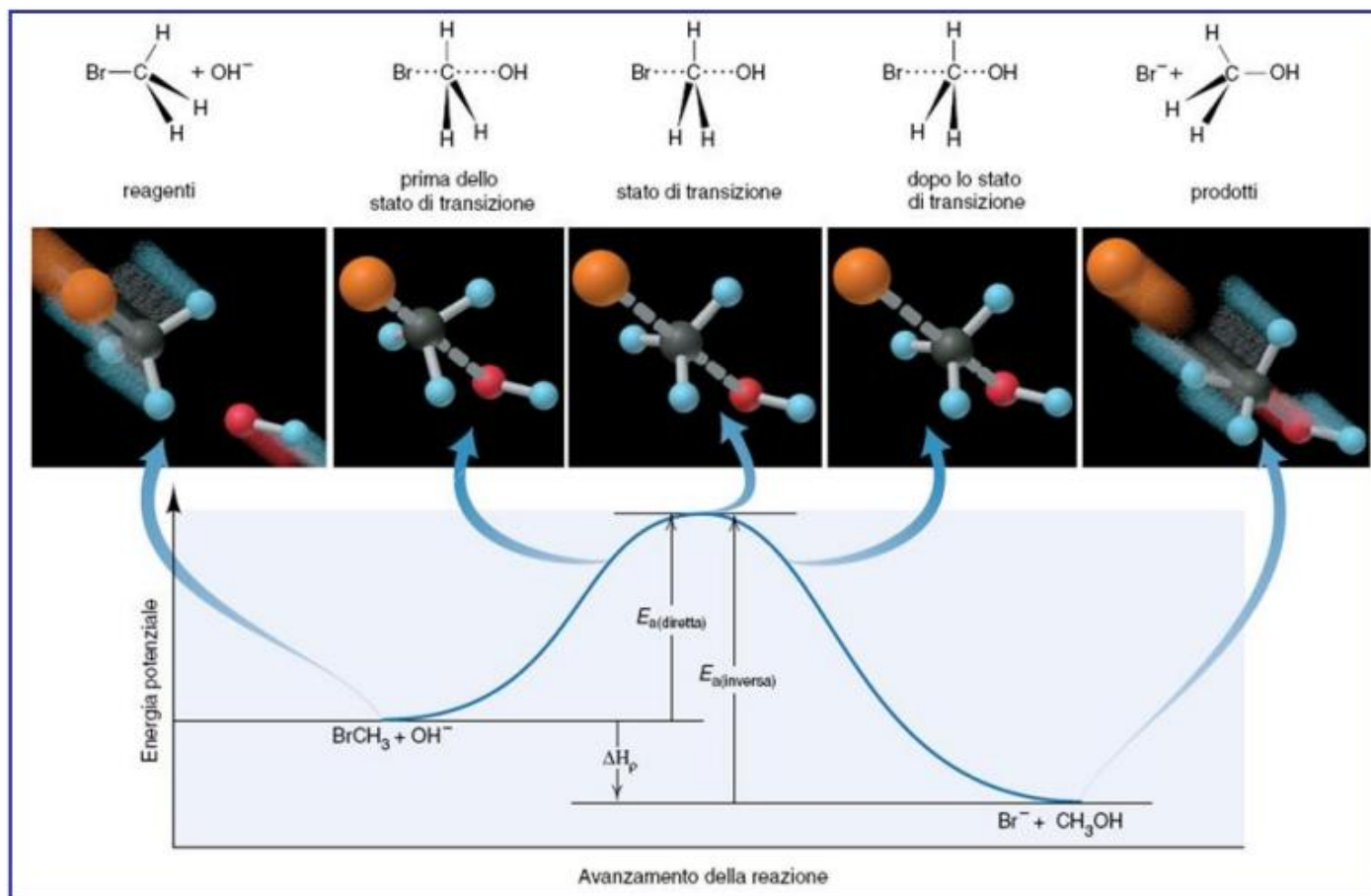
- Un urto efficace tra particelle porta alla formazione di uno **stato di transizione** o **complesso attivato**.
- Lo stato di transizione è una specie transiente tra reagente e prodotti, instabile, con **legami parziali** $\Rightarrow$ non è un prodotto isolabile
- Lo stato di transizione si trova a un massimo di energia potenziale.
- L'energia di attivazione è l'energia necessaria per formare lo stato di transizione



L'energia di attivazione dipende solo dal meccanismo chimico della reazione, e non può essere modificata, a meno di modificare il meccanismo stesso.

Stato di transizione

Diagramma dell'energia di reazione



I CATALIZZATORI: I CATALIZZATORI OMOGENEI ED ETEROGENEI

I catalizzatori aumentano la velocità di reazione abbassando l'energia di attivazione necessaria per farla avvenire senza essere modificati: i catalizzatori si ritrovano inalterati al termine di una reazione chimica.

Catalizzatori omogenei

I catalizzatori omogenei in genere agiscono in soluzione e si trovano nello stesso stato fisico dei reagenti. Questo permette loro di distribuirsi in modo omogeneo nel mezzo di reazione, sono molto selettivi e consentono un elevato controllo della terminazione della reazione.

Sono esempi di catalizzatori omogenei alcuni complessi organometallici e gli enzimi, come, a titolo di esempio, l'amilasi che degrada l'amido, e le DNA polimerasi, che catalizzano la sintesi del DNA.

Anche gli acidi e le basi in soluzione possono agire da catalizzatori di importanti reazioni metaboliche, senza modificarsi, pertanto sono considerati anch'essi catalizzatori omogenei.

Il meccanismo di azione prevede che il catalizzatore si:

- legghi temporaneamente al substrato, formando un complesso intermedio;
- faciliti la trasformazione chimica del substrato abbassando l'energia di attivazione;
- si stacchi dai reagenti e dai prodotti, aparendo quindi "rigenerato" al termine del processo.

Catalizzatori eterogenei

A differenza di quelli omogenei, i catalizzatori eterogenei si trovano in uno stato fisico diverso da quello dei reagenti. Sono spesso sostanze solide inserite in reazioni che avvengono con reagenti in fase gassosa o liquida. Questo tipo di catalizzatori trova ampio uso nell'industria, poiché sono facili da separare dai prodotti, sono molto stabili e quindi riusabili. Hanno però una selettività minore.

Tra gli esempi, figura il platino su supporti solidi e altri catalizzatori solidi che vengono usati per reazioni di idrogenazioni durante alcune sintesi farmaceutiche. Un altro esempio sono gli ossidi metallici usati nei dispositivi diagnostici per catalizzare reazioni che permettono il rilevamento di alcune sostanze, come i sensori del glucosio.

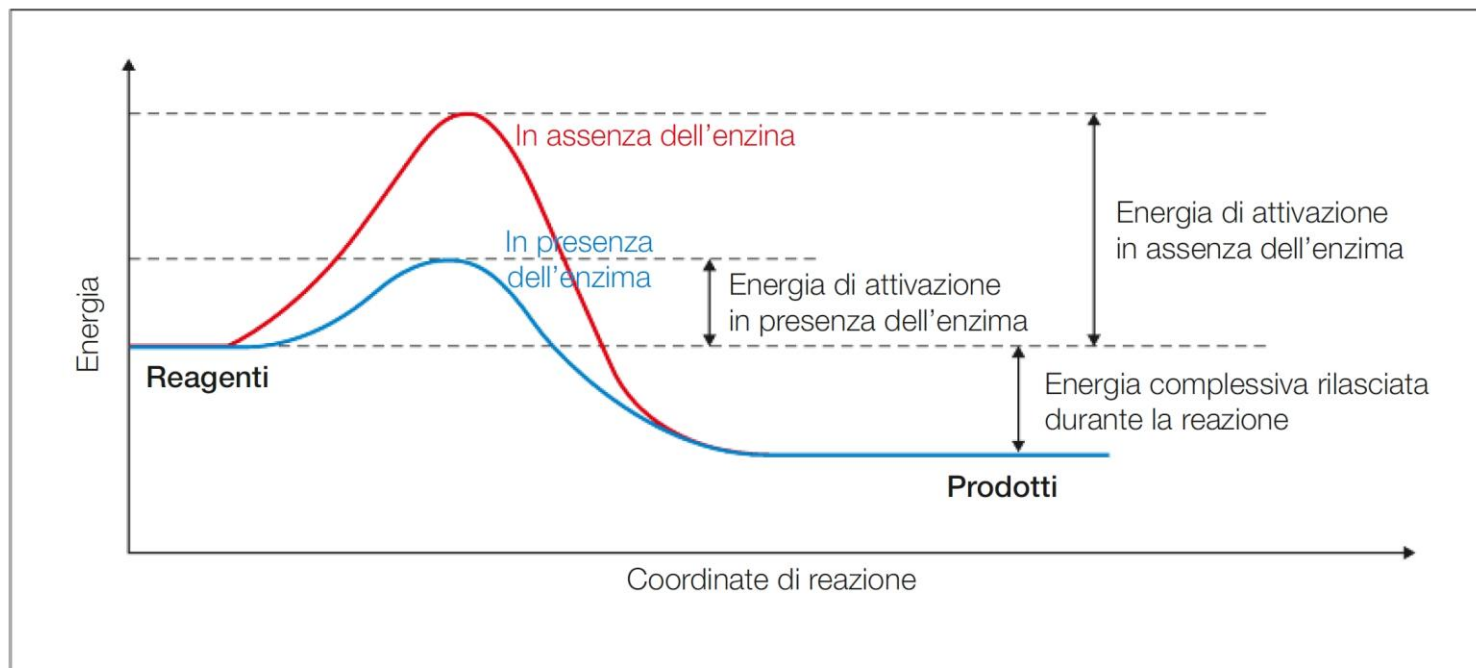


Figura 8.8 Variazione dell'energia in una reazione chimica non catalizzata (curva rossa) e catalizzata enzimaticamente (curva blu).

I catalizzatori hanno queste proprietà:

- **aumentano la velocità di una reazione chimica;**
- **modificano il meccanismo della reazione diminuendo l'energia di attivazione;**
- **non vengono consumati durante la reazione;**
- **non compaiono nell'equazione chimica;**
- **sono presenti in quantità non stechiometriche;**
- **non alterano l'equilibrio della reazione.**

CENNI SUI CATALIZZATORI BIOLOGICI: GLI ENZIMI

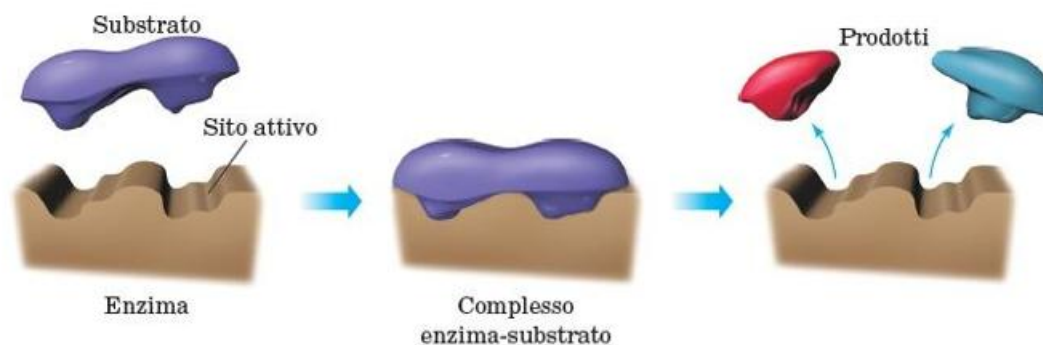
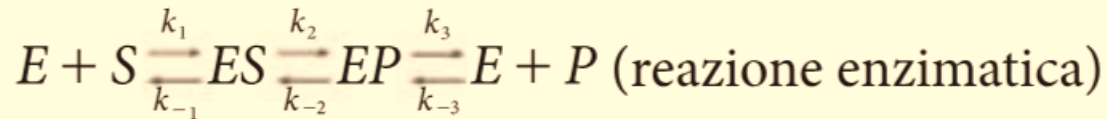


FIGURA 7.14 Interazione enzima-substrato: modello chiave-serratura di Fischer.



F.A. Bettelheim
Manuale di Chimica e Propedeutica Biochimica
per il semestre filtro, III Ed.
EdiSES Edizioni

- Gli **enzimi sono molto selettivi**, e per ogni reazione vi è un enzima specifico che catalizza quella particolare reazione o poche altre simili.
- Una reazione catalizzata da un enzima (E) in cui una sostanza, substrato (S), viene trasformata in un prodotto (P), può essere schematicamente rappresentata in tre passaggi:



- in un primo passaggio il substrato si lega all'enzima: $E+S \rightarrow ES$ (**complesso enzima-substrato**);
- in un secondo passaggio il complesso ES si trasforma nel complesso EP (**enzima-prodotto**);
- in un terzo passaggio **il complesso EP libera il prodotto e rigenera l'enzima libero**: $EP \rightarrow E+P$.

EQUAZIONE DI MICHAELIS-MENTEN

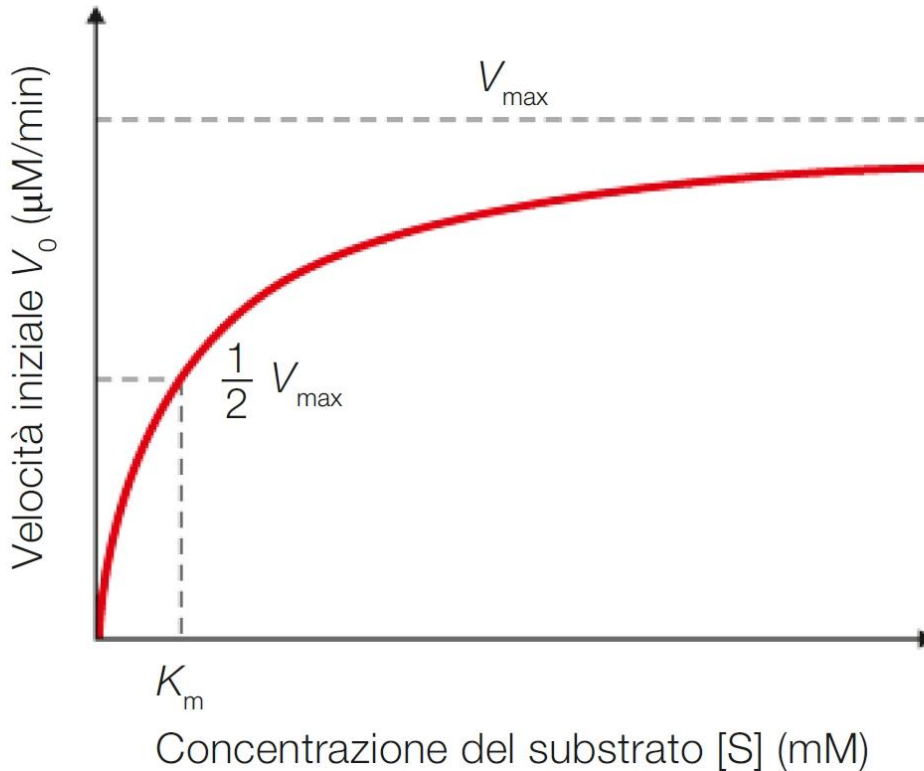


Figura 8.9 Velocità di una reazione enzimatica in funzione della concentrazione di substrato.

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

- La V_{max} viene definita anche come $k_2[E_{\text{tot}}]$: la velocità massima della reazione catalizzata dall'enzima a $[S]$ saturanti, solo quando tutto l'enzima presente in soluzione è legato al substrato.
- La K_m è una costante, chiamata costante di Michaelis-Menten: rappresenta la concentrazione di substrato necessaria affinché la reazione abbia la velocità pari a metà della velocità massima

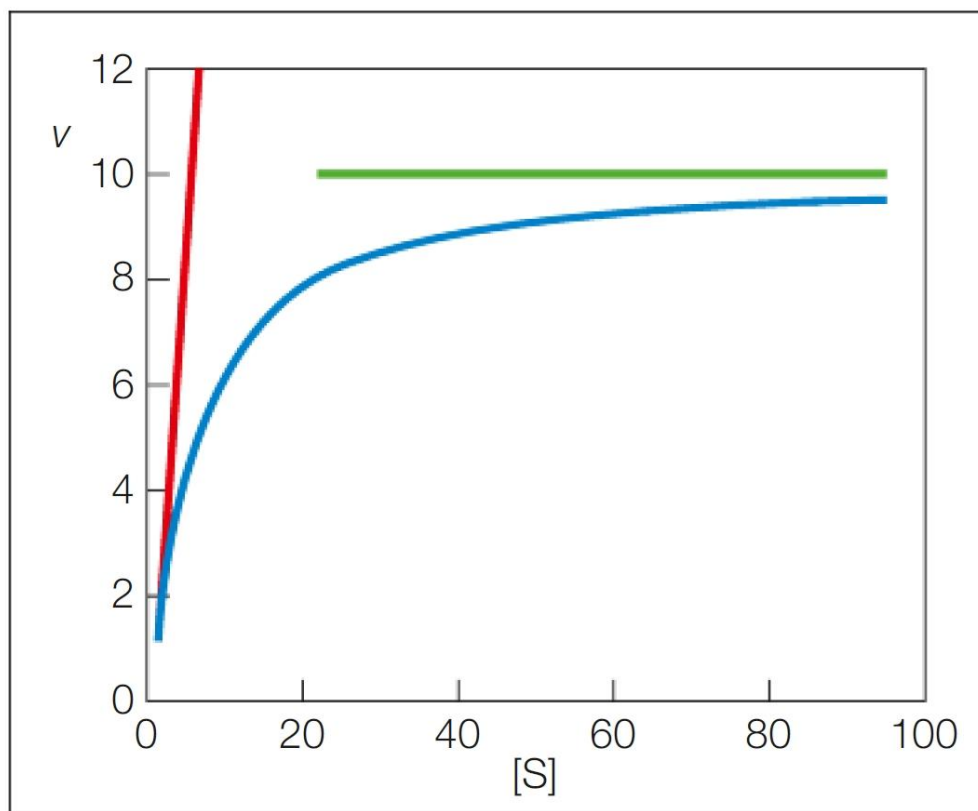


Figura 8.10 Velocità di una reazione enzimatica secondo l'equazione di Michaelis-Menten. La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del substrato è indicata dalla curva blu. A concentrazioni di substrato molto basse la velocità di reazione segue una cinetica di primo ordine (linea rossa), mentre a concentrazioni di substrato molto alte la velocità segue una cinetica di ordine zero (linea verde).

$$[S] \gg K_m \Rightarrow K_m + [S] \approx [S]$$

$$v = V_{\max} = k_2 [E_{\text{tot}}]$$

la reazione è di **ordine zero**

$$[S] \ll K_m \Rightarrow K_m + [S] \approx K_m$$

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

la reazione diventa di **primo ordine**

TIPI DI REAZIONI CHIMICHE

Reazioni di sintesi

In una reazione di sintesi, due reagenti si combinano insieme a dare un unico prodotto. La rappresentazione simbolica generale di una reazione di sintesi è quindi la seguente:

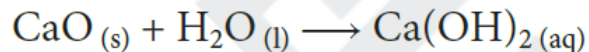


Dove A e B sono due sostanze diverse mentre AB è l'unico prodotto che si forma. A per convenzione è la sostanza meno elettronegativa e B quella più elettronegativa. Se A e B sono elementi si parla di **sintesi diretta**. Esempi:

- sintesi diretta del solfuro rameico



- sintesi dell'idrossido di calcio



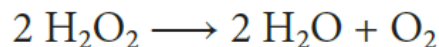
Reazioni di decomposizione

Le reazioni di decomposizione si possono rappresentare simbolicamente in modo opposto rispetto a quelle di sintesi. Nella decomposizione si parte da un composto dal quale attraverso la reazione si ottengono gli elementi, oppure composti più semplici rispetto al reagente di partenza.

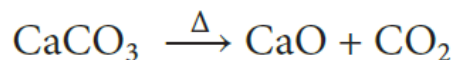


Esempi:

- decomposizione del perossido di idrogeno, con produzione di acqua e ossigeno elementare



- decomposizione termica del carbonato di calcio



Reazioni di scambio semplice (sostituzione o spostamento)

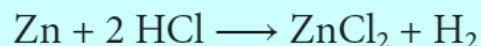
Nelle reazioni di scambio semplice o sostituzione (o spostamento), un elemento (A) sostituisce uno della stessa tipologia (B) presente in un composto (per esempio, metallo A con metallo B).

L'elemento sostituito si separa dal composto come sostanza elementare. La simbologia è:



Per esempio:

- scambio semplice dell'idrogeno con lo zinco:



Non tutti i metalli possono sostituire l'idrogeno o altri metalli, questa capacità è legata ai loro potenziali redox.

Reazioni di doppio scambio (doppia sostituzione o metatesi)

Nelle reazioni di doppio scambio, due composti si scambiano reciprocamente un elemento ciascuno e della stessa tipologia (per esempio, ione positivo A con ione positivo C, non metallo B con non metallo D), tipicamente in soluzione acquosa, secondo lo schema generale:



Per esempio:

- doppio scambio tra nitrato di potassio e cloruro di sodio, con formazione di nitrato di sodio e cloruro di potassio



Molte reazioni di doppio scambio rivestono importanza in ambito biomedico, in particolare le reazioni di neutralizzazione e le reazioni di precipitazione.

Reazioni di neutralizzazione

Sono reazioni di doppio scambio che avvengono in soluzione acquosa tra un acido e una base, sia inorganici sia organici, con formazione di un sale e di molecole d'acqua.

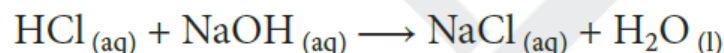
In queste reazioni, lo ione idrogeno H^+ liberato dall'acido si combina con lo ione ossidrile OH^- liberato dalla base, per formare molecole d'acqua H_2O .

Lo schema generale del processo è il seguente:

- ionizzazione dell'acido $HA_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$
- ionizzazione della base $B(OH)_{(aq)} \longrightarrow B^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
- formazione dell'acqua $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$

Esempi in forma molecolare:

- reazione di acido cloridrico con idrossido di sodio per formare cloruro di sodio e acqua



- reazione di acido acetico e idrossido di calcio per formare acetato di calcio e acqua



Se il processo avviene in quantità equimolari tra gli ioni H^+ e ioni OH^- , al termine della reazione il pH della soluzione è neutro ($pH = 7$), proprio perché gli effetti dell'acido e della base si annullano a vicenda. Da qui la denominazione della reazione.

Reazioni di precipitazione

Un tipo particolare di reazioni di doppio scambio sono le reazioni con formazione di precipitati dette reazioni di precipitazione. Si tratta di solito di reazioni tra ioni salini di carica opposta che si verificano in soluzione acquosa.

I singoli reagenti dissociati in ioni sono perfettamente solubili in acqua, ma se le soluzioni di due sali solubili sono mescolati insieme, si può formare un sale insolubile. Questi si separano dalla soluzione, e si depositano sul fondo del recipiente in cui avviene la reazione, formando un **precipitato**.

Lo schema generale è quello tipico della reazione di doppio scambio, però in questo caso uno dei due prodotti non è solubile. Non sarà indicato quindi con il consueto pedice (aq) ma sarà riportato con il pedice (s) oppure in alternativa con una freccia verso il basso.

Per esempio, il cloruro di sodio e il nitrato d'argento sono due sali perfettamente solubili. Se due soluzioni di questi sali, perfettamente trasparenti, sono mescolate tra loro si ha una reazione di doppio scambio e si forma AgCl, che è insolubile. Visivamente si osserva la comparsa di un'opalescenza e dopo un po' di tempo si osserva la decantazione di un precipitato bianco, AgCl.



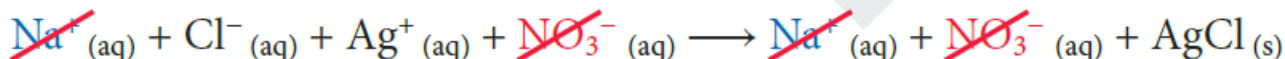
Equazioni in forma ionica

Le reazioni di precipitazione, e in generale tutte le reazioni che avvengono in soluzione e in cui sono coinvolti ioni, possono essere rappresentate con **equazioni in forma ionica**.

Per scrivere queste equazioni si procede come segue: tutti le sostanze in soluzione vengono dissociate e scritte sottoforma di ioni, sia i reagenti sia i prodotti. Fanno eccezione: i sali insolubili, i gas e le sostanze in forma liquida, cioè le specie chimiche in cui non compare (aq) a pedice. Nell'equazione seguente si dissociano i sali in soluzione mentre si lascia AgCl indissociato:



Si nota che sia a sinistra sia a destra sono presenti ioni della stessa specie Na^+ e NO_3^- . Dato che non partecipano di fatto alla reazione perché non producono il precipitato, tali **ioni spettatori** vengono semplificati come fossero unità matematiche:



Si riscrive quindi l'**equazione ionica netta** finale, che rappresenta le sostanze coinvolte realmente nella reazione:



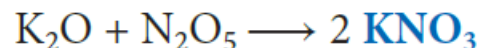
Reazioni di salificazione

Le reazioni che producono sali sono complessivamente chiamate **reazioni di salificazione**. Per esempio, il **nitrato di potassio** si può formare attraverso ciascuna delle seguenti reazioni:

- neutralizzazione (acido ossigenato + idrossido)



- sintesi (ossido basico + anidride)



- doppio scambio (ossido basico + acido ossigenato)



- doppio scambio (idrossido + anidride)



- sostituzione (metallo + acido ossigenato)



LE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

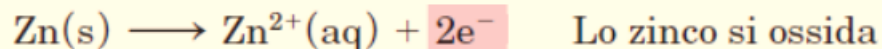
L'ossidazione è una delle più importanti e comuni classi di reazioni chimiche.

- L'**ossidazione** consiste nella perdita di elettroni, mentre la **riduzione** consiste in un guadagno di elettroni.
- Una reazione di ossido-riduzione (spesso chiamata reazione redox) è caratterizzata dal trasferimento di elettroni da una specie all'altra.

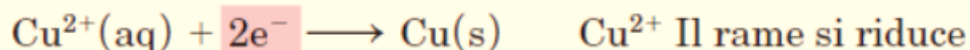
Ne è un esempio l'ossidazione dello zinco ad opera degli ioni rame, la cui equazione ionica netta è:



Gli atomi di zinco cedono elettroni agli ioni rame, diventando ioni zinco:



Allo stesso tempo, gli ioni Cu^{2+} acquistano elettroni dallo zinco. Gli ioni rame si riducono:



REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

Esempio **NaCl**

Tabella 10.2 Terminologia delle reazioni redox.

Ossidazione	Perdita di elettroni
Riduzione	Acquisto di elettroni
Ossidante	Chi ossida un altro elemento
Riducente	Chi riduce un altro elemento
Ossidato	Chi ha subito un'ossidazione
Ridotto	Chi ha subito una riduzione

ossidante + riducente $\rightarrow$ specie ridotta + specie ossidata



Possiamo affermare in generale che:

- una sostanza che acquista elettroni (e dunque si riduce) è un ossidante;
- una sostanza che cede elettroni (e dunque si ossida) è un riducente.

❑ ***Come si muovono gli elettroni nelle reazioni in cui sono coinvolti composti non ionici, cioè in cui vi sono solo legami covalenti?***

Bisogna calcolare il **numero di ossidazione** di ogni elemento.

Il numero di ossidazione (n.o.) di un elemento, in un composto, è la carica elettrica che l'elemento assumerebbe se tutti i legami fossero ionici.

In pratica, per calcolare il numero di ossidazione di ciascun elemento in un composto non ionico si attribuiscono gli elettroni di ciascun legame all'elemento più elettronegativo.

Se si osserva una variazione del numero di ossidazione tra reagenti e prodotti, la reazione è di ossidoriduzione

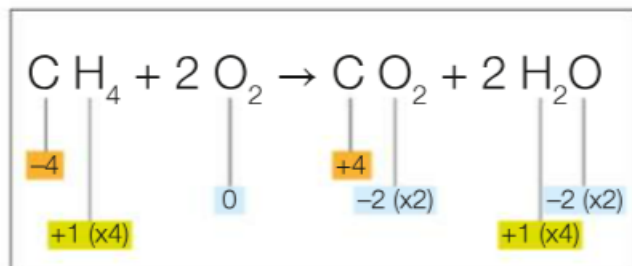


Figura 10.6 Nella combustione del metano, il carbonio passa da -4 a $+4$ e si ossida; l'ossigeno passa da 0 a -2 e si riduce. La reazione è una redox.

Tabella 10.3 Le regole per la determinazione del numero di ossidazione di un elemento.

Elementi allo stato libero (cioè non combinati, come H_2 , Ag ecc.)	0
Elementi del I gruppo (come Na , K ecc.) allo stato combinato	+1
Elementi del II gruppo (come Ca , Mg ecc.) allo stato combinato	+2
Idrogeno in tutti i composti	+1
Eccezione: negli idruri dei metalli (esempio NaH , CaH_2)	-1
Ossigeno in tutti i composti	-2
Eccezioni: perossidi (come H_2O_2)	-1
superossidi (come K_2O)	-1/2
fluoruro di ossigeno (F_2O)	+2
Fluoro in tutti i composti	-1
Alluminio in tutti i composti	+3
Zinco in tutti i composti	+2
Somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi in una sostanza neutra	0
Somma algebrica del n.o. di tutti gli atomi di una specie carica	Valore della carica

Se **non** si osserva una variazione del numero di ossidazione tra reagenti e prodotti, la reazione non è un'ossidoriduzione.

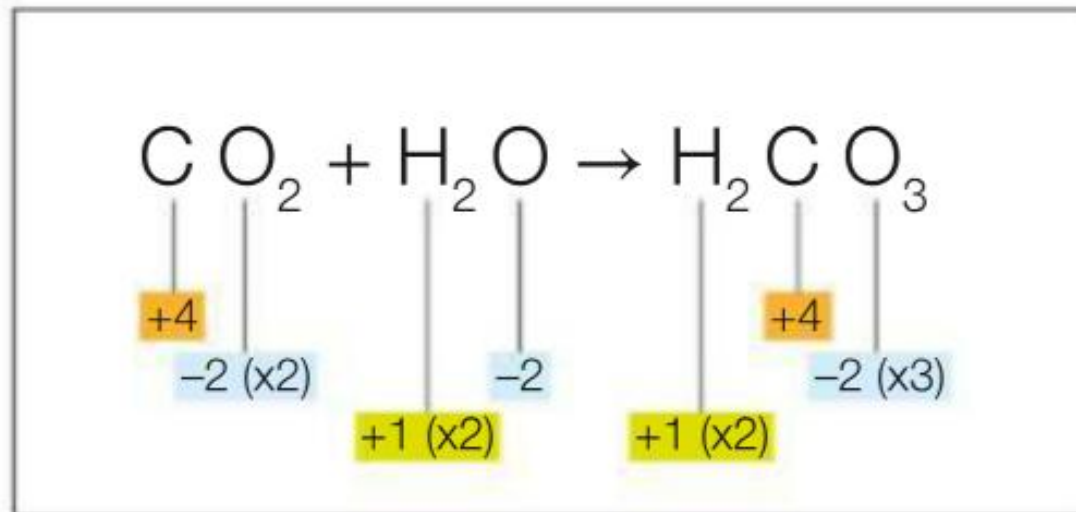


Figura 10.7 Nessuno degli atomi coinvolti nella reazione cambia il proprio numero di ossidazione: non si tratta di una redox.

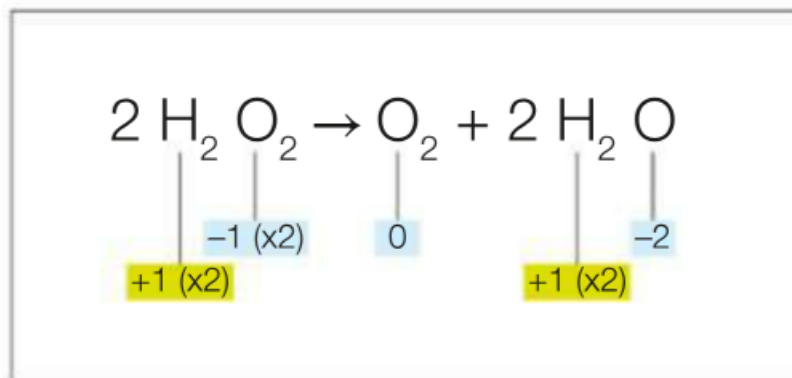


Figura 10.8 Reazione di dismutazione: l'ossigeno di una molecola di H_2O_2 passa da n.o. -1 a 0 , quindi si ossida; l'ossigeno di un'altra molecola di H_2O_2 passa da n.o. -1 a -2 , quindi si riduce.

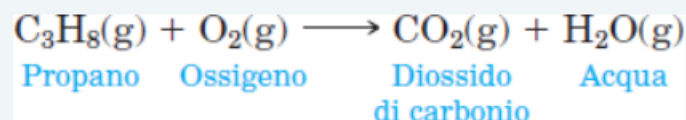
Nella maggior parte delle reazioni di ossidoriduzione ossidante e riducente sono elementi diversi, tuttavia esistono anche redox, dette di **dismutazione**, in cui la stessa specie agisce sia da ossidante sia da riducente (**Figura 10.8**).

Lo stato d'ossidazione dell'ossigeno in acqua ossigenata è -1 ; essendo uno stato intermedio tra gli stati 0 e -2 , il perossido di idrogeno può funzionare sia da ossidante sia da riducente:

- come riducente: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- come ossidante: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

COME... Bilanciare un'equazione chimica

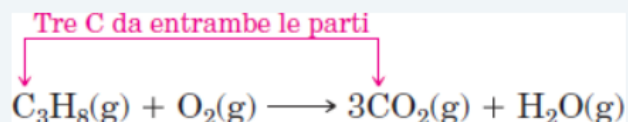
Per bilanciare un'equazione, dobbiamo inserire numeri davanti alle formule fino a che il numero di ciascun tipo di atomi nei prodotti è lo stesso di quello presente nei materiali di partenza. Questi numeri vengono chiamati **coefficienti**. Come esempio, bilanciamo la nostra equazione del propano:



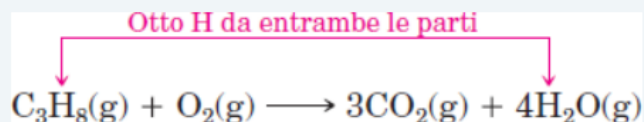
Per bilanciare un'equazione:

1. Si inizia con gli atomi che compaiono in un solo composto a sinistra e in un solo composto a destra. Nell'equazione che si riferisce alla reazione tra propano e ossigeno, si inizia con il carbonio o con l'idrogeno.
2. Se un atomo compare come singolo elemento – come, per esempio O_2 , nella reazione del propano con l'ossigeno – questo elemento va bilanciato per ultimo.
3. Quando si bilancia una reazione, si possono cambiare solo i coefficienti, non le formule chimiche. Per esempio, se si ha H_2O a sinistra dell'equazione, ma si ha bisogno di due ossigeni, si può aggiungere il coefficiente “2” e leggere $2\text{H}_2\text{O}$. Non si possono però ottenere due atomi di ossigeno cambiando la formula ad H_2O_2 . Questo non si può fare perché il prodotto è l'acqua, H_2O , e non il perossido d'ossigeno, H_2O_2 .

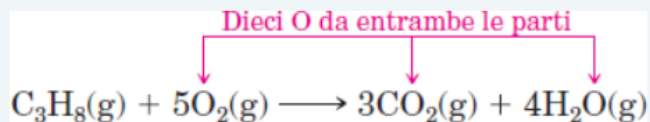
Nell'equazione di combustione del propano con l'ossigeno, si può cominciare con il carbonio. Ci sono tre atomi di carbonio a sinistra e un solo carbonio a destra. Se mettiamo un 3 davanti alla CO_2 (indicando che si formano tre molecole di CO_2), appariranno tre atomi di carbonio da entrambe le parti, così gli atomi di carbonio risulteranno bilanciati:



Successivamente, vengono considerati gli atomi di idrogeno. Ce ne sono otto a sinistra e due a destra. Se poniamo un 4 davanti a H_2O , ci saranno otto atomi di idrogeno da entrambe le parti e gli idrogeni risulteranno bilanciati:



Il solo atomo non ancora bilanciato è l'ossigeno. Ricordiamo che questo elemento è stato lasciato per ultimo (regola 2). Ci sono due atomi di ossigeno a sinistra e dieci a destra. Se mettiamo un 5 davanti a O_2 a sinistra, bilanceremo anche gli atomi di ossigeno e arriveremo al bilanciamento dell'equazione:



A questo punto, l'equazione è bilanciata, ma bisogna sempre controllare per essere sicuri. In un'equazione bilanciata, ci deve essere lo stesso numero di atomi di ciascun elemento da entrambe le parti. Un controllo al lavoro fatto mostra che ci sono tre atomi di C, dieci atomi di O e otto atomi di H sia a destra che a sinistra. Ora, siamo sicuri che l'equazione è bilanciata.