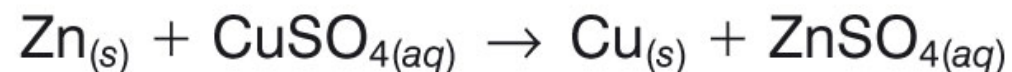
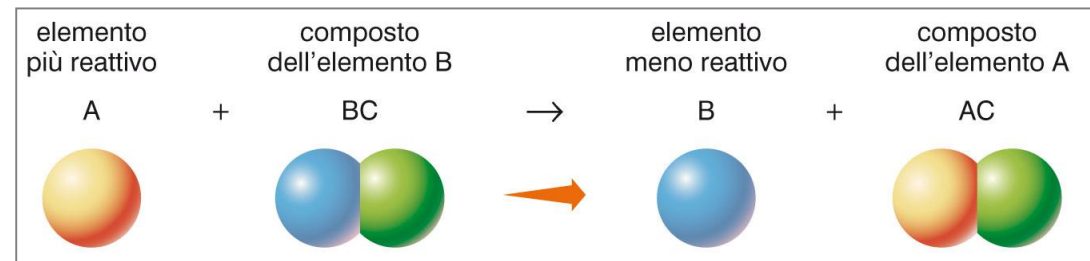


Reazioni chimiche: ossido-riduzioni

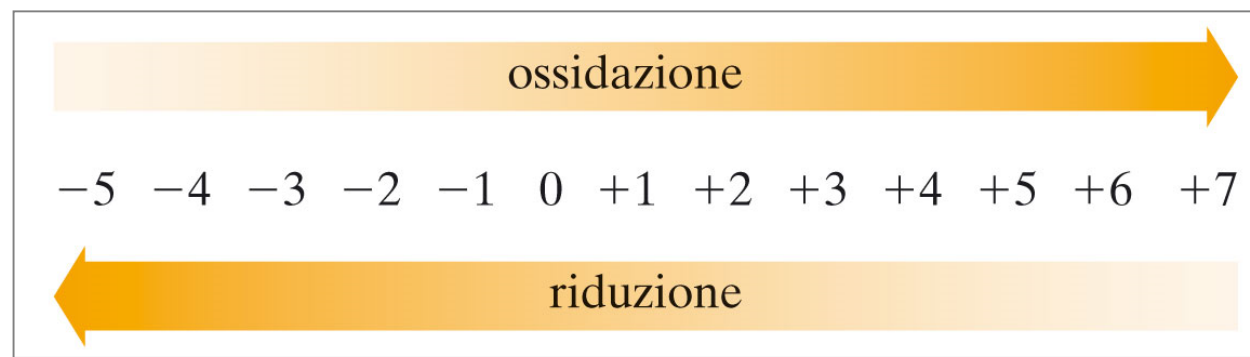
Reazioni scambio semplice



Tutte le reazioni in cui si verifica un passaggio di elettroni da una specie chimica ad un'altra sono chiamate **reazioni di ossido-riduzione** o **reazioni redox**.

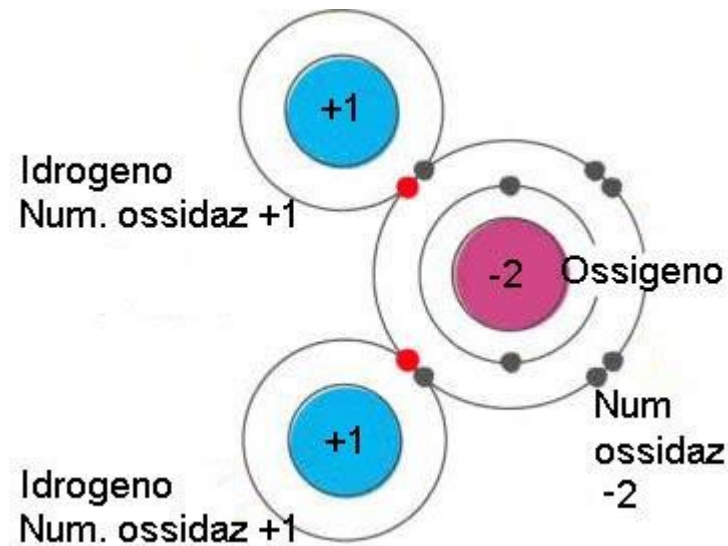
L'**ossidazione** provoca un aumento del numero di ossidazione di una specie.

La **riduzione** provoca la diminuzione del numero di ossidazione di una specie.



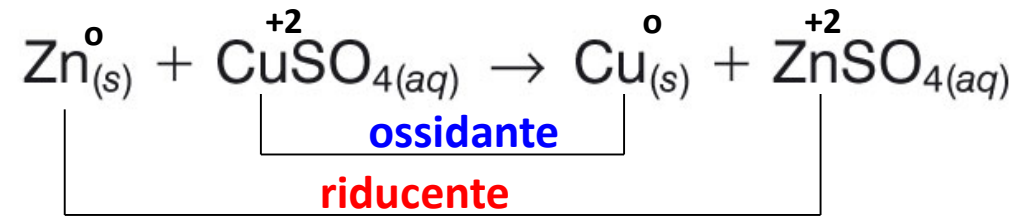
Reazioni chimiche: ossido-riduzioni

Numero di ossidazione: numero convenzionale attribuito a tutti gli atomi presenti nelle molecole o negli ioni poliatomici che si ottiene valutando la carica che ogni atomo assumerebbe se gli elettroni di legame fossero completamente spostati sull'atomo più elettronegativo.



Ossidazioni e riduzioni: che cosa sono e come si riconoscono

I processi di ossidazione e riduzione avvengono contemporaneamente; in una reazione di ossido-riduzione variano i numeri di ossidazione delle specie coinvolte.



La specie che si ossida è un agente **riducente** perché ossidandosi induce la riduzione dell'altra specie.

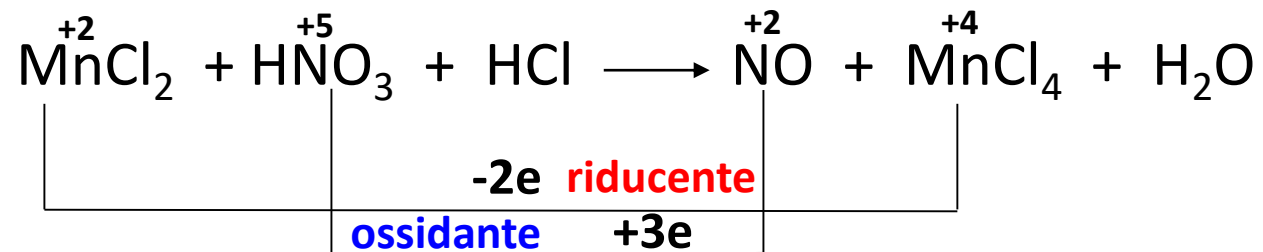
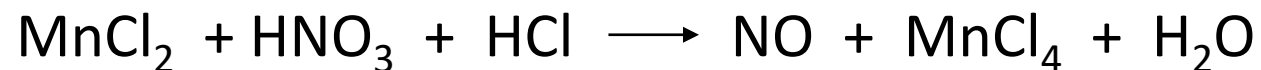
La specie che si riduce è un agente **ossidante** perché riducendosi induce l'ossidazione dell'altra specie.

Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

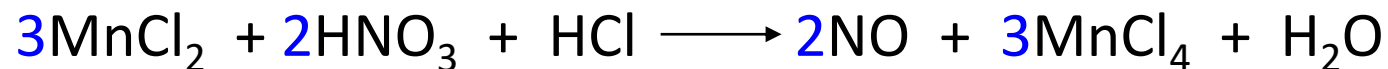
1. Si individua la specie che si ossida e la specie che si riduce.
2. Si valuta il numero di elettroni (persi e acquistati). Si procede al loro bilanciamento.
3. Si bilanciano le masse degli atomi presenti.
4. Si bilanciano gli atomi di ossigeno e di idrogeno presenti tenendo conto che in ambiente acido (basico) gli atomi di ossigeno si bilanciano con molecole di H_2O (OH^-) e gli atomi di idrogeno con gli ioni H^+ (molecole di H_2O).
5. Per le reazioni chimiche scritte in forma ionica risulta necessario bilanciare anche le cariche.

Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

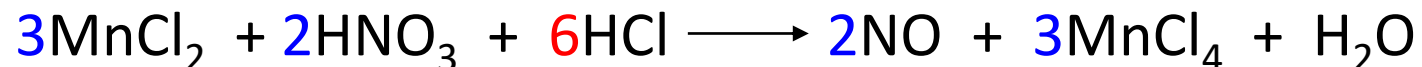
Metodo diretto



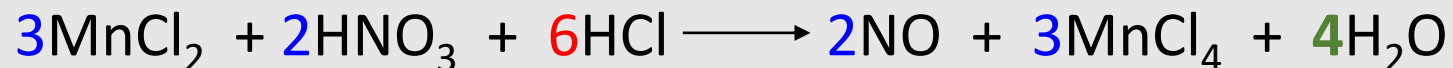
Affinché gli elettroni risultino bilanciati bisogna moltiplicare per 3 e per 2 rispettivamente il Mn e l'N (mcm tra 3 e 2 = 6 e poi 6/3=2 e 6/2=3)



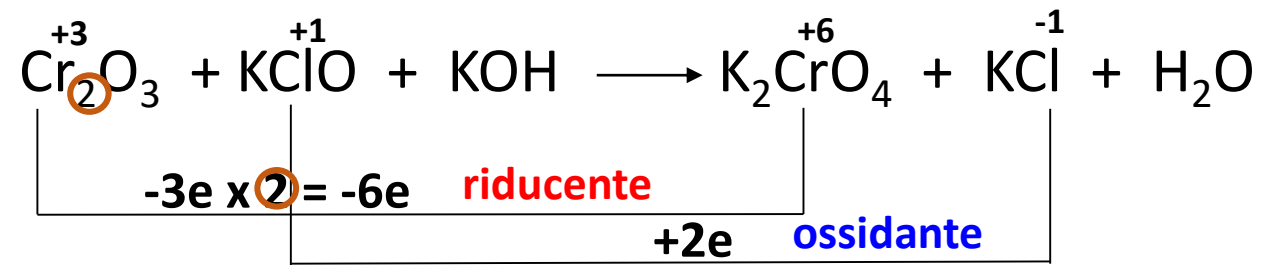
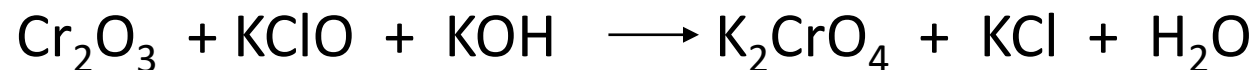
Bilanciamo le masse: contiamo gli atomi di cloro e bilanciамoli



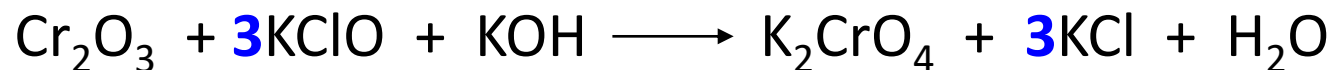
Infine gli atomi di O e di H:



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

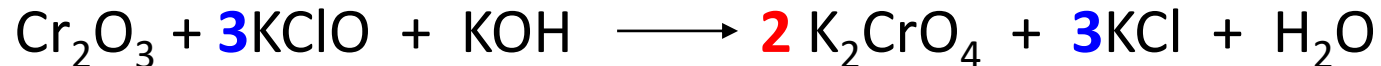


Affinché gli elettroni risultino bilanciati bisogna moltiplicare per 3 e per 1 rispettivamente il Cl e l'Cr (mcm tra 6 e 2 = 6 e poi 6/6=1 e 6/2=3)



Gli elettroni risultano bilanciati, si passa a bilanciare le masse: Cr, K, Cl

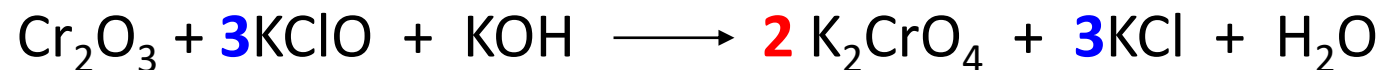
- Bilanciamo il Cr



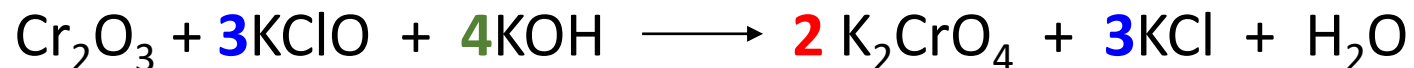
Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

Gli elettroni risultano bilanciati, si passa a bilanciare le masse: Cr, Cl, K

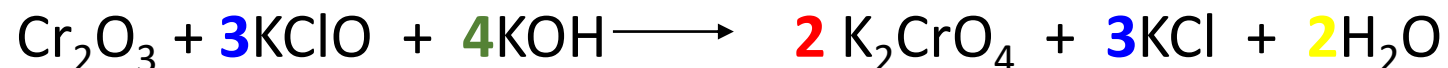
- Controlliamo e bilanciamo il Cl



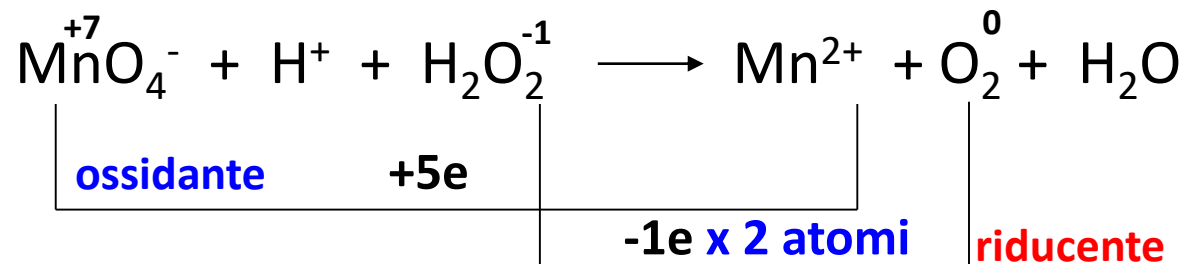
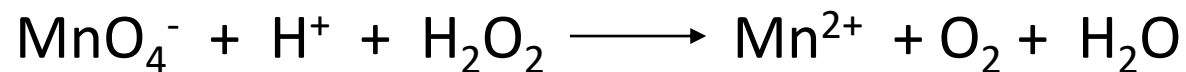
- Bilanciamo il K



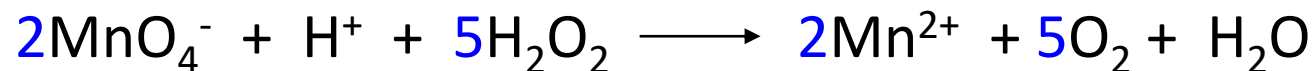
Infine gli atomi di O e di H:



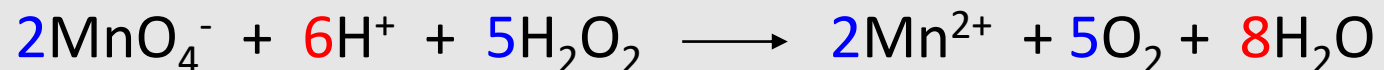
Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione



Affinché gli elettroni risultino bilanciati bisogna moltiplicare per 2 e per 5 rispettivamente il Mn e l'O (mcm 10, 10/2=5 e 10/5=2)



Infine gli atomi di O e di H:

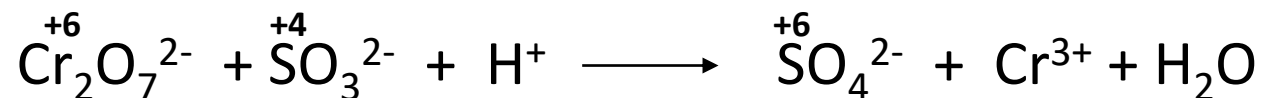
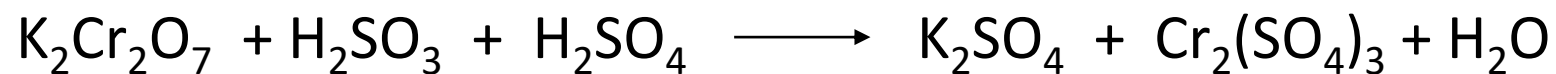


Per le reazioni scritte in forma ionica anche le cariche devono essere bilanciate.

Ciò significa che il numero delle cariche si trovano a destra devono essere uguali a quelle di sinistra:

$$-2 + 6 = +4 \quad \rightarrow \quad +4 = +4 \text{ sono bilanciate}$$

Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione Metodo delle semireazioni



Forma ionica

Ambiente acido = ioni H^+

Ambiente basico ioni OH^-

1- si individuano le coppie redox



2- si bilanciano gli atomi diversi dall'H e dall'O



3- si bilanciano gli atomi di O aggiungendo al suo posto, altrettante molecole di acqua dalla parte della reazione dove esso è in difetto



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

Metodo delle semireazioni

4- si bilanciano gli atomi di H aggiungendo ioni H^+ dalla parte dove mancano



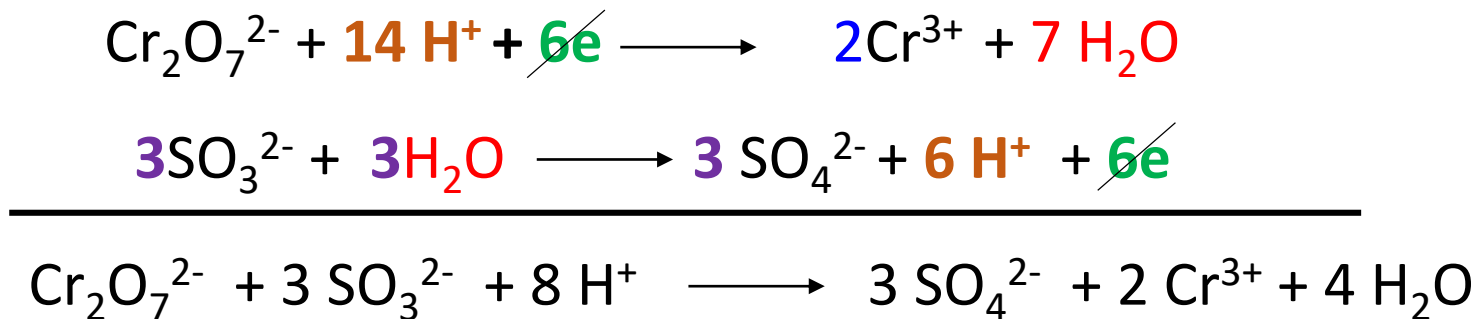
5- si bilanciano le cariche delle due semireazioni aggiungendo elettroni



6- si eguagliano gli elettroni scambiati (moltiplicando per 3 la seconda semireazione)



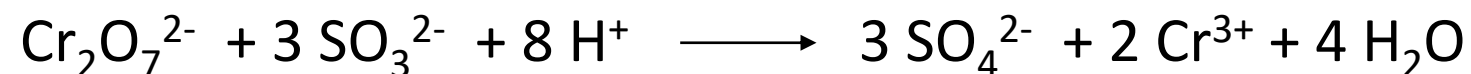
7- si sommano le due semireazioni membro a membro, eliminando le specie che compaiono da entrambe le parti



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

Metodo delle semireazioni

8- Le cariche presenti a sinistra devono risultare uguali a quelle presenti a destra



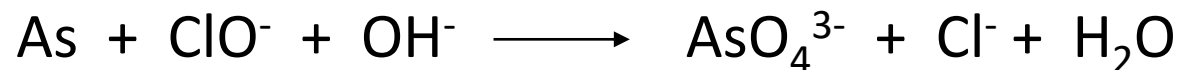
$$-2 - 6 + 8 = -6 + 6$$

$$0 = 0$$

Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

Metodo delle semireazioni

Reazione ambiente basico



Si procede esattamente come nel caso precedente (ambiente acido)

1- si individuano le coppie redox

2- si bilanciano gli atomi diversi dall'H e dall'O



3- si bilanciano gli atomi di O aggiungendo al suo posto, altrettante molecole di acqua dalla parte della reazione dove esso è in difetto



4- si bilanciano gli atomi di H aggiungendo ioni H^+ dalla parte dove mancano



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

Metodo delle semireazioni

Reazione ambiente basico

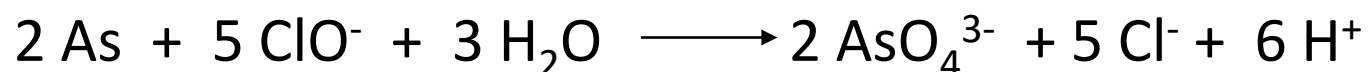
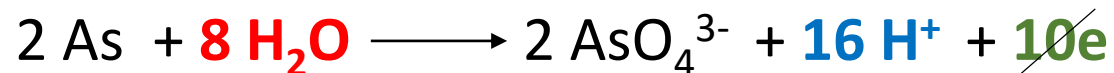
5- si bilanciano le cariche delle due semireazioni aggiungendo elettroni



6- si eguagliano gli elettroni scambiati



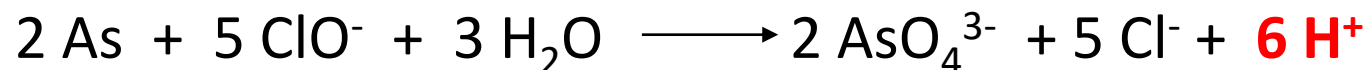
7- si sommano le due semireazioni membro a membro, eliminando le specie che compaiono da entrambe le parti



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

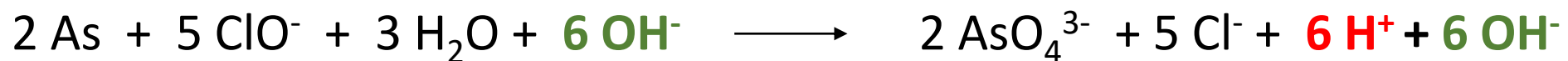
Metodo delle semireazioni

Reazione ambiente basico

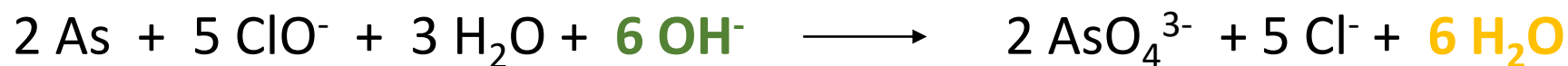


Non compare la specie OH^- . Tale specie viene introdotta attraverso 3 passaggi:

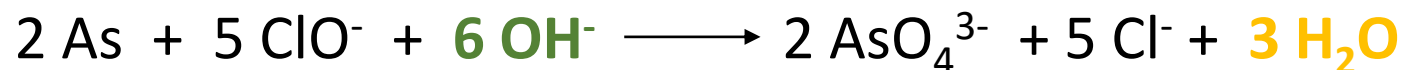
1- ad entrambi i membri si aggiungono tanti ioni OH^- uguale a quello degli ioni H^+ presenti



2- si trasformano le coppie di ioni H^+ e OH^- in molecole di H_2O



3- si sommano le molecole di H_2O



4- si controllano le cariche

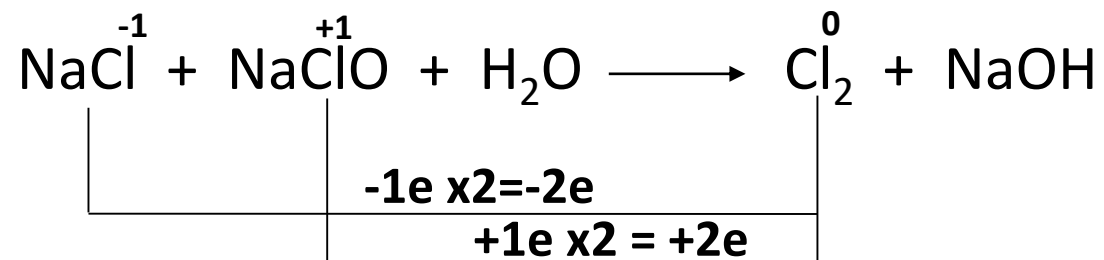
$$-5 - 6 = -6 - 5$$

$$-11 = -11$$

Reazioni di dismutazione o disproporzionamento



Il Cl si riduce e si ossida. Per bilanciare queste reazioni si scrive la reazione al contrario:



Gli elettroni sono già bilanciati:



Anche gli atomi di cloro sono già bilanciati. Valutiamo il Na:



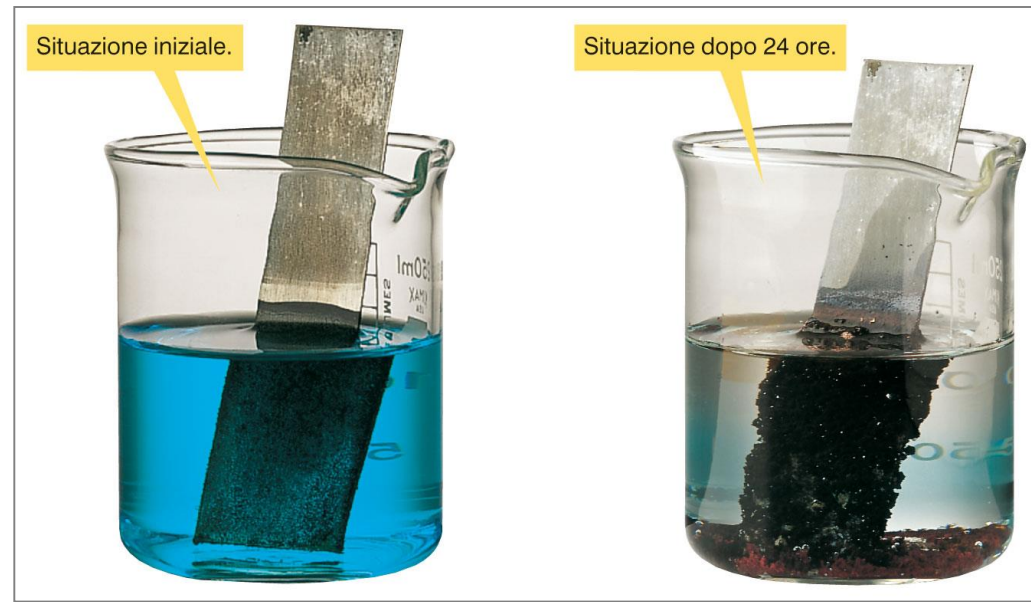
Infine gli atomi di O e di H risultano già bilanciati: riscriviamo la reazione nel verso dato



Reazioni chimiche: ossido-riduzioni

A temperatura ambiente, la reazione redox tra zinco metallico e solfato di rame in soluzione acquosa è praticamente completa.

Barretta di Zn metallico



Soluzione di solfato di CuSO_4



Reazioni chimiche: rapporti quantitativi

Un'equazione chimica bilanciata ci permette di calcolare quanti grammi di reagenti e di prodotti si formano partendo da una quantità in grammi nota di un reagente o di un prodotto.

Data la reazione bilanciata:



calcolare quanti grammi di prodotti si formano facendo reagire 2,42 g di zinco con 1,82 g di acido cloridrico.

Il reagente limitante è la quantità chimica che durante una reazione si esaurisce per prima rispetto agli altri reagenti così da non permettere la loro completa scomparsa.

$$\text{mol Zn} = 2,42 \text{ g} / 65,4 \text{ g/mol} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{mol HCl} = 1,82 \text{ g} / 36,4 \text{ g/mol} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Dalla stechiometria della reazione 1 mole di Zn reagisce con 2 moli di HCl

Bisogna individuare chi tra i due è il reagente limitante

Calcoliamo le moli di HCl che **teoricamente** reagiscono con le moli di Zn calcolate in precedenza

$$\text{Zn} \quad \text{HCl} \quad \text{Zn} \quad \text{HCl}$$

$$1 \quad : \quad 2 = 3,7 \times 10^{-2} : X$$

$$X = 2 (3,7 \times 10^{-2}) / 1 = 7,4 \times 10^{-2} \text{ moli di HCl che teoricamente reagirebbero}$$

Reazioni chimiche: rapporti quantitativi

Un'equazione chimica bilanciata ci permette di calcolare quanti grammi di reagenti e di prodotti si formano partendo da una quantità in grammi nota di un reagente o di un prodotto.

Data la reazione bilanciata:



calcolare quanti grammi di prodotti si formano facendo reagire 2,42 g di zinco con 1,82 g di acido cloridrico.

$$X = 2 (3,7 \times 10^{-2}) / 1 = 7,4 \times 10^{-2} \text{ moli di HCl che teoricamente reagirebbero}$$

Valutiamo invece le moli effettive che abbiamo, sono $5,0 \times 10^{-2}$ mol
questo numero è minore rispetto all'occorrente, pertanto l'HCl risulta essere il reagente
limitante. È sulle moli di HCl che bisogna ragionare per calcolare le quantità dei prodotti che si
formano secondo i rapporti stechiometrici.

$$\text{mol Zn} = 2,42 \text{ g} / 65,4 \text{ g/mol} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{mol HCl} = 1,82 \text{ g} / 36,4 \text{ g/mol} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



$$1 \quad : \quad 2 \quad = \quad X \quad : \quad 5,0 \times 10^{-2}$$

$$X = 1 (5,0 \times 10^{-2}) / 2 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ moli di ZnCl}_2 \text{ che si formano}$$

Reazioni chimiche: rapporti quantitativi

Un'equazione chimica bilanciata ci permette di calcolare quanti grammi di reagenti e di prodotti si formano partendo da una quantità in grammi nota di un reagente o di un prodotto.

Data la reazione bilanciata:



calcolare quanti grammi di prodotti si formano facendo reagire 2,42 g di zinco con 1,82 g di acido cloridrico.

Le quantità dei prodotti si ottengono a partire dalle moli di HCl

Il loro rapporto è di $2 : 1 : 1 = \text{HCl} : \text{ZnCl}_2 : \text{H}_2$

o anche le moli di $\text{Zn} = \text{moli ZnCl}_2 = \text{moli di H}_2 = 2,5 \times 10^{-2}$ moli

I grammi si ottengono moltiplicando per il loro peso molecolare

3,41 g di ZnCl_2

0,050 g di H_2

Reazioni chimiche: rapporti quantitativi

L'anidride arseniosa viene ridotta ad arsina dallo zinco in ambiente acido secondo la reazione:



Si pongono a reagire in una soluzione di opportuna acidità 9,89 g di As_2O_3 con 31,4 g di Zn: si calcolino le moli di AsH_3 formate e i grammi residui del reagente in eccesso.

Bilanciamo la reazione: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{Zn} + 12 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{AsH}_3 + 6 \text{Zn}^{2+} + 15 \text{H}_2\text{O}$ e calcoliamo le moli

$$\text{mol As}_2\text{O}_3 = 9,89 \text{ g} / 197,8 \text{ g/mol} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{mol Zn} = 31,4 \text{ g} / 65,4 \text{ g/mol} = 4,8 \times 10^{-1} \text{ mol} = 0,480 \text{ mol}$$

Calcoliamo le moli di Zn che teoricamente dovrebbero reagire con As_2O_3

$$\begin{array}{ccc} \text{Zn} & \text{As}_2\text{O}_3 & \\ 6 & : 1 & \\ \text{Zn} & & \text{As}_2\text{O}_3 \\ X & : & 5,0 \times 10^{-2} \end{array} =$$

$$X = 6 (5,0 \times 10^{-2}) / 1 = 0,300 \text{ moli di Zn che teoricamente reagirebbero}$$

Questo numero di moli è inferiore rispetto a quelle disponibili 0,480 mol pertanto As_2O_3 è il reagente limitante

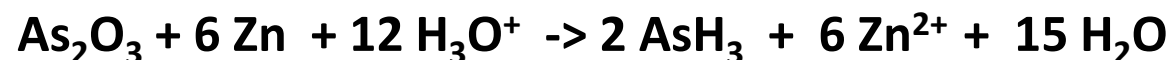
Reazioni chimiche: rapporti quantitativi

L'anidride arseniosa viene ridotta ad arsina dallo zinco in ambiente acido secondo la reazione:



Si pongono a reagire in una soluzione di opportuna acidità 9,89 g di As_2O_3 con 31,4 g di Zn: si calcolino le moli di AsH_3 formate e i grammi residui del reagente in eccesso.

As_2O_3 è il reagente limitante



Dalla stechiometria della reazione: le moli di AsH_3 che si formano sono il doppio di As_2O_3

$$\text{mol As}_2\text{O}_3 = 9,89 \text{ g} / 197,8 \text{ g/mol} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{mol AsH}_3 = 5,0 \times 10^{-2} \times 2 = 0,1 \text{ mol di AsH}_3$$

Le moli di Zn in eccesso sono:

$$4,8 \times 10^{-1} - 0,300 = 1,80 \times 10^{-1} \text{ mol di Zn in eccesso}$$

Corrispondenti a 11,78 g

Lo stato solido

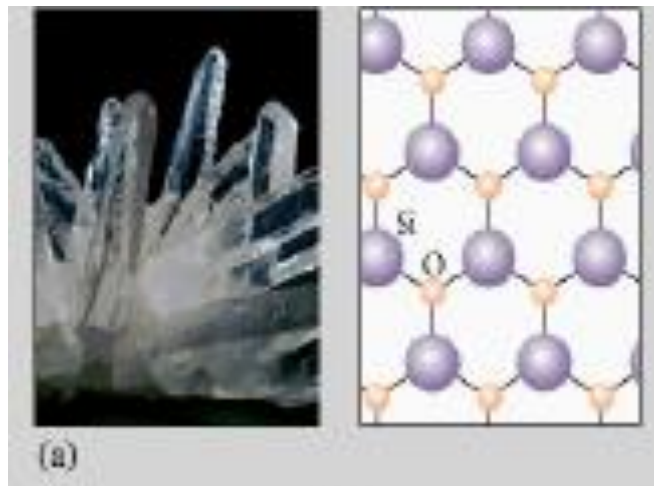
Incompressibilità

Rigidità

Forma definita

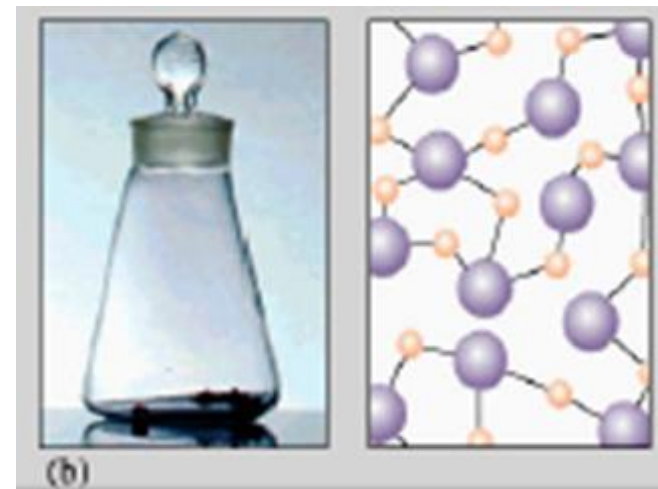
Solidi cristallini

- particelle disposte regolarmente nello spazio
Ordine a lungo raggio
- punto di fusione ben definito

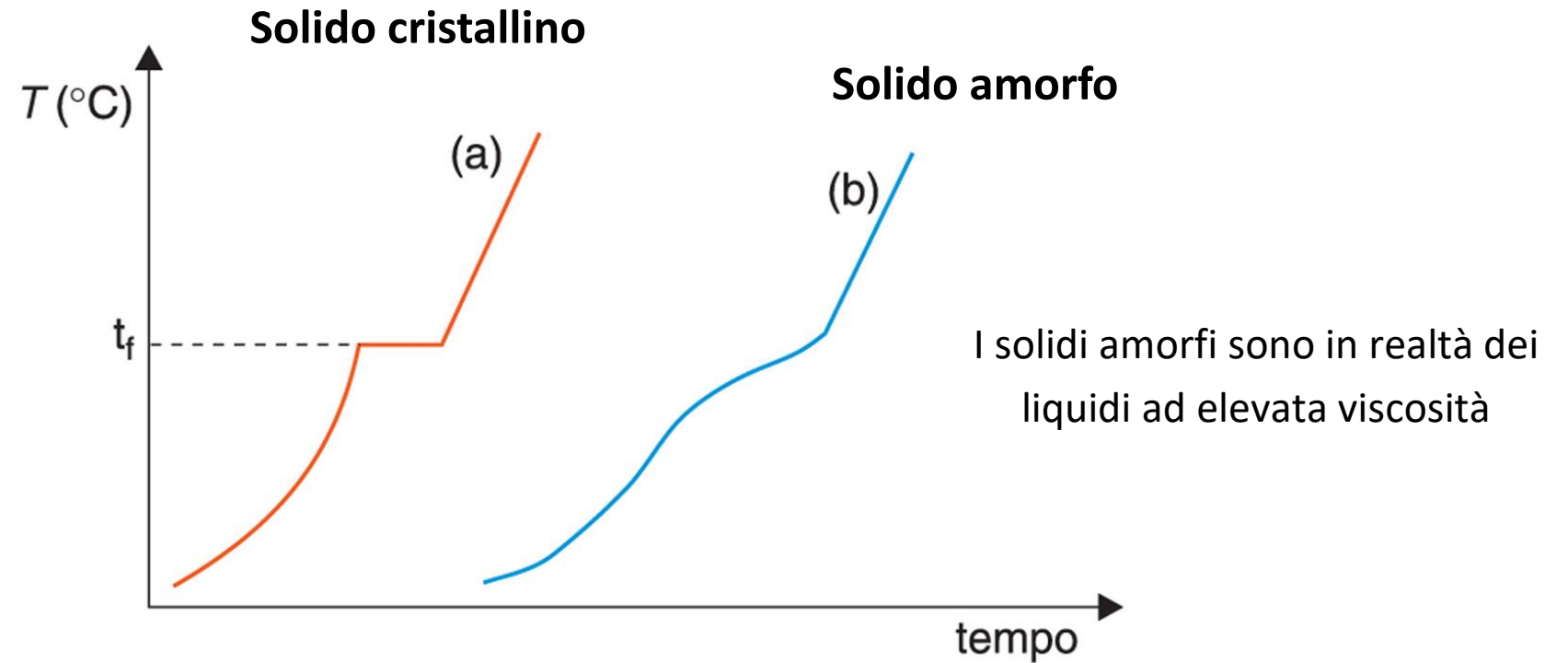


Solidi amorfi

- disposizione disordinata delle particelle
ordine a corto raggio
- punto di fusione non ben definito
(intervallo di rammollimento)



Lo stato solido

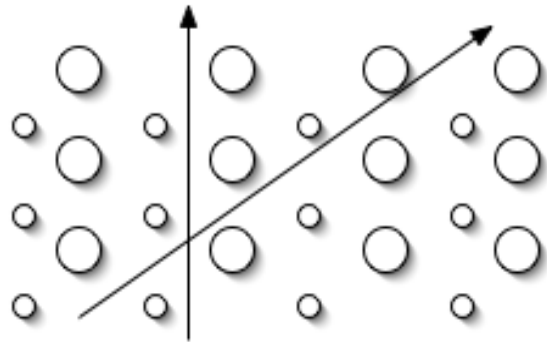


I solidi cristallini hanno una temperatura ben definita di fusione perché la struttura è ordinata e i legami che si rompono hanno tutti uguale energia.

Anisotropia e isotropia

I solidi cristallini sono *anisotropi*

le loro proprietà meccaniche, elettriche ecc **dipendono dalla direzione**
lungo la quale esse vengono misurate



reticolo bidimensionale

A seconda della direzione le proprietà meccaniche
possono essere completamente diverse.

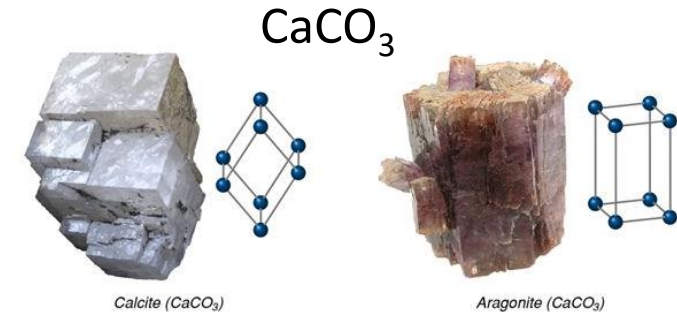
← L'azione in un caso sposta file formate da tipi alterni di atomi,
nell'altro sposta file formate da un solo tipo di atomi

I solidi amorfi sono *isotropi*

le loro proprietà come la conducibilità elettrica, la
resistenza meccanica, l'indice di rifrazione sono le stesse in
tutte le direzioni

Polimorfismo, allotropia e isomorfismo

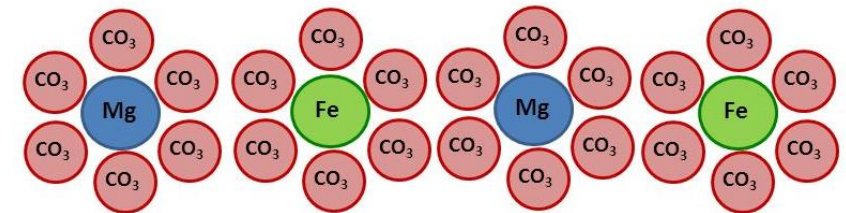
Si definisce **polimorfa** una sostanza che cristallizzando in condizioni diverse, dà origine a cristalli con struttura reticolare diversa.



Se la sostanza che dà origine a cristalli diversi è una specie allo stato elementare, si parla di **allotropia** (es. grafite e diamante).



Esistono anche casi di sostanze diverse che possono cristallizzare nella stessa forma, dando cristalli simili: tale fenomeno è definito **isomorfismo**.



MgCO_3 e FeCO_3 se un sistema di dette sostanze viene portato allo stato fuso o in soluzione e poi o si raffredda il fuso o si fa evaporare il solvente, si ottengono dei cristalli che vengono detti cristalli misti.

Lo stato solido

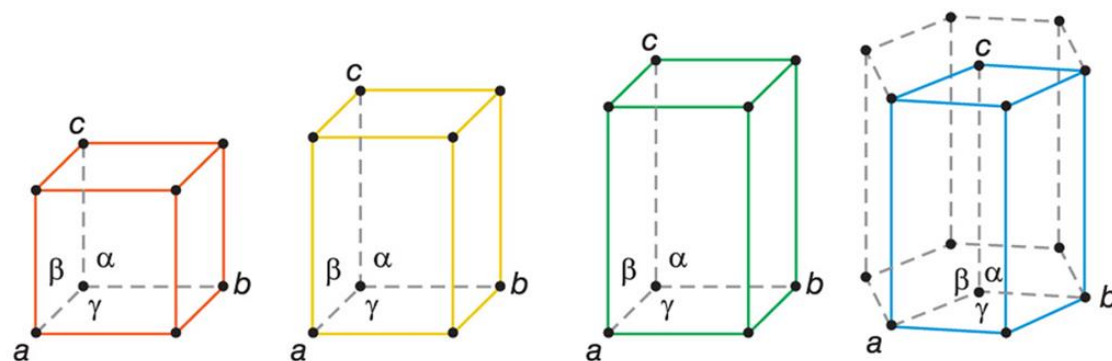
La struttura fisica dei materiali solidi dipende dalla disposizione degli atomi, ioni o molecole che compongono il solido e dalle forze che li legano fra loro. Quando gli atomi o gli ioni di un solido sono disposti secondo una disposizione ripetitiva nelle tre dimensioni dello spazio, essi formano un solido chiamato **solido cristallino**.

Assegnando dei valori specifici alla lunghezza degli assi e agli angoli compresi tra essi, possono essere costruite **celle elementari** di diverso tipo.

La cristallografia ha mostrato che sono necessari solamente **sette** diversi sistemi cristallini per dare origine a tutti i possibili tipi di reticolo.

Il reticolo cristallino può essere immaginato formato dalla ripetizione regolare lungo tre direzioni di una cella elementare a tre dimensioni, che rappresenta la sua unità costitutiva.

Celle elementari primitive dei 7 sistemi cristallini

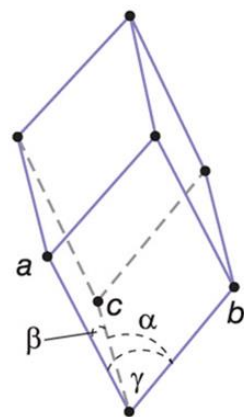


Cubico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

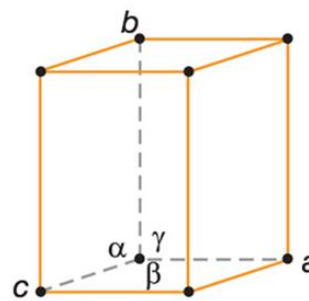
Tetragonale
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Rombico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

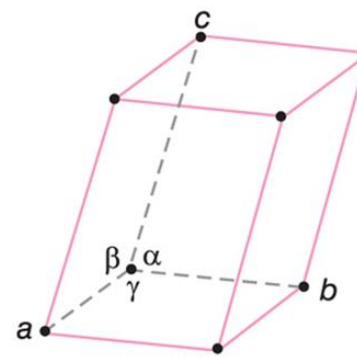
Esagonale
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



Romboedrico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



Monoclinico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$

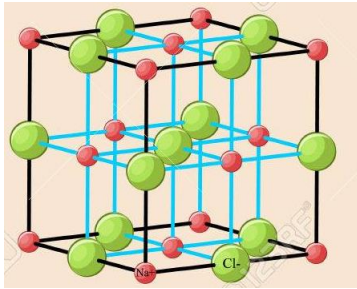


Triclinico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

CLASSIFICAZIONE DEI SOLIDI CRISTALLINI

Classificazione in base al tipo di legame

1



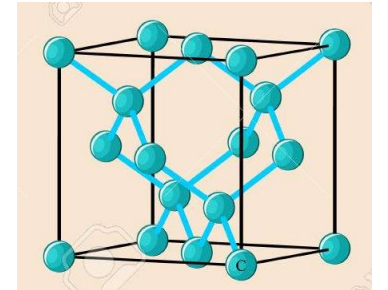
1- Solidi ionici

2- Solidi covalenti

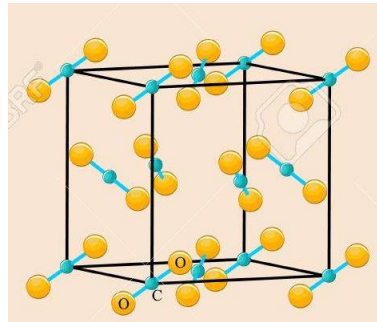
3- Solidi molecolari

4- Solidi metallici

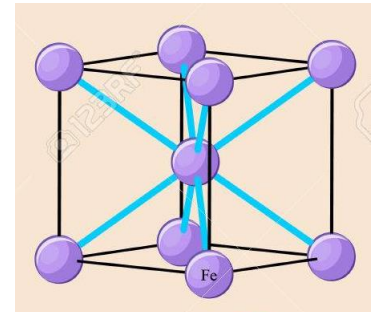
2



3

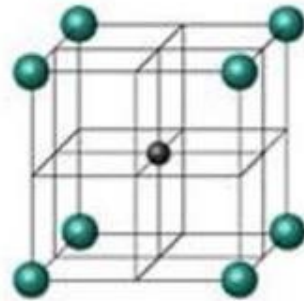


4

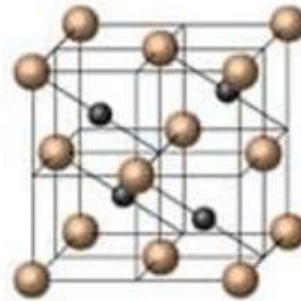


Solidi a reticolo ionico

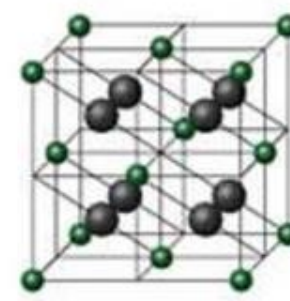
Nei cristalli ionici le unità ripetitive del reticolo sono frammenti carichi positivamente e negativamente (ioni) disposti in modo che l'energia potenziale degli ioni nel reticolo sia più bassa di quella corrispondente agli ioni separati



CsCl



ZnS



CaF₂



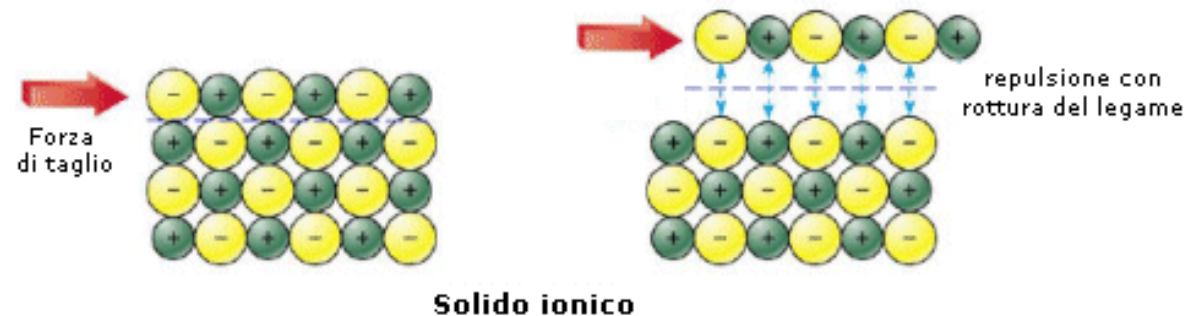
Solidi a reticolo ionico

Proprietà

- Temperatura di fusione relativamente alta (legame ionico)
- Fragilità alla trazione
- Sfaldamento diagonale rispetto ai piani reticolari
- Allo stato fuso conducono la corrente elettrica per la presenza degli ioni liberi quando il reticolo viene demolito
- Solubili in acqua
- In soluzione acquosa conducono la corrente

Sfaldabilità e solubilità

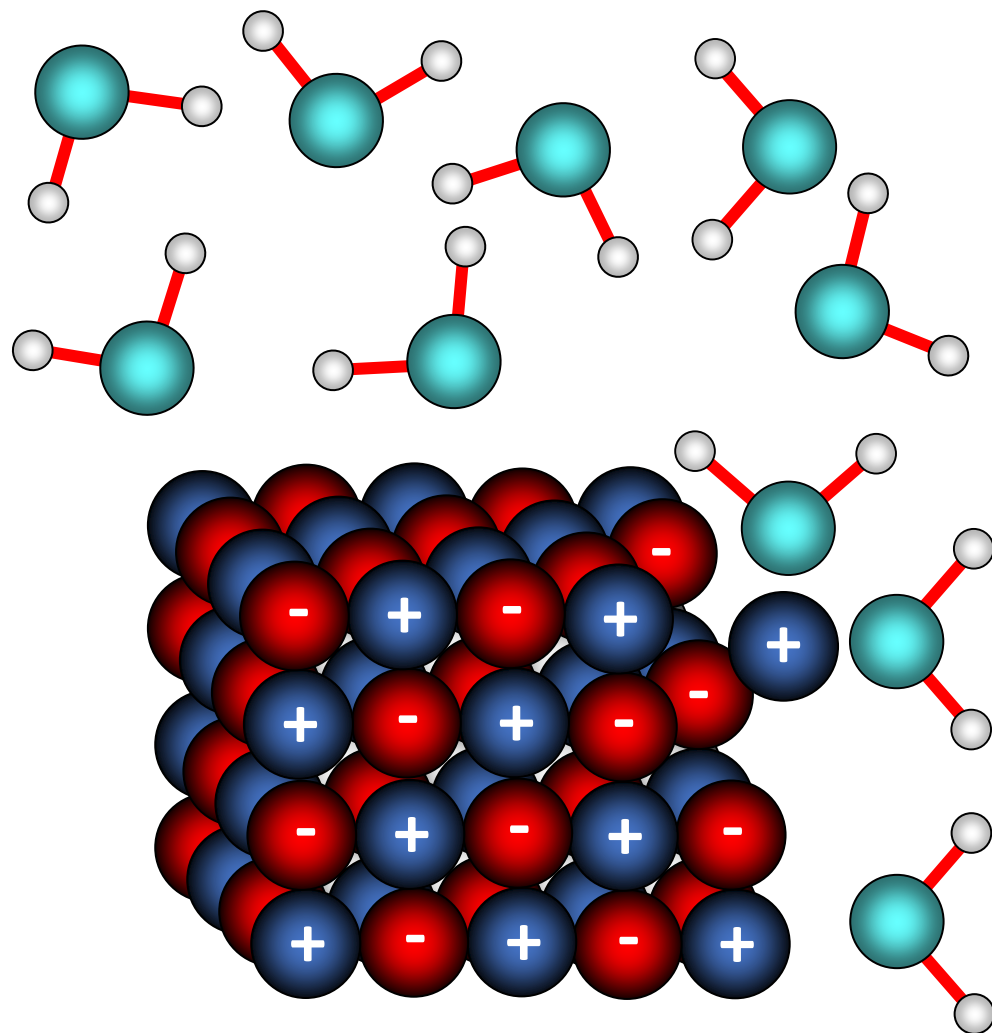
- I solidi ionici si oppongono allo sfaldamento parallelo ai piani reticolari in quanto lo scorrimento genererebbe repulsione fra ioni dello stesso segno.
- Lo sfaldamento avviene lungo i piani diagonali contenenti tutti atomi con carica dello stesso segno



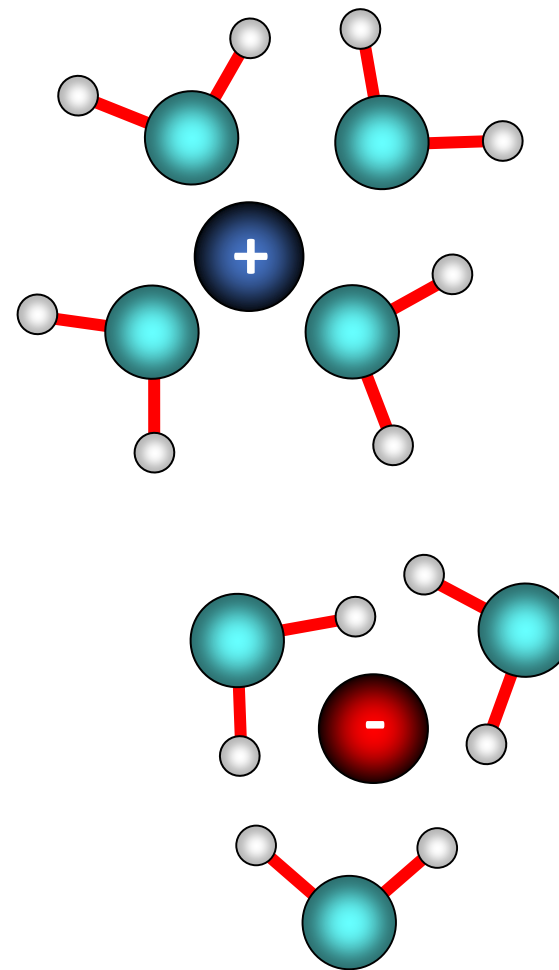
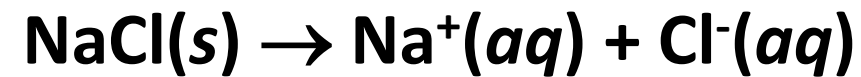
- La solubilità in acqua è buona perché il reticolo viene distrutto e gli ioni vengono solvatati dall'acqua.

Solubilità

Ad esempio NaCl in acqua:



CRISTALLO IONICO

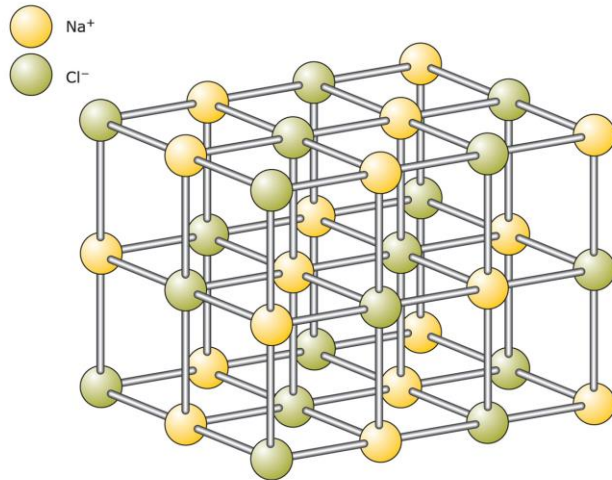


IONI SOLVATATI

Solidi a reticolo ionico

Rapporto tra raggio cationico / raggio anionico
Numero di coordinazione

$0,41 < r_c / r_a < 0,73$ sei atomi equidistanti
NaCl

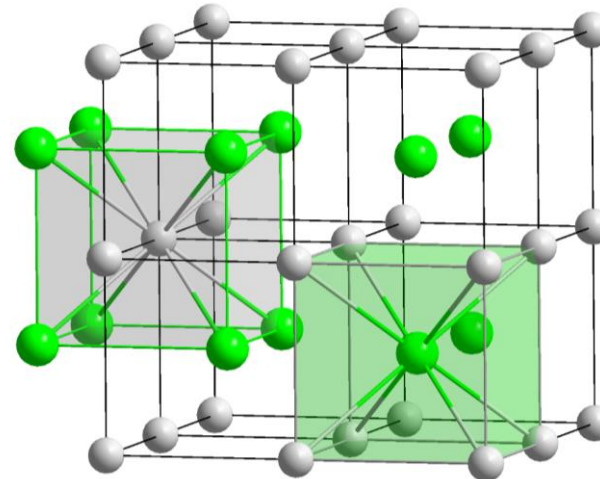


F. Nobile - P. Mastrorilli

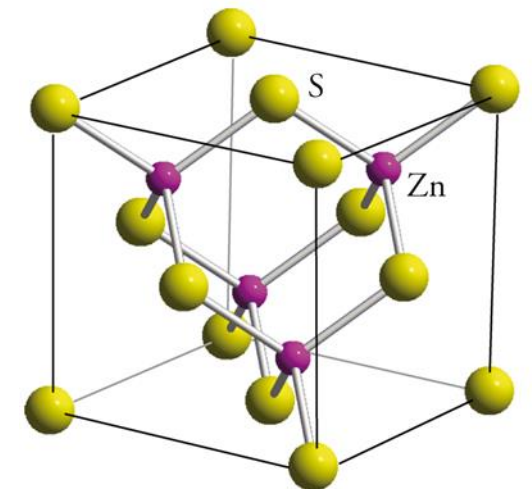
La chimica di base con esercizi

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

$r_c / r_a > 0,73$ otto atomi equidistanti
CsCl



$r_c / r_a < 0,41$
ZnS
S²⁻ reticolo fcc



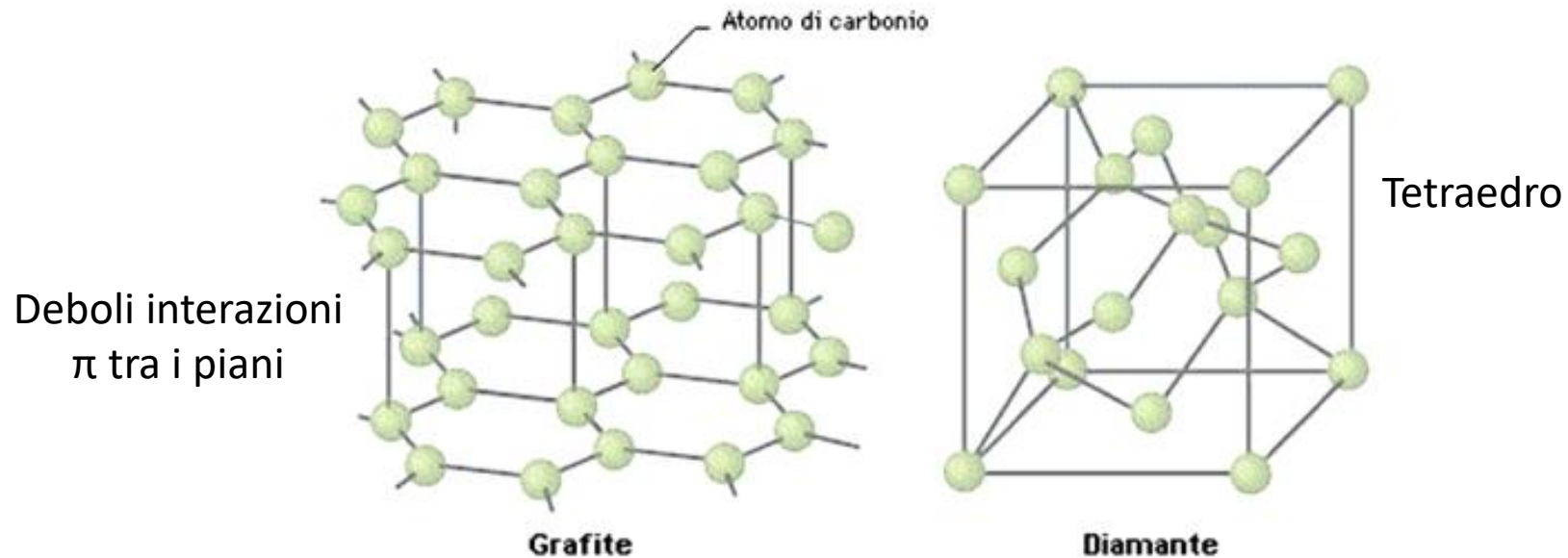
Solidi a reticolo covalente

Nei cristalli a reticolo covalente tutti gli atomi sono collegati da un sistema continuo di legami covalenti

Proprietà

- Temperatura di fusione molto alta (legami covalenti)
- In generale grande durezza (legami covalenti direzionati)
- Isolanti o semiconduttori
- Insolubili in acqua

Solidi a reticolo covalente



Diamante e grafite sono forme allotropiche del carbonio

Ibridazione del C sp^2
Alto punto di fusione
Solido molto tenero
La conducibilità elettrica è buona
Densità = 2,3 g/ml
Buone capacità lubrificanti

Ibridazione del C sp^3
Punto di fusione: > 3550 °C in assenza di ossigeno
Solido molto duro
Cattivo conduttore
Densità elevata = 3,5 g/ml

Solidi a reticolo molecolare

Nei cristalli molecolari l'unità ripetitiva è una molecola.
Le unità ripetitive del reticolo sono tenute insieme da forze "deboli"

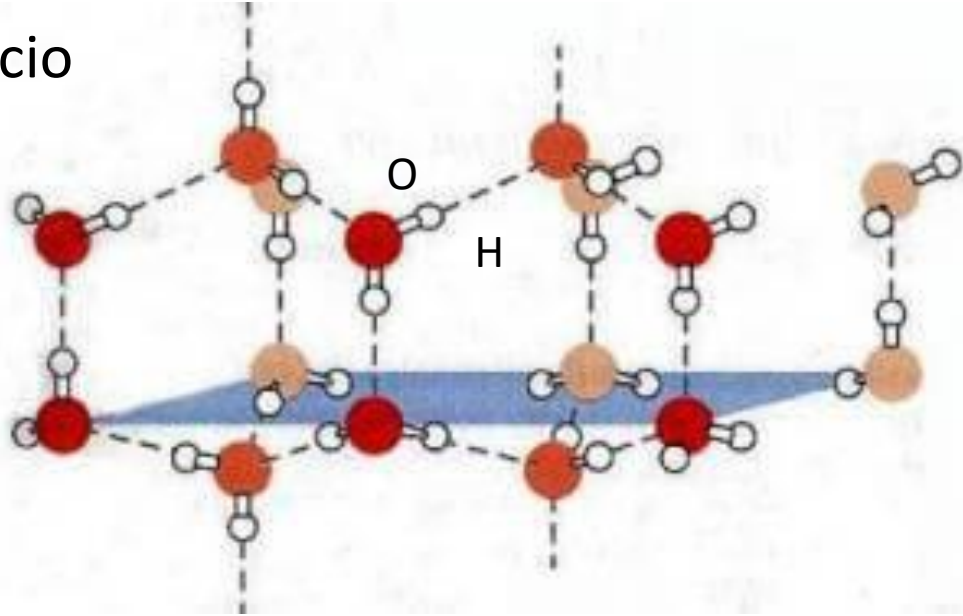
Proprietà

- **Temperatura di fusione bassa (interazioni deboli)**
- **Buona compressibilità**
- **Buona deformabilità**
- **Scarsa durezza**
- **Alta tensione di vapore**
- **Assenza di conducibilità**

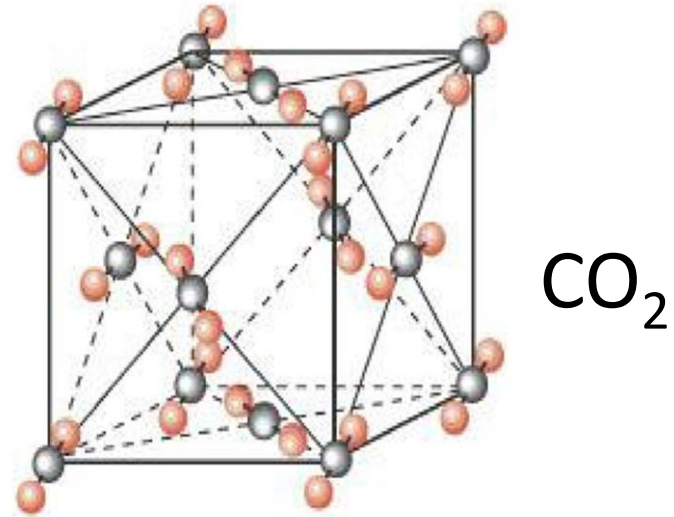
Esempi: ghiaccio, iodio, naftalina, anidride carbonica

Solidi a reticolo molecolare

Ghiaccio



Il legame ad idrogeno viene mantenuto allo stato solido
Gli atomi di ossigeno hanno una disposizione tetraedrica:
ogni molecola d'acqua può formare quattro legami ad idrogeno.
La sua densità è relativamente bassa per la presenza di canali
Densità del ghiaccio è < della densità dell'acqua liquida.
Il ghiaccio galleggia sull'acqua.



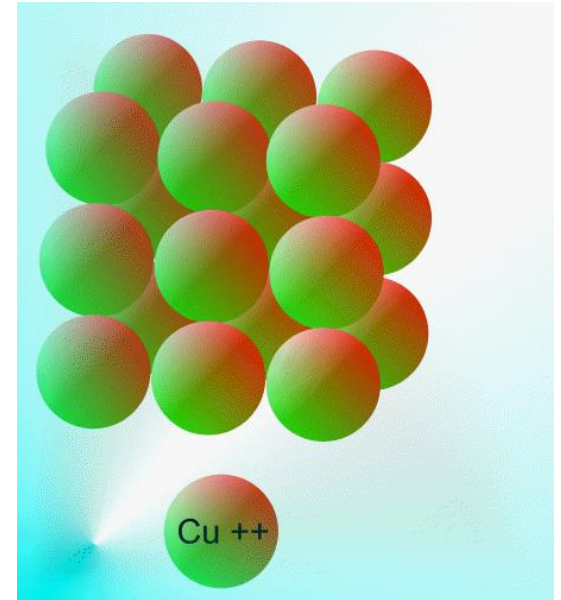
La struttura della CO_2 è lineare ed il suo momento
dipolare risultante è nullo.
Nella CO_2 sono possibili soltanto deboli interazioni
dipolari tra le molecole.

Solidi a reticolo metallico

Dal punto di vista della struttura elettronica un cristallo metallico si può concepire come un insieme di ioni positivi (unità ripetitive) immersi in un mare di elettroni mobili, condivisi da tutti gli atomi

Proprietà

Lucentezza metallica, potere riflettente,
conducibilità termica ed elettrica elevate,
alta duttilità e malleabilità



- La conducibilità termica ed elettrica dei metalli è spiegabile con il fatto che gli elettroni di valenza che fanno parte della nuvola elettronica che avvolge il reticolo sono liberi di muoversi.
- L'elevata densità dei metalli si deve all'impacchettamento compatto; gli atomi si dispongono in modo da lasciare il minor spazio vuoto possibile; in tal modo ogni atomo è circondato da altri sei.

Solidi a reticolo metallico

- La malleabilità e duttilità si deve alla struttura del reticolo cristallino dei metalli; tirando o piegando il reticolo infatti le forze che legano i vari ioni e la nuvola che li avvolge rimangono invariate.
- Le alte temperature di fusione sono una conseguenza della forza del legame metallico che rende il reticolo difficile da rompere.

