CAPITOLO

2

Le reazioni chimiche in soluzione

Due liquidi limpidi si incontrano in una provetta e compare una nuvola bianca: in acqua, sono gli ioni a scegliersi il compagno.

OBIETTIVI

1. Classificare le reazioni in sintesi, decomposizione, scambio semplice, doppio scambio e combustione, e usare la serie di attività per prevedere gli scambi semplici.
2. Scrivere l'equazione molecolare, l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta di una reazione in soluzione, riconoscendo gli ioni spettatori.
3. Prevedere con le regole di solubilità se due soluzioni mescolate danno un precipitato.
4. Riconoscere acidi e basi secondo Arrhenius e descrivere la neutralizzazione e le reazioni che liberano un gas.
5. Riconoscere un'ossidoriduzione dalla variazione dei numeri di ossidazione e individuare l'ossidante e il riducente.
6. Risolvere problemi di stechiometria in soluzione con $n = c \cdot V$, compresi il reagente limitante e la titolazione acido-base.

INDICE DEL CAPITOLO

2.1 Classificare le reazioni chimiche 2
2.2 Le equazioni ioniche 5
2.3 Le reazioni di precipitazione 7
2.4 Acidi, basi e neutralizzazione 9
2.5 Le ossidoriduzioni 13
2.6 La stechiometria delle reazioni in soluzione 15

Scienze naturali 4 · Parte I · Le soluzioni e le reazioni in soluzione · versione 1.0
Capitolo 2: Le reazioni chimiche in soluzione · pagine 45–68 del volume completo · estratto per lo studio

La patina bianca di calcare che si deposita nel bollitore, la compressa che frizza in un bicchiere d'acqua, il chiodo che arrugginisce, il cucchiaino di bicarbonato che calma il bruciore di stomaco: sono tutte reazioni chimiche, e quasi tutte avvengono in acqua o grazie all'acqua. Nel cap. 1 hai visto come le sostanze si sciolgono e come si misura la concentrazione di una soluzione. In questo capitolo guardiamo che cosa succede quando le sostanze disciolte reagiscono fra loro.

In soluzione molte sostanze sono divise in ioni, e sono gli ioni, non le formule scritte sull'etichetta del flacone, a reagire. Impareremo a scrivere equazioni che lo mostrino, a prevedere i precipitati, a riconoscere acidi, basi e ossidoriduzioni, e a calcolare quanti millilitri di una soluzione reagiscono con un'altra.

2.1 Classificare le reazioni chimiche

> **DA RICORDARE**
>
> **Richiamo.** In un'equazione chimica i reagenti stanno a sinistra della freccia e i prodotti a destra. Gli indici delle formule non si cambiano mai: si cambiano solo i coefficienti, finché ogni elemento ha lo stesso numero di atomi nei due membri (*Scienze naturali 1*, cap. 6; per le combustioni, *Scienze naturali 3*, cap. 2). Fra parentesi si indica lo stato fisico: (s) solido, (l) liquido, (g) gas, (aq) in soluzione acquosa.

Le reazioni chimiche sono milioni, ma molte seguono pochi schemi; riconoscerli aiuta a prevedere i prodotti, come in latino la declinazione aiuta a prevedere le desinenze. Le classi più usate sono cinque, riassunte nella Tabella 2.1.

2.1.1 Sintesi e decomposizione

In una **reazione di sintesi** due o più sostanze si combinano e formano un'unica sostanza più complessa: A + B → AB. Il magnesio brucia all'aria con luce abbagliante e diventa ossido di magnesio, $2\ Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MgO(s)$; la calce viva si combina con l'acqua e forma l'idrossido di calcio, $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$, la reazione che i muratori chiamano «spegnimento della calce».

La **reazione di decomposizione** è il processo inverso: una sostanza si scinde in due o più sostanze più semplici, AB → A + B, quasi sempre perché le si fornisce energia. Riscaldando il carbonato di calcio si ottengono ossido di calcio e diossido di carbonio, $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$; il bicarbonato (idrogenocarbonato di sodio), aggiunto da solo ad alcuni impasti, nel forno si decompone e libera il gas che li fa gonfiare: $2\ NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$.

2.1.2 Scambio semplice e serie di attività

In una **reazione di scambio semplice** (o di spostamento) un elemento prende il posto di un altro in un composto: A + BC → AC + B. Se si immerge una lamina di zinco in una soluzione azzurra di solfato di rame(II), dopo qualche minuto la lamina si ricopre di uno strato rossastro di rame, mentre il colore azzurro, dovuto agli ioni Cu^{2+}, a poco a poco sbiadisce:

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$$

Lo zinco è passato in soluzione come ione Zn^{2+}, e gli ioni Cu^{2+} sono diventati rame metallico. La reazione inversa non avviene: una lamina di rame in una soluzione di solfato di zinco resta com'è. Lo zinco è *più attivo* del rame: passa più facilmente allo stato di ione.

Confrontando molte coppie di metalli si ottiene la **serie di attività** dei metalli (Figura 2.1): un elenco in cui ogni metallo sposta dai loro composti in soluzione gli ioni dei metalli che lo seguono. L'ordine è quello dei potenziali standard di riduzione dell'appendice (Tabella E.1), che studierai nel cap. 6. Il rame, per esempio, sposta l'argento: un filo di rame in una soluzione di nitrato d'argento si copre di cristalli d'argento e la soluzione diventa azzurra, $Cu(s) + 2\ AgNO_3(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2\ Ag(s)$. L'argento, invece, non sposta il rame.

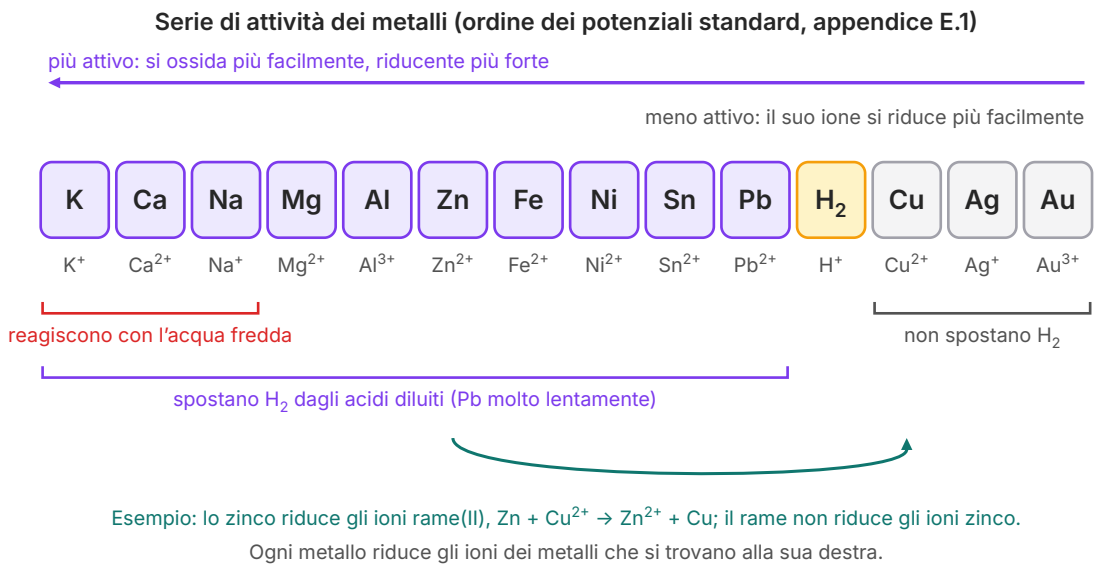


Figura 2.1 La serie di attività dei metalli, ordinata secondo i potenziali standard di riduzione dell'appendice (Tabella E.1). Sotto ogni metallo è indicato lo ione che forma ossidandosi (per il ferro, in queste reazioni, Fe^{2+}). I metalli a sinistra dell'idrogeno lo spostano dagli acidi diluiti; quelli a destra no.

Nella serie compare anche l'idrogeno. I metalli che lo precedono spostano l'idrogeno dagli acidi: lo zinco, il ferro e il magnesio, in acido cloridrico diluito, si sciolgono liberando bollicine

di idrogeno gassoso, per esempio $Mg(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$. I metalli che seguono l'idrogeno non lo fanno: il rame non reagisce con l'acido cloridrico, e l'oro e l'argento si trovano in natura anche allo stato di elemento. I metalli più attivi, come il potassio, il calcio e il sodio, reagiscono perfino con l'acqua fredda.

2.1.3 Doppio scambio e combustione

Nella **reazione di doppio scambio** due composti, di solito in soluzione acquosa, si scambiano gli ioni: $AB + CD \rightarrow AD + CB$. Mescolando una soluzione di nitrato d'argento e una di cloruro di sodio si forma un solido bianco di cloruro d'argento:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Un doppio scambio avviene davvero solo se uno dei prodotti «esce» dalla soluzione o vi resta legato: un solido insolubile, un gas che si libera, oppure l'acqua, che si forma quando un acido reagisce con una base. Altrimenti gli ioni restano semplicemente mescolati e non c'è reazione.

Infine, una **combustione** è la reazione rapida di una sostanza con l'ossigeno, che libera calore e spesso luce. Bruciando completamente, gli idrocarburi e gli alcoli formano diossido di carbonio e acqua: $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$. Le classi non si escludono: la combustione del magnesio è anche una sintesi. E sintesi con l'ossigeno, scambi semplici e combustioni hanno in comune un passaggio di elettroni: sono ossidoriduzioni.

Tabella 2.1 Le cinque classi di reazioni più comuni.

Classe	Schema	Esempio
sintesi	$A + B \rightarrow AB$	$2\ Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MgO(s)$
decomposizione	$AB \rightarrow A + B$	$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
scambio semplice	$A + BC \rightarrow AC + B$	$Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$
doppio scambio	$AB + CD \rightarrow AD + CB$	$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$
combustione	combustibile + O_2 → ossidi	$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$

2.1.4 L'energia delle reazioni

Ogni reazione scambia energia con l'ambiente (*Scienze naturali 1*, cap. 5). Le reazioni *esotermiche*, come le combustioni e la reazione fra un acido e una base, cedono calore e scaldano il recipiente; le reazioni *endotermiche* lo assorbono: la decomposizione del carbonato di calcio, per esempio, procede solo finché si continua a scaldare. Quanto calore è in gioco, e perché alcune reazioni avvengono da sole e altre no, è l'argomento del cap. 3.

2.2 Le equazioni ioniche

2.2.1 Che cosa c'è davvero in una soluzione

Riprendiamo il nitrato d'argento e il cloruro di sodio. Sono composti ionici solubili, cioè elettroliti forti (cap. 1): in acqua sono del tutto dissociati in ioni idratati. Nel flacone «$AgNO_3(aq)$» non ci sono unità $AgNO_3$, ma ioni Ag^+ e NO_3^- indipendenti; $NaCl(aq)$ contiene ioni Na^+ e Cl^-. L'equazione scritta prima, con le formule complete dei composti, si chiama **equazione molecolare** (il nome è tradizionale: anche i composti ionici vi compaiono con la loro formula). È comoda per i conti, ma non mostra che cosa reagisce.

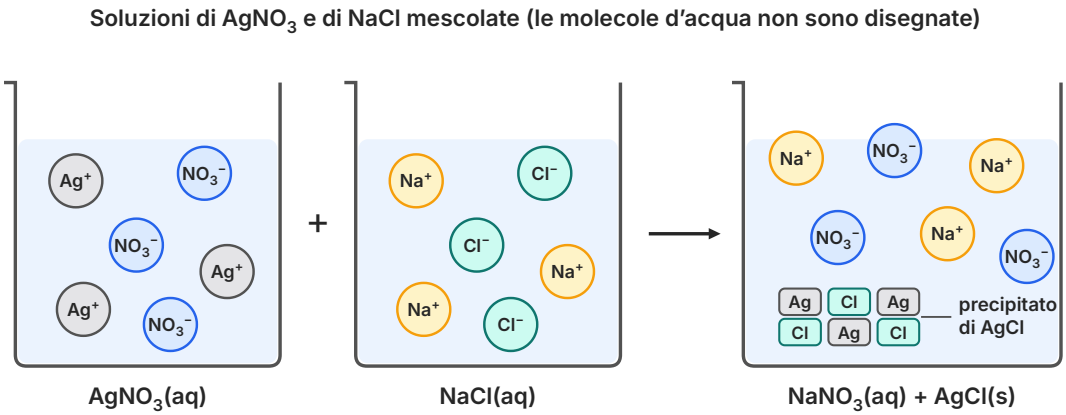
Se scriviamo ogni elettrolita forte disciolto come gli ioni da cui è formato, otteniamo l'**equazione ionica completa**:

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Il cloruro d'argento resta scritto con la sua formula: è un solido, e i suoi ioni sono legati nel reticolo cristallino. Si scrivono come ioni soltanto le sostanze disciolte e dissociate, cioè i sali solubili, gli acidi forti e le basi forti; mantengono la formula intera i solidi, i gas, l'acqua e gli elettroliti deboli.

Gli ioni Na^+ e NO_3^- compaiono identici nei due membri: erano in soluzione prima e ci sono ancora dopo, non hanno partecipato alla reazione. Si chiamano **ioni spettatori**, come gli spettatori di una partita, che assistono senza giocare. Eliminandoli si ottiene l'**equazione ionica netta**, che descrive soltanto la trasformazione che avviene davvero (Figura 2.2):

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$



Tre equazioni per la stessa reazione

molecolare	$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$
ionica completa	$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$
ionica netta	$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$

Na^+ e NO_3^- sono ioni spettatori: si trovano in soluzione prima e dopo la reazione.

Figura 2.2 Una reazione di precipitazione vista a livello degli ioni (schema non in scala). Mescolando le due soluzioni, gli ioni Ag^+ e Cl^- si uniscono nel reticolo del cloruro d'argento, che precipita; gli ioni Na^+ e NO_3^- restano in soluzione. Sotto, le tre equazioni che descrivono la stessa reazione.

L'equazione netta ha un grande vantaggio: è generale. Dice che *qualunque* soluzione contenente ioni Ag^+ dà un precipitato bianco con *qualunque* soluzione contenente ioni Cl^-, che il cloruro venga dal sale da cucina o dall'acido cloridrico: così si riconoscono i cloruri in un'analisi.

2.2.2 Il bilancio delle cariche

Un'equazione ionica va bilanciata due volte: negli atomi e nelle cariche, perché anche la carica elettrica si conserva. In $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ la carica totale è zero nei due membri. Nell'equazione netta della reazione fra lo zinco e gli ioni rame(II)

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

la carica è +2 a sinistra e +2 a destra; lo ione solfato, spettatore, non compare. Per scrivere l'equazione ionica netta di una reazione in soluzione conviene seguire sempre gli stessi passi:

1. scrivi e bilancia l'equazione molecolare, con gli stati fisici;
2. scomponi in ioni gli elettroliti forti disciolti (aq); lascia con la formula intera solidi, gas, acqua ed elettroliti deboli;
3. elimina gli ioni che compaiono identici nei due membri;

4. controlla che atomi e cariche siano bilanciati e riduci i coefficienti ai minimi termini interi.

ESEMPIO SVOLTO

Cloruro di bario e solfato di sodio

Problema. Si mescolano una soluzione di cloruro di bario, $BaCl_2$, e una di solfato di sodio, Na_2SO_4; si forma un precipitato bianco di solfato di bario. Scrivi l'equazione molecolare, l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta.

1. Equazione molecolare. Il bario forma lo ione Ba^{2+}, il solfato è SO_4^{2-}: $BaCl_2(aq) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ NaCl(aq)$.

2. Equazione ionica completa. $BaCl_2$, Na_2SO_4 e NaCl sono sali solubili; ogni unità di $BaCl_2$ dà un Ba^{2+} e due Cl^-:

$$Ba^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq) + 2\ Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ Na^+(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

3. Equazione ionica netta. Gli spettatori sono Na^+ e Cl^-:

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$$

4. Controllo. Atomi: 1 Ba, 1 S, 4 O per parte. Cariche: (+2) + (−2) = 0 a sinistra, 0 a destra.

ERRORE FREQUENTE

Dimenticare gli spettatori, o le cariche. Nell'equazione ionica completa compaiono tutti gli ioni, anche gli spettatori: sono loro a mantenere elettricamente neutra ogni soluzione, e si eliminano solo nel passaggio all'equazione netta. Un altro errore è bilanciare gli atomi ma non le cariche: «$Zn + Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + Ag$» ha gli atomi a posto, ma la carica è +1 a sinistra e +2 a destra. L'equazione corretta è $Zn + 2\ Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag$. Infine, un solido non si scompone mai in ioni: AgCl(s) resta AgCl(s).

2.3 Le reazioni di precipitazione

Una **reazione di precipitazione** è un doppio scambio in cui due soluzioni limpide, mescolate, formano un solido insolubile, il **precipitato**, che intorbida il liquido e poi si deposita sul fondo. Il precipitato si può separare per filtrazione o per decantazione (*Scienze naturali 1*, cap. 4).

2.3.1 Le regole di solubilità

Per prevedere se due soluzioni daranno un precipitato bisogna sapere quali composti ionici sono solubili in acqua. Le **regole di solubilità** (appendice, Tabella F.1) lo riassumono per famiglie di ioni; la Figura 2.3 le traduce in una sequenza di domande da porre in ordine. Le prime due regole non hanno eccezioni: sono solubili tutti i composti dei metalli alcalini e dello ione

ammonio, e tutti i nitrati e gli acetati. Per questo i sali di sodio e di potassio e i nitrati sono i reagenti preferiti in laboratorio quando si vuole portare in soluzione un certo ione: il loro «compagno» non precipita mai.

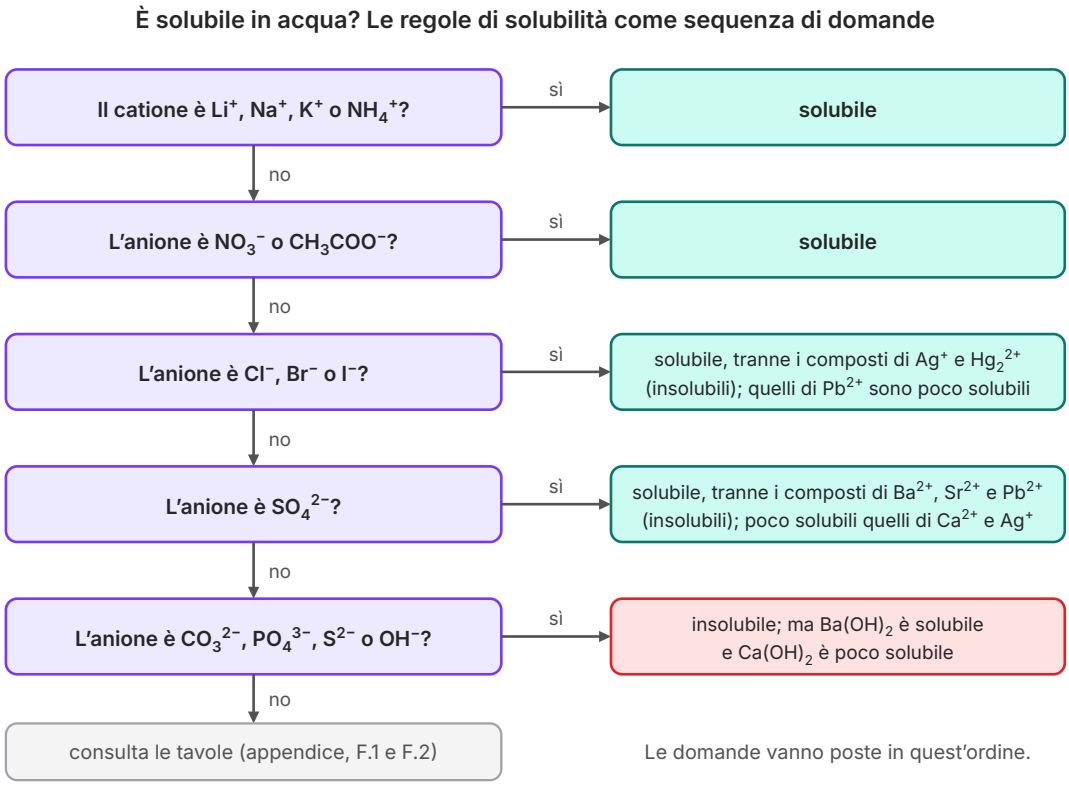


Figura 2.3 Le regole di solubilità dei composti ionici in acqua, a temperatura ambiente, come sequenza di domande (dalla Tabella F.1 dell'appendice). Una risposta affermativa a una domanda decide; le eccezioni sono indicate nei riquadri a destra.

«Insolubile» è un termine pratico: del cloruro d'argento, a 25 °C, se ne scioglie circa 2 mg per litro, così poco che il solido precipita già da soluzioni diluite. «Poco solubile» indica i casi intermedi, come il solfato di calcio, il gesso. La solubilità dei sali poco solubili si misura con il prodotto di solubilità, che studierai nel cap. 4.

2.3.2 Prevedere il precipitato

Il metodo è sempre lo stesso: (1) si elencano gli ioni presenti nelle due soluzioni; (2) si formano le due «coppie nuove», combinando il catione di ciascuna soluzione con l'anione dell'altra; (3) si controlla con le regole se una delle coppie è insolubile. Se lo è, precipita; se tutte e due sono solubili, non accade nulla.

Si mescolano, per esempio, una soluzione di cloruro di calcio, $CaCl_2$, e una di carbonato di sodio, Na_2CO_3. Gli ioni sono Ca^{2+}, Cl^-, Na^+ e CO_3^{2-}. Le coppie nuove sono NaCl, solubile (composto di un metallo alcalino), e $CaCO_3$, insolubile (carbonato di un metallo non alcalino): precipita il carbonato di calcio, $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_3(s)$. Con cloruro di sodio e nitrato di potassio, invece, le coppie nuove, KCl e $NaNO_3$, sono entrambe solubili: la soluzione resta limpida.

2.3.3 L'acqua dura e il calcare

L'acqua piovana, che contiene un po' di diossido di carbonio disciolto, attraversando i terreni calcarei scioglie una piccola quantità di carbonato di calcio e si arricchisce di ioni Ca^{2+}, Mg^{2+} e HCO_3^-. Un'acqua ricca di ioni calcio e magnesio si dice **acqua dura**; la sua durezza si esprime spesso in gradi francesi (1 °f corrisponde a 10 mg di $CaCO_3$ per litro). Quando l'acqua dura si scalda, nel bollitore, nella lavatrice o nella caldaia, la reazione si inverte e il carbonato di calcio precipita come incrostazione:

$$Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

La stessa reazione, quando l'acqua che gocciola in una grotta perde CO_2, costruisce lentamente stalattiti e stalagmiti. Gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} formano anche sali insolubili con i saponi, che fanno meno schiuma. Gli *addolcitori* domestici usano una resina che trattiene gli ioni calcio e magnesio e cede al loro posto ioni sodio, i cui composti sono tutti solubili. L'acqua dura non è dannosa per la salute: l'Organizzazione mondiale della sanità non fissa per la durezza alcun valore limite sanitario.

COLLEGAMENTI

Salute · Un veleno reso innocuo dall'insolubilità. Gli ioni bario Ba^{2+} disciolti sono tossici. Eppure, per le radiografie dell'esofago, dello stomaco e dell'intestino, al paziente si fa bere una sospensione densa di solfato di bario, il «pasto baritato». Il bario assorbe fortemente i raggi X e rende visibili gli organi cavi. Il $BaSO_4$ si può ingerire perché è insolubile: attraversa il tubo digerente senza sciogliersi e libera pochissimi ioni Ba^{2+} (li calcolerai nel cap. 4). Il carbonato di bario, anch'esso insolubile in acqua, sarebbe invece pericoloso: reagisce con l'acido cloridrico dello stomaco e libera ioni Ba^{2+}.

2.4 Acidi, basi e neutralizzazione

2.4.1 Gli acidi e le basi secondo Arrhenius

Gli acidi hanno sapore aspro (il limone, l'aceto; in laboratorio non si assaggia nulla), cambiano il colore di alcuni pigmenti vegetali, reagiscono con molti metalli e con il calcare. Le basi, o alcali, sono amare e saponose al tatto, cambiano il colore degli stessi pigmenti in senso opposto e annullano le proprietà degli acidi. Che cosa hanno in comune sostanze tanto diverse?

La prima risposta la diede il chimico svedese Svante Arrhenius, con la sua teoria della dissociazione elettrolitica (1884). Secondo Arrhenius, un **acido** è una sostanza che in acqua libera ioni idrogeno H^+; una **base** è una sostanza che in acqua libera ioni idrossido OH^-. Lo ione H^+ è un protone nudo, piccolissimo, e in acqua non resta mai libero: si lega a una molecola d'acqua e forma lo **ione ossonio**, H_3O^+ (*Scienze naturali 3*, cap. 6). L'acido cloridrico, una sostanza molecolare, in acqua si *ionizza*:

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

mentre l'idrossido di sodio, un composto ionico, si *dissocia* semplicemente negli ioni che già lo formano, $NaOH(s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$. Per brevità, d'ora in poi scriveremo spesso $H^+(aq)$: è un'abbreviazione per $H_3O^+(aq)$.

Le famiglie di composti che conosci dalla nomenclatura (*Scienze naturali 3*, cap. 8) si leggono così: idracidi (HCl, H_2S) e ossiacidi (HNO_3, H_2SO_4) liberano H^+; gli idrossidi ($NaOH$, $Ca(OH)_2$) liberano OH^-; i sali si formano quando un acido reagisce con una base. Un acido come l'acido solforico, che può liberare due ioni H^+ per molecola, si dice *diprotico*; l'acido cloridrico e l'acido nitrico, che ne liberano uno, sono *monoprotici*. L'ammoniaca NH_3, una base, non contiene ioni OH^- ma li produce reagendo con l'acqua: la definizione di Arrhenius non basta, e nel cap. 5 la allargheremo.

Alcuni acidi, come HCl e HNO_3, in acqua sono ionizzati quasi del tutto e si dicono *forti*; altri, come l'acido acetico dell'aceto, lo sono solo in piccola parte e si dicono *deboli* (appendice, Tabelle D.1 e D.2). Forte e debole non vogliono dire concentrato e diluito. L'acidità di una soluzione si misura con il pH, la scala che studierai nel cap. 5. Nelle equazioni ioniche gli acidi forti si scrivono come ioni, quelli deboli con la loro formula.

2.4.2 Gli indicatori

Un **indicatore acido-base** è una sostanza che ha un colore in ambiente acido e un altro in ambiente basico. Il tornasole, estratto da alcuni licheni, è rosso negli acidi e blu nelle basi; la fenolftaleina è incolore negli acidi e diventa rosa-fucsia nelle soluzioni basiche; l'estratto di cavolo rosso è rosso negli acidi, violetto in acqua pura, verde e poi giallo nelle basi sempre più forti.

2.4.3 La neutralizzazione

Se si versa una soluzione di idrossido di sodio in una di acido cloridrico, la miscela si scalda e, nelle giuste proporzioni, perde sia le proprietà dell'acido sia quelle della base: è la **neutralizzazione**, la reazione fra un acido e una base che forma un sale e acqua:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

L'acido cloridrico è un acido forte, l'idrossido di sodio una base forte, il cloruro di sodio un sale solubile: nell'equazione ionica completa si scrivono tutti e tre come ioni,

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Na^+ e Cl^- sono spettatori. Resta l'equazione ionica netta, che è la stessa per ogni neutralizzazione fra un acido forte e una base forte (Figura 2.4):

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

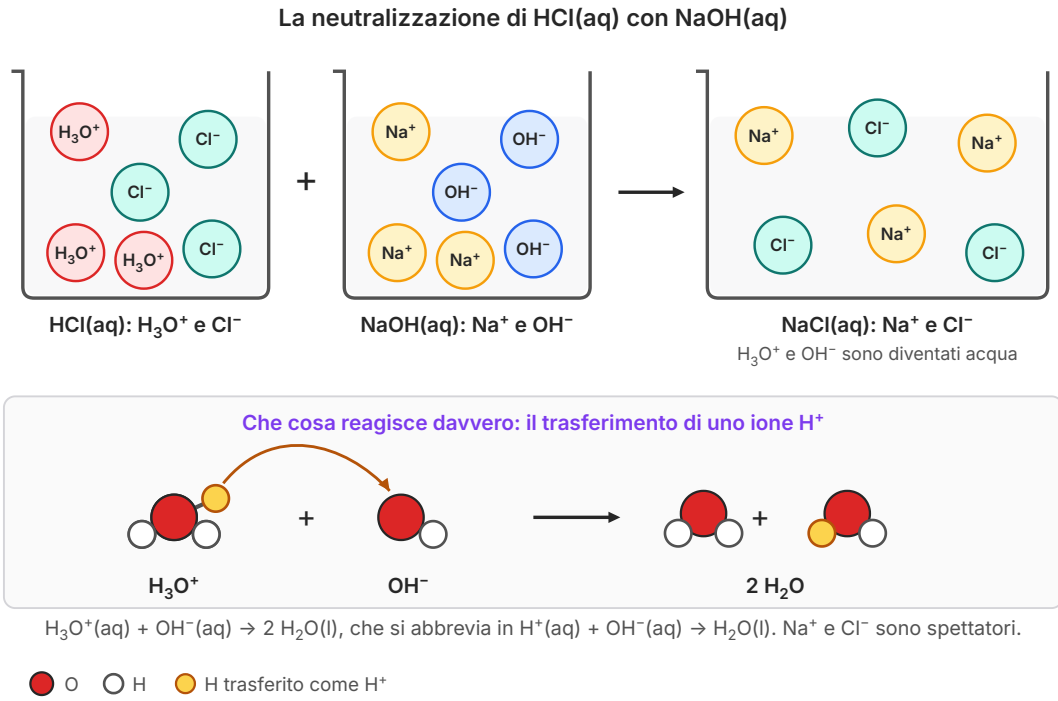


Figura 2.4 La neutralizzazione di un acido forte con una base forte (schema non in scala; nei becher le molecole d'acqua non sono disegnate). Ogni ione ossonio cede un protone a uno ione idrossido e si formano due molecole d'acqua; gli ioni Na^+ e Cl^- restano in soluzione.

Il sale che si forma dipende dalla coppia scelta. L'acido nitrico e l'idrossido di potassio danno nitrato di potassio; l'acido solforico e l'idrossido di sodio danno solfato di sodio, con un rapporto 1 : 2 perché l'acido è diprotico: $H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$. Se il sale è insolubile, la reazione è insieme una neutralizzazione e una precipitazione: $H_2SO_4(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$.

Nel corpo e nella vita quotidiana le neutralizzazioni sono ovunque. Gli antiacidi contengono basi poco solubili o deboli, come l'idrossido di magnesio o il carbonato di calcio, che neutralizzano una parte dell'acido cloridrico dello stomaco: $Mg(OH)_2(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$. Nel duodeno l'idrogenocarbonato secreto dal pancreas neutralizza l'acido gastrico (vedi cap. 8).

2.4.4 Le reazioni che liberano un gas

I carbonati e gli idrogenocarbonati reagiscono con gli acidi liberando diossido di carbonio. Si forma prima l'acido carbonico, H_2CO_3, che è instabile e si decompone subito in acqua e CO_2:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

L'equazione ionica netta è $CaCO_3(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$: il carbonato di calcio, solido, resta con la sua formula. È la prova che i geologi usano sul campo per riconoscere i calcari: una goccia di acido cloridrico diluito «frizza» sulla roccia. Le compresse effervescenti contengono bicarbonato e acido citrico: asciutte non reagiscono, perché le particelle non possono incontrarsi; in acqua si sciolgono e liberano CO_2, secondo $HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$ (in forma semplificata: l'acido citrico è un acido debole, e H^+ qui ne indica i protoni).

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Arrhenius e gli ioni che nessuno voleva

Nel 1834 Michael Faraday aveva chiamato *ioni* le particelle cariche che, durante l'elettrolisi, migrano verso gli elettrodi; ma si pensava che si formassero per effetto della corrente. Il giovane Svante Arrhenius, nella tesi di dottorato discussa a Uppsala nel 1884, propose un'idea molto più audace: i sali, gli acidi e le basi si separano in ioni, almeno in parte, non appena si sciolgono in acqua, anche senza corrente.

Molti la trovarono assurda: come potevano atomi di sodio, che reagiscono violentemente con l'acqua, restare tranquilli in una soluzione di sale? Ma lo ione Na^+ non è un atomo di sodio: ha un elettrone in meno e proprietà diverse. La teoria spiegava la conducibilità delle soluzioni saline e le loro proprietà colligative (cap. 1); sostenuta da van 't Hoff e da Ostwald, si impose, e nel 1903 valse ad Arrhenius il premio Nobel per la chimica.

COLLEGAMENTI

Ambiente e storia dell'arte · Il marmo e le piogge acide. Il marmo di templi e statue è carbonato di calcio. Le piogge rese acide dagli ossidi di zolfo e di azoto delle combustioni (vedi cap. 5) trasformano la sua superficie in gesso, più solubile, che la pioggia dilava:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + CO_2(g)$$

Dove la pioggia non arriva, il gesso resta e ingloba la fuliggine: sono le «croste nere» che i restauratori rimuovono dai monumenti delle città.

2.5 Le ossidoriduzioni

2.5.1 Il numero di ossidazione cambia

Torniamo alla lamina di zinco nel solfato di rame e assegniamo i numeri di ossidazione con le regole che conosci (*Scienze naturali 3*, cap. 8): un elemento allo stato elementare ha n.o. 0, uno ione monoatomico ha n.o. uguale alla sua carica. Lo zinco passa da 0 (metallo) a +2 (ione Zn^{2+}); il rame passa da +2 (ione Cu^{2+}) a 0 (metallo); lo zolfo e l'ossigeno dello ione solfato restano a +6 e a −2. Due elementi hanno cambiato numero di ossidazione, e in versi opposti (Figura 2.5).

Una reazione in cui cambia il numero di ossidazione di alcuni elementi si chiama **ossidoriduzione**, o reazione redox. In ogni ossidoriduzione avvengono contemporaneamente due processi:

- l'**ossidazione**: una specie perde elettroni e il numero di ossidazione di un suo elemento aumenta (lo zinco: da 0 a +2, ha ceduto 2 elettroni);
- la **riduzione**: una specie acquista elettroni e il numero di ossidazione di un suo elemento diminuisce (il rame: da +2 a 0, ha acquistato 2 elettroni).

Gli elettroni persi dallo zinco sono quelli acquistati dagli ioni rame: ossidazione e riduzione avvengono sempre insieme, e gli elettroni ceduti sono tanti quanti quelli acquistati. Il nome viene dall'ossigeno (dal greco ὀξύς «acido» e dalla radice γεν- «generare»: Lavoisier credeva che l'ossigeno fosse presente in tutti gli acidi). Un tempo ossidazione voleva dire combinazione con l'ossigeno; oggi indica qualunque perdita di elettroni.

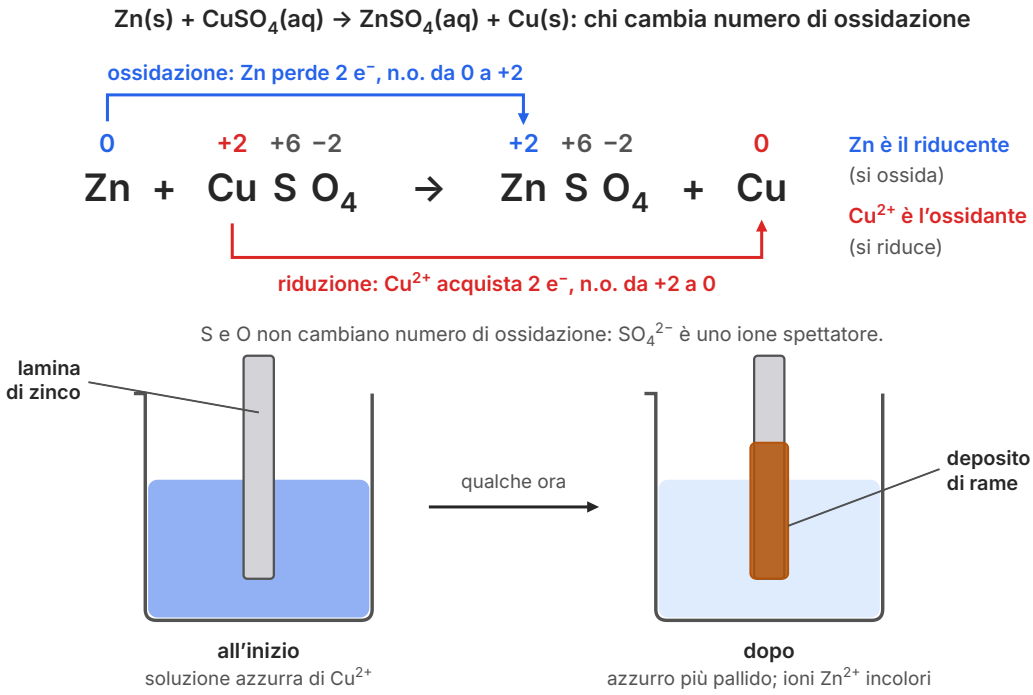


Figura 2.5 L'ossidoriduzione fra zinco e ioni rame(II). Sopra: i numeri di ossidazione di tutti gli elementi; cambiano solo quelli dello zinco e del rame. Sotto: che cosa si osserva (schema non in scala). La lamina di zinco si ricopre di rame e il colore azzurro degli ioni Cu^{2+} si attenua, perché gli ioni Zn^{2+} che li sostituiscono sono incolori.

2.5.2 Ossidante e riducente

Lo zinco, ossidandosi, provoca la riduzione degli ioni rame: è il **riducente**, la specie che cede elettroni. Gli ioni Cu^{2+}, riducendosi, provocano l'ossidazione dello zinco: sono l'**ossidante**, la specie che acquista elettroni. In breve: il riducente si ossida, l'ossidante si riduce. Nella serie di attività, più un metallo sta all'inizio (a sinistra nella Figura 2.1), più è un buon riducente.

ERRORE FREQUENTE

«L'ossidante si ossida». È l'errore più comune, e nasce dal nome. L'ossidante è la sostanza che ossida l'altra: per farlo le prende gli elettroni, e quindi si riduce. Un aiuto per ricordarlo: chi perde elettroni, che sono negativi, sale di numero di ossidazione; chi li acquista, scende. Attenzione anche ai composti covalenti: nel metano CH_4 il carbonio ha n.o. −4, ma la molecola non contiene uno ione C^{4-}. Il numero di ossidazione è una carica ipotetica, assegnata con regole convenzionali come se tutti i legami fossero ionici, e coincide con una carica reale solo negli ioni monoatomici.

2.5.3 Le ossidoriduzioni intorno a noi

Sono ossidoriduzioni tutti gli scambi semplici fra un metallo e gli ioni di un altro metallo, o fra un metallo e un acido. Lo sono le combustioni: nel metano CH_4 il carbonio ha n.o. −4 e in CO_2 ha n.o. +4, mentre l'ossigeno passa da 0 a −2; il metano è il riducente, l'ossigeno l'ossidante. Lo è la formazione della ruggine, in forma semplificata $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$, con il ferro da 0 a +3 (la ruggine vera è un ossido idratato: vedi cap. 6). Lo sono la respirazione cellulare, la fotosintesi e ogni pila.

Non tutte le reazioni lo sono. Nella neutralizzazione e nelle precipitazioni i numeri di ossidazione non cambiano: in $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ l'idrogeno resta a +1, il cloro a −1, il sodio a +1, l'ossigeno a −2. Bilanciare un'ossidoriduzione complessa contando gli elettroni scambiati è l'argomento del cap. 6.

ESEMPIO SVOLTO

È un'ossidoriduzione?

Problema. Stabilisci quali reazioni sono ossidoriduzioni e, per queste, indica l'ossidante e il riducente: a) $Mg(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$; b) $CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; c) $2\ Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ NaCl(s)$.

a) Mg: da 0 a +2 (si ossida); H: da +1 in HCl a 0 in H_2 (si riduce); Cl resta a −1. È un'ossidoriduzione: il magnesio è il riducente, gli ioni H^+ dell'acido sono l'ossidante.

b) Ca resta +2, C resta +4 (in CO_3^{2-} come in CO_2), O resta −2, H resta +1, Cl resta −1. Nessun n.o. cambia: non è un'ossidoriduzione, anche se si libera un gas.

c) Na: da 0 a +1 (si ossida); Cl: da 0 a −1 (si riduce). È un'ossidoriduzione (e una sintesi): il sodio è il riducente, il cloro l'ossidante.

2.6 La stechiometria delle reazioni in soluzione

2.6.1 Dalle concentrazioni alle moli

I problemi di stechiometria si risolvono sempre passando per le moli (*Scienze naturali 3*, cap. 2). Con le soluzioni cambiano soltanto il primo e l'ultimo passo: invece di pesare un reagente se ne misura un volume, di concentrazione nota. Dalla definizione di molarità (cap. 1), la quantità di soluto contenuta in un volume V di soluzione di concentrazione c è

$$n = c \cdot V$$

con V in litri. Per esempio, 25,0 mL di una soluzione 0,200 M di NaCl contengono n = 0,200 mol/L × 0,0250 L = $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol di NaCl, cioè 5,00 mmol. Poiché 1 mol/L = 1 mmol/mL, molarità × millilitri dà direttamente millimoli.

Il percorso è quindi: volume e concentrazione del reagente A → moli di A → (rapporto fra i coefficienti) → moli di B → massa di B, oppure volume della soluzione di B. Quale volume di una soluzione 0,250 M di cloruro di bario serve, per esempio, a far precipitare tutto lo ione solfato contenuto in 40,0 mL di solfato di sodio 0,100 M? Le moli di solfato sono 0,100 mol/L × 0,0400 L = $4{,}00 \times 10^{-3}$ mol; la reazione $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ ha rapporto 1 : 1, quindi servono $4{,}00 \times 10^{-3}$ mol di Ba^{2+}, contenute in $V = n/c = 4{,}00 \times 10^{-3}$ mol / 0,250 mol/L = 0,0160 L, cioè 16,0 mL.

2.6.2 Il reagente limitante in soluzione

Quando si mescolano due soluzioni in quantità qualsiasi, uno dei reagenti si esaurisce per primo: è il reagente limitante (*Scienze naturali 3*, cap. 2), che si individua come sempre dividendo le moli di ciascun reagente per il suo coefficiente e scegliendo il quoziente minore. In più, dopo il mescolamento il volume è la somma dei due volumi (approssimazione valida per soluzioni diluite), e le concentrazioni degli ioni rimasti si calcolano su questo volume: mescolare è anche diluire.

ESEMPIO SVOLTO

Quanto cloruro d'argento precipita?

Problema. Si mescolano 50,0 mL di nitrato d'argento 0,200 M e 40,0 mL di cloruro di sodio 0,300 M. Quale massa di AgCl precipita? Quale ione resta in eccesso, e con quale concentrazione?

Moli dei reagenti. $n(Ag^+) = 0{,}200$ mol/L × 0,0500 L = $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol; $n(Cl^-) = 0{,}300$ mol/L × 0,0400 L = $1{,}20 \times 10^{-2}$ mol.

Reagente limitante. Nella reazione $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ i coefficienti sono 1 e 1: gli ioni Ag^+, meno numerosi, si esauriscono per primi.

Massa del precipitato. Si formano $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol di AgCl; $M(AgCl) = 107{,}9 + 35{,}45 = 143{,}35$ g/mol, quindi $m = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol × 143,35 g/mol = 1,43 g.

Ione in eccesso. Restano $1{,}20 \times 10^{-2} - 1{,}00 \times 10^{-2} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol di Cl^-, in un volume totale di 90,0 mL: $[Cl^-] = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol / 0,0900 L = 0,022 mol/L.

2.6.3 La titolazione acido-base

Per misurare la concentrazione di un acido lo si fa reagire con una base di concentrazione nota, aggiunta poco alla volta, finché la neutralizzazione è completa. È la **titolazione**, una delle tecniche più usate in chimica analitica. La soluzione di concentrazione nota, il **titolante**, si mette in una *buretta*, un lungo tubo con un rubinetto, graduato ogni 0,1 mL, sul quale il volume si legge con due decimali, stimando l'ultima cifra fra una tacca e l'altra; un volume esatto della soluzione da analizzare, misurato con una pipetta, si pone in una *beuta* con qualche goccia di indicatore (Figura 2.6).

Il momento in cui la base aggiunta è esattamente quella che serve per reagire con tutto l'acido si chiama **punto di equivalenza**. Per un acido monoprotico, al punto di equivalenza le moli di OH^- aggiunte sono uguali alle moli di acido presenti all'inizio. Lo si riconosce perché l'indicatore cambia colore: con la fenolftaleina la soluzione, incolore, diventa rosa e resta rosa con la prima goccia di base in eccesso. Il punto di equivalenza è un concetto stechiometrico, il cambio di colore il segnale che lo rivela; come si sceglie l'indicatore perché i due coincidano lo vedrai nel cap. 5.

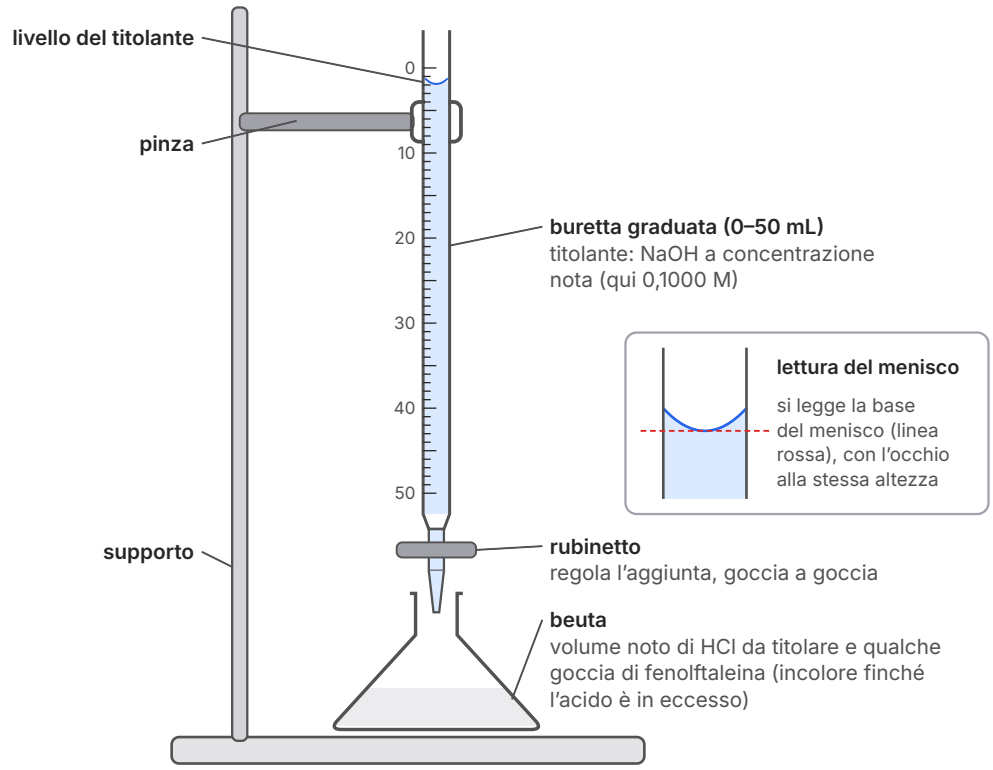


Figura 2.6 L'apparecchiatura per una titolazione acido-base (schema non in scala). La buretta è graduata dall'alto verso il basso: il volume erogato è la differenza fra la lettura finale e quella iniziale. Nel riquadro, la lettura del menisco.

ESEMPIO SVOLTO

La concentrazione di una soluzione di acido cloridrico

Problema. 25,00 mL di una soluzione di HCl vengono titolati con NaOH 0,1000 M, in presenza di fenolftaleina. La soluzione diventa rosa in modo stabile dopo l'aggiunta di 21,60 mL di base. Qual è la concentrazione dell'acido?

Reazione. $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$: rapporto molare 1 : 1.

Moli di base. $n(OH^-) = 0{,}1000\ mol/L \times 0{,}02160\ L = 2{,}160 \times 10^{-3}\ mol$.

Moli e concentrazione dell'acido. Al punto di equivalenza $n(HCl) = n(OH^-) = 2{,}160 \times 10^{-3}$ mol, contenute in 25,00 mL: $c(HCl) = 2{,}160 \times 10^{-3}\ mol / 0{,}02500\ L = 0{,}08640\ mol/L$.

Controllo. Il volume di base è minore di quello dell'acido e la base è 0,1000 M: l'acido deve essere un po' meno concentrato, come risulta.

IN SINTESI

- Moli di soluto in una soluzione: $n = c \cdot V$, con V in litri (mol/L × mL = mmol).
- Dopo il mescolamento di due soluzioni: $c = n / (V_1 + V_2)$ per ogni ione rimasto in soluzione.
- Titolazione di un acido monoprotico con una base come NaOH, al punto di equivalenza: $n(\text{acido}) = n(OH^-)$, cioè $c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_b$; per un acido diprotico come H_2SO_4, $n(OH^-) = 2\ n(\text{acido})$.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Precipitati in provetta e una lamina di zinco

Obiettivo. Osservare due reazioni di precipitazione e una reazione di scambio semplice; scrivere per ciascuna l'equazione ionica netta.

Materiale. Provette e contagocce; soluzioni circa 0,1 M di cloruro di calcio, carbonato di sodio, cloruro di sodio, nitrato di potassio e solfato di rame(II); nitrato d'argento circa 0,05 M in flacone scuro; una lamina di zinco pulita con carta abrasiva; un becher da 100 mL.

1. In una provetta versa circa 2 mL di cloruro di calcio e aggiungi, goccia a goccia, carbonato di sodio. Osserva.
2. In una seconda provetta versa 2 mL di cloruro di sodio e aggiungi qualche goccia di nitrato d'argento. Lascia la provetta alla luce per una ventina di minuti e osserva di nuovo.
3. Come controllo, in una terza provetta mescola cloruro di sodio e nitrato di potassio.
4. Nel becher versa circa 50 mL di solfato di rame(II) e immergi per metà la lamina di zinco. Osserva la lamina e il colore della soluzione dopo 10 minuti e alla fine della lezione.

Sicurezza. Occhiali e guanti per tutta l'esperienza. Il nitrato d'argento macchia la pelle di scuro e irrita gli occhi; il solfato di rame(II) è nocivo e tossico per gli organismi acquatici. Le soluzioni con argento o rame e i precipitati vanno nei contenitori di raccolta, non nel lavandino. Lavati le mani alla fine.

Risultato atteso. Precipitati bianchi di carbonato di calcio e di cloruro d'argento (che alla luce diventa grigio-violaceo); il controllo resta limpido. La lamina si ricopre di rame bruno-rossastro e l'azzurro si attenua.

Domande. 1) Scrivi le equazioni ioniche nette delle reazioni osservate e indica gli ioni spettatori. 2) Perché nella terza provetta non succede nulla? 3) Quale specie si ossida e quale si riduce nel becher? Che cosa accadrebbe immergendo una lamina di rame in una soluzione di solfato di zinco?

SINTESI

- Molte reazioni rientrano in cinque classi: sintesi, decomposizione, scambio semplice, doppio scambio e combustione; le classi non si escludono a vicenda.
- Nella serie di attività ogni metallo sposta dalle soluzioni gli ioni dei metalli che lo seguono; i metalli che precedono l'idrogeno lo spostano dagli acidi diluiti, il rame, l'argento e l'oro no.
- Un doppio scambio avviene se si forma un precipitato, un gas o l'acqua.
- L'equazione molecolare riporta le formule dei composti; l'equazione ionica completa scrive come ioni gli elettroliti forti disciolti; l'equazione ionica netta elimina gli ioni spettatori.
- Un'equazione ionica deve essere bilanciata negli atomi e nelle cariche; solidi, gas, acqua ed elettroliti deboli mantengono la loro formula.
- Con le regole di solubilità si prevede il precipitato: sono sempre solubili i composti dei metalli alcalini e dell'ammonio, i nitrati e gli acetati.
- L'acqua dura contiene ioni Ca^{2+} e Mg^{2+}; scaldandola, il carbonato di calcio precipita come calcare.
- Secondo Arrhenius un acido libera in acqua ioni H^+ (cioè H_3O^+), una base libera ioni OH^-; la neutralizzazione fra acido forte e base forte ha equazione netta $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.
- Carbonati e idrogenocarbonati reagiscono con gli acidi liberando CO_2.
- In un'ossidoriduzione cambiano i numeri di ossidazione: chi si ossida perde elettroni ed è il riducente, chi si riduce li acquista ed è l'ossidante.
- Nei calcoli in soluzione si passa per le moli con $n = c \cdot V$, tenendo conto del reagente limitante e della diluizione dovuta al mescolamento.
- Nella titolazione si aggiunge un titolante di concentrazione nota fino al punto di equivalenza, segnalato dal cambio di colore di un indicatore.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● A quale classe appartiene la reazione $2\ KClO_3(s) \rightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$?
   - **A.** sintesi
   - **B.** decomposizione
   - **C.** scambio semplice
   - **D.** doppio scambio

2. ● Gli ioni spettatori sono gli ioni che:

   A. compaiono identici nei due membri dell'equazione ionica completa

   B. formano il precipitato

   C. cambiano numero di ossidazione

   D. compaiono solo nell'equazione ionica netta

3. ●● Quale dei seguenti composti è insolubile in acqua?

   A. NH_4Cl

   B. AgBr

   C. $Mg(NO_3)_2$

   D. K_2CO_3

4. ● Secondo Arrhenius, una base è una sostanza che in acqua:

   A. libera ioni H^+

   B. acquista elettroni

   C. libera ioni OH^-

   D. forma sempre un precipitato

5. ●● L'equazione ionica netta della reazione fra soluzioni di acido nitrico e di idrossido di potassio è:

   A. $HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$

   B. $K^+ + NO_3^- \rightarrow KNO_3(s)$

   C. $H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- \rightarrow K^+ + NO_3^- + H_2O$

   D. $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

6. ● Quale metallo, immerso in acido cloridrico diluito, *non* libera idrogeno?

   A. magnesio

   B. zinco

   C. argento

   D. ferro

7. ● In un'ossidoriduzione, la specie che si ossida:

   A. acquista elettroni ed è l'ossidante

   B. cede elettroni ed è l'ossidante

   C. acquista elettroni ed è il riducente

   D. cede elettroni ed è il riducente

8. ●● Quale reazione *non* è un'ossidoriduzione?

   A. $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$

   B. $2\ Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ NaCl(s)$

   C. $Fe(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$

   D. $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$

9. ●●● Si mescolano 10,0 mL di HCl 0,100 M e 10,0 mL di NaOH 0,200 M. Dopo la reazione la soluzione:
   A. è neutra, perché si sono formati un sale e acqua
   B. contiene un eccesso di acido cloridrico
   C. contiene ioni OH^- in eccesso, con concentrazione 0,100 mol/L
   D. contiene ioni OH^- in eccesso, con concentrazione 0,0500 mol/L

Vero o falso

10. ● Nell'equazione ionica completa gli ioni spettatori non si scrivono.

11. ●● Un'equazione ionica netta è corretta se gli atomi sono bilanciati, anche quando la carica totale dei due membri è diversa.

12. ● Tutti i nitrati sono solubili in acqua.

13. ●●● La reazione fra un carbonato e un acido è un'ossidoriduzione, perché si libera un gas.

14. ●● Nella reazione $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ gli ioni Cu^{2+} sono l'ossidante.

Applicare

15. ● Classifica ciascuna reazione (sintesi, decomposizione, scambio semplice, doppio scambio, combustione): a) $2\ H_2O_2(l) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$; b) $Fe(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + Cu(s)$; c) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$; d) $Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ KNO_3(aq)$; e) $C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(g)$.

16. ●● Usando la serie di attività, prevedi se avviene una reazione e, se avviene, scrivi l'equazione ionica netta bilanciata: a) un chiodo di ferro in una soluzione di solfato di rame(II); b) un filo di rame in una soluzione di cloruro di zinco; c) un foglio di alluminio in acido cloridrico; d) un anello d'argento in acido cloridrico.

17. ●●● Scrivi l'equazione molecolare bilanciata, l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta della reazione fra soluzioni di cloruro di calcio e di fosfato di sodio, Na_3PO_4. Controlla il bilancio delle cariche.

18. ●● Prevedi se si forma un precipitato e, se sì, scrivi l'equazione ionica netta: a) ioduro di potassio + nitrato d'argento; b) nitrato di sodio + cloruro di potassio; c) cloruro di magnesio + idrossido di sodio; d) solfato di ammonio + cloruro di bario.

19. ● Quante moli di NaOH contengono 150 mL di una soluzione 0,400 M? Quale massa di idrossido di sodio è stata sciolta per prepararli?

20. ●● Quale volume di acido cloridrico 0,500 M serve per far reagire completamente 2,00 g di carbonato di calcio?

21. ●● A 50,0 mL di una soluzione di solfato di sodio di concentrazione ignota si aggiunge cloruro di bario in eccesso. Il precipitato, filtrato, lavato e seccato, pesa 0,350 g. Calcola la molarità della soluzione di solfato di sodio.

22. ●●● Si mescolano 30,0 mL di cloruro di calcio 0,150 M e 20,0 mL di carbonato di sodio 0,200 M. a) Qual è il reagente limitante? b) Quale massa di carbonato di calcio precipita? c) Quali sono, dopo la reazione, le concentrazioni degli ioni Ca^{2+} e Cl^- in soluzione?

23. ●●● Si diluiscono 10,00 mL di aceto e si titolano con NaOH 0,2500 M, usando la fenolftaleina; servono 39,40 mL di base. L'acido acetico, CH_3COOH, è monoprotico. Calcola la molarità dell'acido acetico nell'aceto e la sua concentrazione in % m/V. Scrivi l'equazione ionica netta, ricordando che l'acido acetico è un acido debole.

Leggere dati e figure

Tabella 2.2 Letture della buretta in tre titolazioni di 20,00 mL di HCl con NaOH 0,1000 M.

Prova	Lettura iniziale (mL)	Lettura finale (mL)
1	0,40	17,75
2	0,20	17,05
3	1,10	17,91

24. ●● Osserva la Figura 2.1. a) Quali metalli della figura, in acido cloridrico diluito, liberano idrogeno? b) Un oggetto di ferro immerso in una soluzione di nitrato d'argento si ricopre d'argento? Scrivi l'equazione ionica netta. c) Perché una soluzione di solfato di rame(II) non si può conservare in un secchio di ferro zincato?

25. ● Usa lo schema della Figura 2.3 per stabilire se ciascun composto è solubile, poco solubile o insolubile in acqua: a) K_3PO_4; b) $PbCl_2$; c) CuS; d) $Ca(NO_3)_2$; e) $SrSO_4$; f) $Fe(OH)_3$.

26. ●●● Uno studente titola tre campioni di 20,00 mL della stessa soluzione di HCl con NaOH 0,1000 M e annota le letture della buretta nella Tabella 2.2. a) Calcola il volume di base erogato in ogni prova. b) La prima prova è stata eseguita in fretta, per trovare il volume approssimato: perché è giusto scartarla? c) Calcola la concentrazione dell'acido usando la media delle altre due prove.

Indagare e argomentare

27. ●●● Hai a disposizione lamine di magnesio, zinco e rame e soluzioni dei loro solfati. Progetta un esperimento per ordinare i tre metalli secondo la loro attività. Indica quali combinazioni provi, che cosa osservi, come interpreti i risultati, che cosa tieni costante e quali norme di sicurezza segui.

28. ●● Spiega, con le equazioni ioniche nette, perché l'acqua di una zona calcarea lascia il calcare nel bollitore e perché l'aceto o una soluzione di acido citrico lo rimuovono. Perché è meglio che il bollitore sia freddo e vuoto durante la pulizia, e risciacquato bene dopo?

29. ●● Ricostruisci l'obiezione che molti chimici mossero alla teoria di Arrhenius («in una soluzione di sale ci sarebbero atomi di sodio liberi») e spiega come la distinzione fra atomo e ione la supera. Quale osservazione sperimentale sulle soluzioni dei sali sostiene la teoria?

PER APPROFONDIRE

- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: il capitolo sulle reazioni in soluzione acquosa, con le equazioni ioniche, le precipitazioni, la neutralizzazione e molti problemi di stechiometria in soluzione risolti passo per passo.
- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: le sezioni introduttive sulle reazioni in soluzione e sulle titolazioni, per chi vuole un'esposizione più formale.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: le tavole di solubilità dei composti inorganici e dei potenziali standard, da cui derivano le Tabelle E.1, F.1 e F.2 dell'appendice.

Glossario del capitolo

Acido di Arrhenius
Sostanza che in acqua libera ioni H^+ (cioè forma ioni ossonio H_3O^+).

Base di Arrhenius
Sostanza che in acqua libera ioni idrossido OH^-.

Equazione ionica completa
Equazione in cui gli elettroliti forti disciolti sono scritti come ioni separati; solidi, gas, acqua ed elettroliti deboli mantengono la formula.

Equazione ionica netta
Equazione che riporta solo le specie che reagiscono davvero, ottenuta eliminando gli ioni spettatori; è bilanciata negli atomi e nelle cariche.

Equazione molecolare
Equazione di una reazione in soluzione scritta con le formule complete di tutti i composti, anche di quelli ionici.

Indicatore acido-base
Sostanza che assume un colore in ambiente acido e un altro in ambiente basico, come il tornasole o la fenolftaleina.

Ione spettatore
Ione presente in soluzione prima e dopo la reazione, che compare identico nei due membri dell'equazione ionica completa.

Neutralizzazione
Reazione fra un acido e una base che forma un sale e acqua; fra acido forte e base forte ha equazione netta $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

Ossidante e riducente
L'ossidante è la specie che acquista elettroni e si riduce; il riducente è la specie che cede elettroni e si ossida.

Ossidazione
Perdita di elettroni da parte di una specie, con aumento del numero di ossidazione di un suo elemento.

Ossidoriduzione
Reazione in cui cambia il numero di ossidazione di alcuni elementi, perché elettroni passano da una specie a un'altra; detta anche reazione redox.

Punto di equivalenza
Momento di una titolazione in cui il titolante aggiunto è esattamente quello richiesto dalla stechiometria della reazione; in una titolazione acido-base è segnalato dal cambio di colore di un indicatore.

Reazione di decomposizione
Reazione in cui una sostanza si scinde in due o più sostanze più semplici, di solito fornendo energia: $AB \rightarrow A + B$.

Reazione di doppio scambio
Reazione in cui due composti si scambiano gli ioni: $AB + CD \rightarrow AD + CB$; avviene se si forma un precipitato, un gas o l'acqua.

Reazione di precipitazione
Doppio scambio in cui, mescolando due soluzioni, si forma un solido insolubile, il precipitato.

Reazione di scambio semplice
Reazione in cui un elemento prende il posto di un altro in un composto: $A + BC \rightarrow AC + B$; detta anche reazione di spostamento.

Reazione di sintesi
Reazione in cui due o più sostanze si combinano formando un'unica sostanza: $A + B \rightarrow AB$.

Riduzione
Acquisto di elettroni da parte di una specie, con diminuzione del numero di ossidazione di un suo elemento.

Serie di attività
Elenco dei metalli (e dell'idrogeno) in cui ciascuno sposta dalle soluzioni gli ioni di quelli che lo seguono; segue l'ordine dei potenziali standard di riduzione.

Titolazione
Tecnica che determina la concentrazione di una soluzione facendola reagire con un volume misurato di una soluzione di concentrazione nota (il titolante) fino al punto di equivalenza.

Soluzioni

1. B. Una sola sostanza si scinde in due sostanze più semplici: è una decomposizione (ed è anche un'ossidoriduzione).

2. A. Gli spettatori restano in soluzione invariati; si eliminano passando all'equazione ionica netta.

3. B. I bromuri sono solubili, tranne quelli di Ag^+ e Hg_2^{2+}. NH_4Cl e K_2CO_3 sono solubili perché contengono NH_4^+ e K^+; $Mg(NO_3)_2$ perché è un nitrato.

4. C. Per Arrhenius le basi liberano in acqua ioni idrossido; gli acidi liberano ioni H^+ (A).

5. D. HNO_3, KOH e KNO_3 sono elettroliti forti; K^+ e NO_3^- sono spettatori. A è l'equazione molecolare, C l'ionica completa; B è falsa, perché KNO_3 è solubile.

6. C. L'argento segue l'idrogeno nella serie di attività; magnesio, zinco e ferro lo precedono.

7. D. Chi si ossida cede elettroni e, così facendo, riduce l'altra specie: è il riducente.

8. A. In $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ il calcio resta +2, l'ossigeno −2, l'idrogeno +1: è una sintesi ma non un'ossidoriduzione. In B, C e D compaiono elementi allo stato elementare (fra i reagenti o fra i prodotti), e i loro n.o. cambiano.

9. D. $n(H^+) = 1{,}00$ mmol, $n(OH^-) = 2{,}00$ mmol; restano 1,00 mmol di OH^- in 20,0 mL: 1,00 mmol / 20,0 mL = 0,0500 mol/L. La risposta C dimentica la diluizione dovuta al mescolamento.

10. F. Nell'equazione ionica completa compaiono tutti gli ioni, spettatori compresi; gli spettatori si eliminano solo nell'equazione ionica netta.

11. F. Un'equazione ionica deve essere bilanciata sia negli atomi sia nelle cariche: la carica totale dei due membri deve essere la stessa.

12. V. I nitrati sono solubili senza eccezioni (Tabella F.1).

13. F. Il carbonio ha n.o. +4 sia in CO_3^{2-} sia in CO_2, e nessun altro elemento cambia n.o.: è un doppio scambio seguito dalla decomposizione dell'acido carbonico, non un'ossidoriduzione.

14. V. Gli ioni Cu^{2+} acquistano 2 elettroni (si riducono) e così ossidano lo zinco.

15. a) decomposizione; b) scambio semplice (il ferro precede il rame nella serie di attività); c) sintesi; d) doppio scambio (precipita lo ioduro di piombo, giallo); e) combustione.

16. a) Avviene, perché il ferro precede il rame: $Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$. b) Non avviene: il rame segue lo zinco. c) Avviene, perché l'alluminio precede l'idrogeno: $2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$; cariche +6 = +6 (la reazione può partire con ritardo, perché l'alluminio è protetto da un sottile strato di ossido). d) Non avviene: l'argento segue l'idrogeno.

17. Molecolare: $3\,CaCl_2(aq) + 2\,Na_3PO_4(aq) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,NaCl(aq)$. Ionica completa: $3\,Ca^{2+}(aq) + 6\,Cl^-(aq) + 6\,Na^+(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,Na^+(aq) + 6\,Cl^-(aq)$. Ionica netta: $3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$. Cariche: $3 \times (+2) + 2 \times (-3) = 0$ a sinistra, 0 a destra.

18. a) Sì: $Ag^+(aq) + I^-(aq) \rightarrow AgI(s)$, giallo pallido. b) No: KCl e $NaNO_3$ sono solubili. c) Sì: $Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s)$. d) Sì: $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$; NH_4^+ e Cl^- sono spettatori.

19. $n = 0{,}400$ mol/L × 0,150 L = 0,0600 mol; $M(NaOH) = 40{,}00$ g/mol, $m = 0{,}0600$ mol × 40,00 g/mol = 2,40 g.

20. $CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$. $M(CaCO_3) = 100{,}09$ g/mol; $n(CaCO_3) = 2{,}00$ g / 100,09 g/mol = 0,01998 mol; $n(HCl) = 2 \times 0{,}01998 = 0{,}03996$ mol; $V = 0{,}03996$ mol / 0,500 mol/L = 0,0799 L = 79,9 mL.

21. $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$. $M(BaSO_4) = 233{,}36$ g/mol; $n(BaSO_4) = 0{,}350$ g / 233,36 g/mol = $1{,}50 \times 10^{-3}$ mol = $n(Na_2SO_4)$; $c = 1{,}50 \times 10^{-3}$ mol / 0,0500 L = 0,0300 mol/L.

22. a) $n(Ca^{2+}) = 0{,}150 \times 30{,}0 = 4{,}50$ mmol; $n(CO_3^{2-}) = 0{,}200 \times 20{,}0 = 4{,}00$ mmol; il rapporto è 1 : 1, quindi il limitante è il carbonato. b) Precipitano 4,00 mmol di $CaCO_3$: $4{,}00 \times 10^{-3}$ mol × 100,09 g/mol = 0,400 g. c) Restano 0,50 mmol di Ca^{2+} in 50,0 mL: $[Ca^{2+}] = 0{,}0100$ mol/L. Gli ioni Cl^- (spettatori) sono 2 × 4,50 = 9,00 mmol: $[Cl^-]$ = 9,00 mmol / 50,0 mL = 0,180 mol/L.

23. $n(OH^-) = 0{,}2500$ mol/L × 0,03940 L = $9{,}850 \times 10^{-3}$ mol = $n(CH_3COOH)$ nei 10,00 mL di aceto (la diluizione non cambia le moli di acido). $c = 9{,}850 \times 10^{-3}$ mol / 0,01000 L = 0,9850 mol/L. Con M = 60,05 g/mol, 100 mL di aceto contengono 0,09850 mol × 60,05 g/mol = 5,92 g di acido: 5,92 % m/V. Equazione ionica netta: $CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$.

24. a) Tutti quelli che precedono l'idrogeno: K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb (il piombo molto lentamente; potassio, calcio e sodio reagiscono anche con l'acqua, in modo pericoloso). b) Sì, perché il ferro precede l'argento: $Fe(s) + 2\ Ag^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)$. c) Lo zinco del rivestimento, e poi il ferro, precedono il rame: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. Il secchio verrebbe corroso e la soluzione si impoverirebbe di Cu^{2+}, arricchendosi di ioni zinco.

25. a) solubile (composto di K^+); b) poco solubile (cloruro di Pb^{2+}); c) insolubile (solfuro); d) solubile (nitrato); e) insolubile (solfato di Sr^{2+}); f) insolubile (idrossido di un metallo non alcalino).

26. a) Prova 1: 17,75 − 0,40 = 17,35 mL; prova 2: 17,05 − 0,20 = 16,85 mL; prova 3: 17,91 − 1,10 = 16,81 mL. b) Nella prova veloce si supera facilmente il punto di equivalenza, aggiungendo base in eccesso prima di vedere il viraggio: il volume è troppo grande. Le prove 2 e 3, concordanti entro 0,04 mL, sono quelle affidabili. c) Media 16,83 mL; $n(OH^-) = 0{,}1000$ mol/L × 0,01683 L = $1{,}683 \times 10^{-3}$ mol = $n(HCl)$; $c = 1{,}683 \times 10^{-3}$ mol / 0,02000 L = 0,08415 mol/L.

27. Traccia di risposta. Si immerge ogni metallo nelle soluzioni dei solfati degli altri due (sei combinazioni: Mg in Zn^{2+} e in Cu^{2+}, Zn in Mg^{2+} e in Cu^{2+}, Cu in Mg^{2+} e in Zn^{2+}); si osserva se sulla lamina compare un deposito e se cambia il colore della soluzione (Cu^{2+} è azzurro). Ci si aspetta che il magnesio reagisca con entrambe, lo zinco solo con Cu^{2+}, il rame con nessuna: l'ordine è Mg > Zn > Cu. Variabili da tenere costanti: concentrazione e volume delle soluzioni, superficie e pulizia delle lamine (carta abrasiva), temperatura, tempo di osservazione; un controllo è il metallo immerso nella soluzione del proprio sale. Sicurezza: occhiali e guanti; le soluzioni di rame non nel lavandino ma nei contenitori di raccolta.

28. Traccia di risposta. L'acqua dura contiene Ca^{2+} e HCO_3^-; scaldandola, $Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$, e il carbonato di calcio si deposita. Gli acidi lo sciolgono liberando CO_2; con l'acido acetico, debole, scritto con la sua formula: $CaCO_3(s) + 2\ CH_3COOH(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$. Il bollitore va trattato freddo, staccato dalla corrente e svuotato dell'acqua (che diluirebbe l'acido), per evitare schizzi caldi e vapori, e va risciacquato per eliminare l'acido rimasto; non si deve mai mescolare l'aceto con la candeggina, che con gli acidi libera un gas tossico.

29. Traccia di risposta. L'obiezione: il sodio metallico reagisce violentemente con l'acqua, quindi una soluzione di NaCl non potrebbe contenere sodio «libero». La risposta: in soluzione non ci sono atomi Na ma ioni Na^+, che hanno un elettrone in meno, una configurazione stabile e proprietà diverse (non reagiscono con l'acqua, sono incolori, sono idratati). A sostegno della teoria: le soluzioni dei sali conducono la corrente, mentre quelle di zucchero no; e le soluzioni dei sali hanno proprietà colligative più marcate di quelle di un non elettrolita alla stessa concentrazione, perché ogni unità formula libera più particelle (cap. 1).