

LA CHIMICA

secondo volume



Presentazione del corso

I test sono presenti anche in modalità interattiva

CAPITOLO 7
Elettrochimica

7.1 Le reazioni di ossidoriduzioni

L'elettrochimica studia le reazioni di ossidoriduzione e le relative applicazioni tecnologiche. Nelle reazioni di ossidoriduzione si ha il trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra. La specie che perde elettroni si ossida mentre la specie che li accetta si riduce.

La parte della chimica che studia le reazioni di ossidoriduzione e i relativi processi tecnologici è chiamata elettrochimica. Durante una reazione di ossidoriduzione si ha uno scambio di elettroni tra le specie chimiche presenti. Nel linguaggio specifico si usano i termini ossidazione e riduzione con il seguente significato: **la specie chimica che cede elettroni si ossida e la specie chimica che li accetta si riduce.** Per verificare se una reazione chimica è un ossido-riduzione è necessario controllare se tra i reagenti e i prodotti avvengono variazioni del numero di ossidazione (n.o.). Le regole per assegnare il n.o. ad un atomo, una molecola o uno ione e per bilanciare le reazioni di ossidoriduzione sono riportate a fine capitolo.

Prima di definire le grandezze che caratterizzano i fenomeni elettrochimici, verrà descritto il funzionamento della pila chimica che rappresenta un particolare dispositivo tecnologico in cui intervengono le reazioni di ossidoriduzione. I primi studi su questi fenomeni furono condotti intorno alla fine del settecento, periodo in cui il medico Luigi Galvani (1737-1798) scoprì gli effetti dell'elettricità sui muscoli delle rane e il fisico Alessandro Volta (1745-1827) costruiva la prima pila chimica (1799) (fig. 1 e 2).

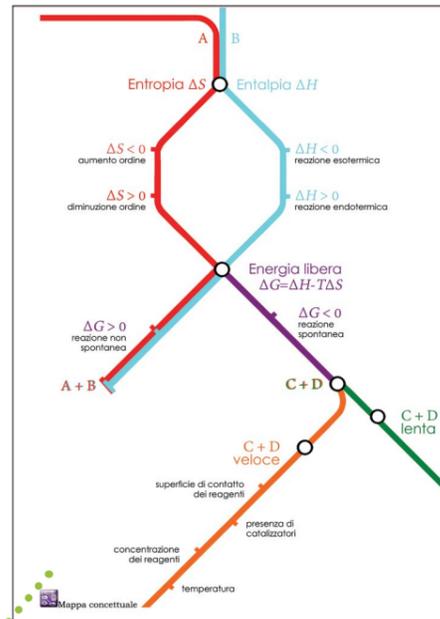
La pila di Volta fu il primo dispositivo in grado di erogare una corrente elettrica continua e ha permesso lo sviluppo di numerose osservazioni sui fenomeni elettrici.

Fig. 1. Alessandro Volta (1745-1827). Di origini nobili si dedicò agli studi scientifici. Nel 1799 costruì la prima pila chimica.

Fig. 2. Le prime pile chimiche erano costituite da dischi di rame e di zinco separati da liquidi interposti di acido solforico.

Teoria

Esposizione semplice e diretta dei principi, con l'utilizzo di molti esempi riconducibili alla vita quotidiana. Illustrazioni di alta qualità



Mappe concettuale

Un aiuto per sintetizzare l'esposizione dei concetti

3.5 Il legame metallico

Gli atomi dei metalli sono uniti con un legame speciale, denominato legame metallico. Si forma per sovrapposizione di tutti gli orbitali contenenti elettroni spaiati e il risultato finale porta alla formazione di un'unica nube elettronica estesa a tutta la struttura cristallina. Questo legame giustifica proprietà caratteristiche quali la conducibilità elettrica e la duttilità.

I metalli puri formano solidi cristallini molto particolari. Il legame che unisce gli atomi dei metalli non può essere di tipo ionico, in quanto la differenza di elettronegatività è nulla. Inoltre, le proprietà caratteristiche dei metalli, come conducibilità, malleabilità, duttilità, etc., non sono compatibili con la presenza di legami di tipo covalente (fig. 13).

Per i metalli è stato ipotizzato un legame speciale, denominato legame metallico. Si forma per sovrapposizione di tutti gli orbitali contenenti elettroni spaiati e il risultato finale porta alla formazione di un'unica nube elettronica estesa a tutta la struttura cristallina (fig. 14).

Un'immagine esemplificativa rappresenta un solido metallico come un insieme ordinato di ioni positivi, immersi in un mare di elettroni. Questa struttura spiega la malleabilità e la duttilità, in quanto gli strati cristallini possono scorrere grazie all'effetto "lubrificante" della nube elettronica. Una nube elettronica estesa a tutto il solido spiega anche la mobilità degli elettroni. Infatti, questi possono muoversi facilmente su tutto il cristallo, perché non sono vincolati ad un atomo in particolare e passano velocemente da un atomo all'altro.

Fig. 13. Fil di rame. I metalli possono essere facilmente deformati (malleabili) o in lamina (materiale duttile).

Fig. 14. Gli atomi dei metalli sono uniti dal legame metallico. I metalli costituiscono edifici cristallini molto compatti perché gli atomi hanno le stesse dimensioni e possono avvicinarsi in modo da lasciare poco spazio vuoto. La sovrapposizione di tutti gli orbitali contenenti elettroni spaiati porta alla formazione di un'unica nube elettronica estesa a tutta la struttura cristallina.

Animazione 3D

Riassunto

All'inizio di ogni paragrafo è inserito un breve riassunto.

Esercizi

Una reazione chimica è sempre vera o falsa?

- In tutte le reazioni chimiche, i reagenti si trasformano completamente in prodotti. V F
- L'assido di azoto si ottiene facendo reagire ossigeno ed azoto in soluzione acquosa. V F
- Nella reazione di sintesi di NO_2 , al tempo iniziale, le concentrazioni di O_2 ed N_2 sono alte. V F
- Per indicare una reazione di equilibrio si usa la doppia freccia. V F
- Il termine "razione molare" indica il rapporto tra le quantità di massa di soluto e le moli totali. V F
- La pressione parziale è la pressione che esercitano uno ad uno i gas nell'atmosfera terrestre. V F
- La concentrazione molare è una grandezza che viene usata esclusivamente per descrivere la composizione dei sistemi eterogenei. V F
- La costante di equilibrio varia con la temperatura. V F
- La reazione è spostata a sinistra quando aumentano i reagenti. V F
- In una reazione di equilibrio con K_c inferiore a 1, la quantità di prodotti è trascurabile rispetto a quella di reagenti. V F
- La legge di azione di massa fu ricavata sperimentalmente dopo l'introduzione della variabile Q_c . V F
- Il concetto di equilibrio mobile riguarda esclusivamente le variazioni di pressione dei gas presenti. V F
- Una reazione è endotermica se acquista calore dall'ambiente. V F
- In una reazione endotermica quando la temperatura diminuisce anche la K_c diminuisce. V F
- In condizioni di equilibrio è impossibile l'esistenza contemporanea di liquidi e solidi. V F
- Un equilibrio eterogeneo si stabilisce esclusivamente quando reagenti e prodotti sono distribuiti tra una fase liquida e una gassosa. V F
- In un equilibrio eterogeneo si calcolano le variazioni di tensione di vapore di liquidi e solidi in quanto risultano trascurabili le pressioni parziali dei gas. V F
- K_c esprime il prodotto di solubilità. V F
- Le reazioni di precipitazione generano solidi. V F
- Un sale posto in acqua non può dissociare. V F

o risposta multipla

- Alla reazione $\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}$ è associata la reazione A B C D
- Nello stato di equilibrio dinamico la concentrazione dei reagenti diminuisce continuamente A B C D
- La concentrazione dei prodotti diminuisce costantemente in favore di quelle dei reagenti A B C D
- Il peso dei reagenti cambia A B C D
- La concentrazione di reagenti e prodotti resta costante A B C D

Animazione 3D

Esercizi

A risposta multipla, vero o falso, a completamento e problemi. Affrontano tutti gli argomenti trattati



Animazione 3D

Animazioni tridimensionali per la comprensione degli aspetti microscopici dei fenomeni naturali



VideoClip

Video dedicati alle schede sperimentali e alle manifestazioni macroscopiche dei fenomeni naturali

Laboratorio

IL PRINCIPIO DI LE CHÂTELIER
EQUILIBRIO CHIMICO

Obiettivo: Dimostrare il principio dell'equilibrio mobile

Attrezzatura e reagenti:

Becher, capsule piatti, contagocce	Soluzione di bicromato di ammonio	Soluzione di cianuro ferroso
Spatola, bicchiere	Cianuro di sodio	Cloruro di sodio

Attenzione: i reagenti utilizzati sono tossici. In caso di contatto con gli occhi lavare immediatamente con abbondante acqua. Utilizzare sempre occhiali di protezione e guanti.

Procedimento:

- Preparare 50 ml. di acqua in un becher, aggiungere 5 gocce di soluzione di bicromato di ammonio e 5 gocce di soluzione di cianuro ferroso. Agitare debolmente fino ad osservare una colorazione rosso-sangue.
- Preparare 4 capsule piatti su un foglio di carta bianca. Dividere la soluzione nelle 4 capsule in modo da versare lo stesso volume in ogni capsula.
- Introdurre nella capsula in alto 5 gocce di soluzione di cianuro ferroso e nella capsula in basso 5 gocce di bicromato di ammonio. Agitare debolmente e osservare in entrambi i casi un aumento della colorazione rossa.
- Introdurre nella capsula a destra una quantità di cloruro di sodio e agitare debolmente. Si osserva una diminuzione della colorazione rossa.

Reazione e conclusione: $\text{FeSCN}^{2+} + \text{FeCl}_4^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{+} + 3\text{Cl}^-$

La reazione di equilibrio produce lo ione complesso FeSCN^{2+} di colore rosso sangue. Un aumento di concentrazione di uno dei reagenti porta sempre all'aumento dei prodotti (aumento del lato rosso) mentre l'aumento della concentrazione dello ione Cl^- (quadrato) sposta lo stesso equilibrio ossidando la diminuzione della concentrazione dello ione complesso FeSCN^{2+} .

Animazione 3D

Laboratorio

Schede per esperienze semplici di laboratorio illustrate step by step e realizzabili anche in aula

In più

Gli enzimi catalizzatori biologici

Gli enzimi sono molecole proteiche che svolgono funzioni di catalizzatore. Tutte le attività vitali delle cellule sono controllate da enzimi che facilitano i processi biochimici, attraverso l'interazione tra le molecole reagenti e il sito attivo dell'enzima.

Un altro importante utilizzo riguarda la PCR (reazione a catena della polimerasi) in cui il frammento di DNA può essere riprodotto milioni di volte in modo da ottenere una quantità sufficientemente grande per effettuare analisi o altre applicazioni biotecnologiche. L'enzima usato nella PCR è stato estratto da particolari batteri termofili, che vivono nelle aree vulcaniche. Si tratta di un enzima speciale perché è in grado di lavorare anche a temperature relativamente alte e questo particolare ha permesso di sviluppare la tecnica PCR senza la quale non sarebbero stati possibili gli attuali progressi effettuati nei campi della genetica e delle biotecnologie.

Il sito attivo, per effetto del procedere della reazione, modifica la propria forma e non trattiene più la molecola modificata rilasciandola nell'ambiente circostante. In natura esistono un numero enorme di enzimi che si sono selezionati in milioni di anni, caratterizzando le linee evolutive di tutti gli organismi conosciuti.

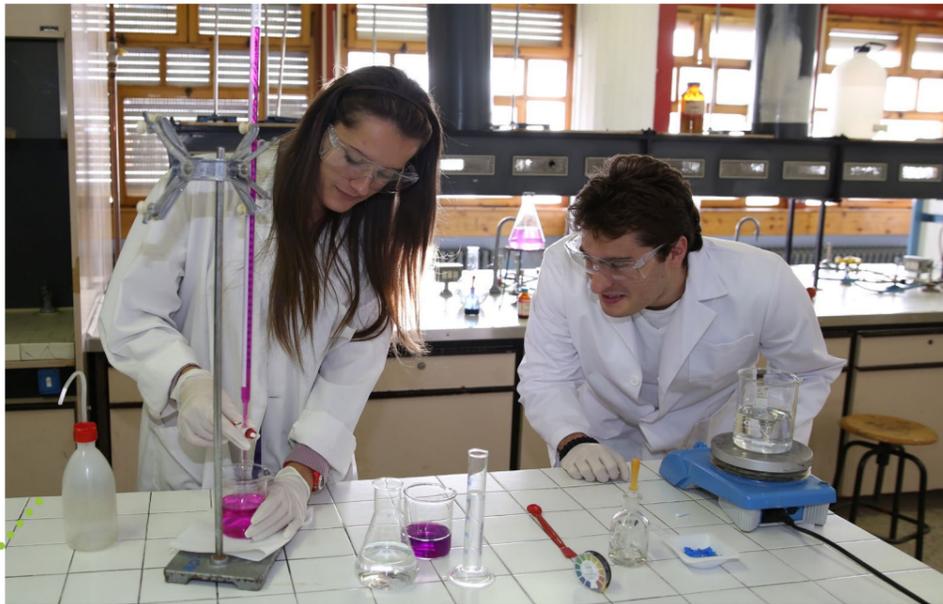
Tante sono le applicazioni umane ed industriali. In effetti, la loro scoperta e caratterizzazione fu eseguita grazie agli studi sulle fermentazioni degli zuccheri prodotte dai lieviti, il cui uso era molto diffuso per la produzione del vino e del pane. Da qui l'origine del nome, infatti il termine *enzima* significa contenuto nei lieviti.

Il loro utilizzo nelle pratiche umane risale all'origine delle prime civiltà umane. Un

Animazione 3D

In più

Approfondimenti tematici di fine capitolo



Videolaboratorio

Esperimenti di chimica realizzati in laboratorio con la partecipazione degli alunni. Trattano le dimostrazioni sperimentali più complesse e permettono di osservare esperimenti che spesso non si possono realizzare per la mancanza di laboratori attrezzati

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

nome	simbolo	numero atomico	temperatura di fusione (°C)	temperatura di ebollizione (°C)	energia di prima ionizzazione (KJ/mol)	elettronegatività (secondo Pauling)	numeri di ossidazione	configurazione elettronica
idrogeno	H	1	0,0001	-252,87	1312	2,20	+1	1s ¹
berillio	Be	4	1286	2970	900	1,57	+2	1s ² 2s ²
litio	Li	3	180,5	1342	520	0,98	+1	1s ² 2s ¹
berillio	Be	4	1286	2970	900	1,57	+2	1s ² 2s ²
borio	B	5	2075	2550	801	2,04	+3	1s ² 2s ² 2p ¹
carbonio	C	6	3550	4827	1086	2,55	+4	1s ² 2s ² 2p ²
azoto	N	7	210	196	1402	3,04	+5	1s ² 2s ² 2p ³
ossigeno	O	8	-182,96	-182,96	1314	3,44	+2	1s ² 2s ² 2p ⁴
fluoro	F	9	-220	-188	1681	3,98	+1	1s ² 2s ² 2p ⁵
neon	Ne	10	-248,6	-248,6	2081	4,79	0	1s ² 2s ² 2p ⁶
litio	Li	3	180,5	1342	520	0,98	+1	1s ² 2s ¹
berillio	Be	4	1286	2970	900	1,57	+2	1s ² 2s ²
borio	B	5	2075	2550	801	2,04	+3	1s ² 2s ² 2p ¹
carbonio	C	6	3550	4827	1086	2,55	+4	1s ² 2s ² 2p ²
azoto	N	7	210	196	1402	3,04	+5	1s ² 2s ² 2p ³
ossigeno	O	8	-182,96	-182,96	1314	3,44	+2	1s ² 2s ² 2p ⁴
fluoro	F	9	-220	-188	1681	3,98	+1	1s ² 2s ² 2p ⁵
neon	Ne	10	-248,6	-248,6	2081	4,79	0	1s ² 2s ² 2p ⁶
litio	Li	3	180,5	1342	520	0,98	+1	1s ² 2s ¹
berillio	Be	4	1286	2970	900	1,57	+2	1s ² 2s ²
borio	B	5	2075	2550	801	2,04	+3	1s ² 2s ² 2p ¹
carbonio	C	6	3550	4827	1086	2,55	+4	1s ² 2s ² 2p ²
azoto	N	7	210	196	1402	3,04	+5	1s ² 2s ² 2p ³
ossigeno	O	8	-182,96	-182,96	1314	3,44	+2	1s ² 2s ² 2p ⁴
fluoro	F	9	-220	-188	1681	3,98	+1	1s ² 2s ² 2p ⁵
neon	Ne	10	-248,6	-248,6	2081	4,79	0	1s ² 2s ² 2p ⁶

-Metalli alcalini
 -Metalli alcalino terrosi
 -Metalli del blocco d
 -Lantanidi
 -Metalli del blocco p
 -Semimetalli
 -Non metalli
 -Alogeni
 -Gas nobili



Tavola periodica multimediale

Una strumento interattivo di facile accesso che arricchisce la consultazione con tante curiosità

Premessa

“Il buon insegnamento è per un quarto preparazione e tre quarti teatro.”

Galileo Galilei

Nell'insegnamento, così come accade in altri ambiti professionali, le relazioni sociali sono caratterizzate dalla condivisione che permette agli individui di entrare in comunicazione reciproca. Questo significa usare tecniche divulgative moderne che consentono un approccio alla disciplina più gradevole e più motivato da parte degli alunni.

La maggior parte del corpo docente fa fatica ad utilizzare le nuove tecnologie, ma il rischio è quello di adottare una comunicazione obsoleta oramai superata e che spesso risulta noiosa!

Al contrario l'insegnante deve essere promotore di una didattica volta a motivare e interessare l'alunno sempre più abituato a usare sistemi tecnologici e multimediali. La scuola per tale motivo deve necessariamente stare al passo con i tempi per poter formare i giovani e indirizzarli verso il mondo professionale dove la conoscenza di questi nuovi mezzi di comunicazione è obbligatoria. Questo libro nasce dalle esperienze fatte nelle aule di scuola, tra i tanti discorsi svolti da coloro che volevano insegnare e coloro che non volevano imparare o ascoltare!

L'intento iniziale è stato quello di realizzare un percorso in cui i benefici formativi fossero comunque condivisi sia dagli insegnanti che dagli alunni e al tempo stesso di creare un ambiente laboratoriale ricco di stimoli nel tentativo di suscitare l'interesse dei ragazzi.

Per questo motivo i diversi argomenti sono esposti in modo semplice ed essenziale, puntando sempre ad illustrare il significato del fenomeno osservato e facendo riferimento, per quanto possibile, a situazioni quotidiane e conosciute. Molti degli aspetti didattici trattati nel testo provengono infatti dalla vita scolastica e sono stati costruiti partendo dall'elaborazione dei contenuti disciplinari classici, integrati con effetti suggestivi. Si è cercato di selezionare i momenti didattici più efficaci e più coinvolgenti per gli alunni.

L'utilizzo di dimostrazioni sperimentali nelle lezioni permette di massimizzare i risultati perché in questo modo l'insegnante dà prova di grande competenza, facendo crescere la propria credibilità tra gli studenti. Con tale consapevolezza, si è ritenuto opportuno introdurre un congruo numero di schede laboratoriali per eseguire semplici esperimenti da poter svolgere in aula con l'ausilio di pochi e semplici strumenti.

Questo volume vuole offrire una valida alternativa ai classici testi scolastici poiché, essendo arricchito di un gran numero di multimedia (video e animazioni), rappresenta un formidabile strumento didattico che velocizza il flusso delle informazioni, stimolando l'attenzione e rendendo più efficace la lezione. I contenuti scientifici si integrano perfettamente con le dimostrazioni sperimentali e possono essere somministrati al momento giusto secondo un'attenta regia messa a punto dallo stesso insegnante che rimane il principale punto di riferimento per la classe.

Sommario

SEZIONE 1 ATOMI E MOLECOLE

1 L'atomo non e' indivisibile

1.1 La natura elettrica della materia	3
1.2 Esperimenti di Thomson. La scoperta dell'elettrone	4
1.3 Esperimenti di Rutherford. La scoperta del nucleo	6
1.4 La scoperta del neutrone	9
1.5 Le onde elettromagnetiche	10
1.6 La teoria quantistica e il modello atomico di Bohr	14
1.6a Il modello atomico di Bohr	18
1.7 Limiti del modello planetario	20
In piu' La radioattività	21
Determinazione della massa e della carica dell'elettrone	22
Lo spettroscopio	23
Laboratorio Saggi alla fiamma	24
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	25

2 La configurazione elettronica

2.1 Verso un nuovo modello atomico	31
2.2 Il modello atomico di Schrödinger	34
2.3 Numeri quantici e tipi di orbitali	36
2.4 La configurazione elettronica	38

2.5 Orbitali e tavola periodica	45
2.6 Dimensioni atomiche e periodicità	46
2.7 Energia di ionizzazione e periodicità	47
2.8 Affinità elettronica	48
2.9 Elettronegatività	49
In piu' La meccanica quantistica e il principio d'indeterminazione	41
La luce è la materia. Assorbimento ed emissione	43
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	51

3 Il legame chimico

3.1 Formazione del legame chimico	57
3.1 a La regola dell'ottetto	59
3.1 b Limiti della regola dell'ottetto	60
3.2 Il legame covalente	61
3.2 a Legami con polarità elettrica	64
3.3 Il legame dativo	65
3.4 Il legame ionico	66
3.5 Il legame metallico	67
3.6 La forma delle molecole	68
3.7 Ibridizzazione degli orbitali	70
3.8 Legami deboli	73
3.9 Molecole in soluzione e solubilità	76
3.10 Elettroliti	77
In piu' Risonanza, la teoria degli orbitali molecolari (MO)	72
Tipi di cristalli	80
Laboratorio Formazione di cristalli	81
Polarità delle molecole	82
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	83

SEZIONE 2 REAZIONI CHIMICHE

4 Le reazioni chimiche spontanee o non spontanee

4.1 Reazioni chimiche spontanee	89
4.1a Elementi di termodinamica	90
4.2 L'entalpia	91
4.2a Legge di Hess	92
4.3 L'entropia	93
4.3a Disposizioni spaziali e disordine di un sistema	94
4.3b Significato dell'entropia	99
4.4 L'energia libera	102
4.5 Reazioni lente e veloci	106
4.6 La velocità di reazione	107
4.7 Meccanismo di reazione	109
In piu' Bomba di Mahler	105
Gli enzimi catalizzatori biologici	111
Laboratorio Reazioni eso-endotermiche	112
Il lavoro utile	113
Velocità di reazione	114
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	115

5 Una reazione chimica è per sempre?

5.1 L'equilibrio chimico	121
5.2 Costante di equilibrio	124
5.2a Esempi applicativi	125
5.2b Influenza di K_{eq} sulla composizione dell'equilibrio	129

5.3 Il principio di Le Châtelier	130
5.3a Variazioni di concentrazioni	130
5.3b Variazione di pressione	131
5.3c Variazioni di temperatura	132
In piu' Equilibrio eterogeneo	134
Solubilità di una sostanza	135
Strumenti per calcoli della composizione all'equilibrio	135
Come si determina la composizione all'equilibrio	136
Laboratorio Il principio di Le Chatelier	137
Influenza della temperatura	138
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	139

SEZIONE 3 ACIDI-BASE E REDOX

6 L'equilibrio acido base

6.1 Sostanze acide e basiche	145
6.1a Gli acidi e le basi secondo Arrhenius	146
6.1b Gli acidi e le basi secondo Brønsted e Lowry	147
6.1c Gli acidi e le basi secondo Lewis	149
6.2 Autoprotolisi dell'acqua	150
6.3 La dissociazione di acidi e basi deboli	153
6.4 La forza di un acido e di una base in una soluzione acquosa	154
6.5 Reazioni acido-base	157
6.6 Reazioni di idrolisi	159
In piu' Calcolo del pH in soluzioni di acidi o basi deboli	161
La costante d'idrolisi	161
Le soluzioni tampone	162
Indicatori di pH	162
Laboratorio Gli indicatori di pH	163
Titolazione acido base	164
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	165

7 Elettrochimica

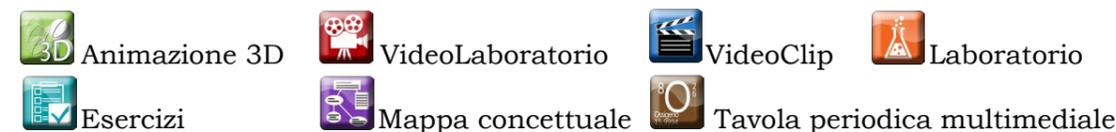
7.1 Le reazioni di ossidoriduzioni	171
7.2 Le pile	172
7.2a Pile e potenziali degli elettrodi	174
7.3 Il potenziale standard di riduzione	178
7.3a Equazione di Nerst	181
7.4 L'elettrolisi	183
In piu' Reazioni redox	187
Bilanciamento di reazioni redox	188
Reazioni redox in ambiente acquoso	190
Disproporzioni, elettrodi di riferimento	193
Il pHmetro, leggi di Faraday e protezione dalla corrosione	194
Laboratorio Una semplice pila	195
Elettrolisi dell'acqua	196
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	197

SEZIONE 4 CHIMICA ORGANICA

8 La chimica organica

8.1 La chimica del carbonio	203
8.2 I legami nei composti organici	205
8.3 Isomeria	210
8.3a Isomeri costituzionali	210
8.3b Stereoisomeri	211
8.4 Studi sulla chiralità e polarizzatori	216
8.5 Reazioni in chimica organica	218
Laboratorio Sintesi del nylon	226
I composti organici	227
Esercizi vero o falso? - a risposta multipla - a completamento problemi	228

Sommario multimediale



1 L'atomo non e' indivisibile

Paragrafo 1.1	Forze elettriche
Paragrafo 1.2	Esperimento di Thomson
Paragrafo 1.2	Esperimento di Thomson 2
Paragrafo 1.3	Esperimento di Rutherford
Paragrafo 1.5	Onde elettromagnetiche
Paragrafo 1.6	Modello planetario
Paragrafo 1.6	Teoria quantistica di Planck
Paragrafo 1.6	Modello atomico di Bohr
Laboratorio	Saggi alla fiamma

Laboratorio	Reazioni eso-endotermiche
Laboratorio	Il lavoro utile
Laboratorio	Velocità di reazione

5 Una reazione chimica è per sempre?

Paragrafo 5.2	Equilibrio chimico
Paragrafo 5.3	Equilibrio mobile
Paragrafo 5.3	Influenza di T su K_{eq}
Laboratorio	Il principio di Le Chatelier
Laboratorio	Influenza della temperatura

2 La configurazione elettronica

Paragrafo 2.3	Orbitali atomici
Paragrafo 2.4	Configurazione elettronica
Paragrafo 2.9	La periodicità
Paragrafo 2.9	La tavola periodica

6 L'equilibrio acido base

Paragrafo 6.1	Reazioni acido base
Paragrafo 6.1	Sistemi acido base
Paragrafo 6.2	Autoprotolisi dell'acqua
Laboratorio	Gli indicatori di pH
Laboratorio	Titolazione acido base

3 Il legame chimico

Paragrafo 3.1	Legame chimico
Paragrafo 3.2	Legame covalente
Paragrafo 3.4	Legame ionico
Paragrafo 3.6	La forma delle molecole
Paragrafo 3.7	Ibridizzazione
Paragrafo 3.8	Legami deboli
Paragrafo 3.8	Legame idrogeno
Paragrafo 3.9	Solvatazione
Paragrafo 3.10	Elettroliti
Laboratorio	Formazione di cristalli
Laboratorio	Polarità delle molecole

7 Elettrochimica

Paragrafo 7.2	Formazione del rame metallico
Paragrafo 7.2	Pila a combustibile
Paragrafo 7.2	Potenziale elettrodo
Paragrafo 7.2	Potenziali redox
Paragrafo 7.2	Pile chimiche
Paragrafo 7.4	Cella elettrolitica
Paragrafo 7.4	Elettrolisi
In piu'	Termite
Laboratorio	Una semplice pila
Laboratorio	Elettrolisi dell'acqua

4 Le reazioni chimiche spontanee o non spontanee

Paragrafo 4.2	Reazioni esotermiche
Paragrafo 4.3	Entropia
Paragrafo 4.3	Scambi di calore
Paragrafo 4.6	Miscela piriche
Paragrafo 4.7	Meccanismo di reazione
Paragrafo 4.7	Distribuzione energia cinetica
In piu'	La sintesi proteica

8 La chimica organica

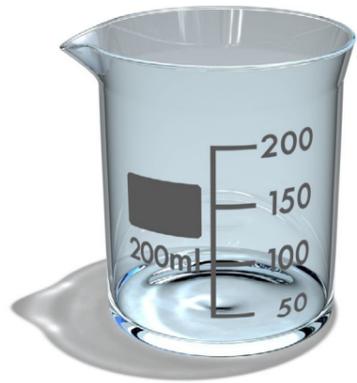
Paragrafo 8.2	Legami carbonio
Paragrafo 8.3	Molecole chirali
Laboratorio	Sintesi del Nylon
Laboratorio	I composti organici

Attrezzature per il laboratorio

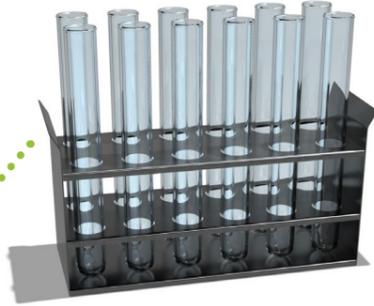
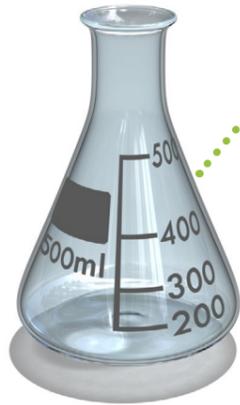
IL LABORATORIO Tutte le lezioni possono essere integrate con attività laboratoriale di tipo dimostrativo o eseguite con l'apporto diretto del lavoro degli studenti. Nelle pagine seguenti sono riportate le indicazioni per l'uso delle principali attrezzature.

Si raccomanda di prendere visione delle avvertenze contenute nelle schede di sicurezza dei prodotti chimici e di utilizzare sempre, anche nelle dimostrazioni più semplici, gli occhiali di sicurezza.

BECHER Contenitori di uso generale. Quelli in vetro borosilicato sono adatti al riscaldamento. Possono essere a forma bassa o a forma alta



BEUTE Contenitori di uso generale. Possono essere munite di tappo. Quelle in vetro borosilicato sono adatte al riscaldamento. Quelle con la presa laterale si usano per la filtrazione sottovuoto



PROVETTE E PORTAPROVETTE Le provette possono anche essere coniche per centrifuga. Disponibili in molte dimensioni, anche graduate

CILINDRI GRADUATI Servono per misurare volumi di liquidi



MATRACCI TARATI Contengono volumi fissi di liquido, indicati da una tacca di taratura presente sul collo



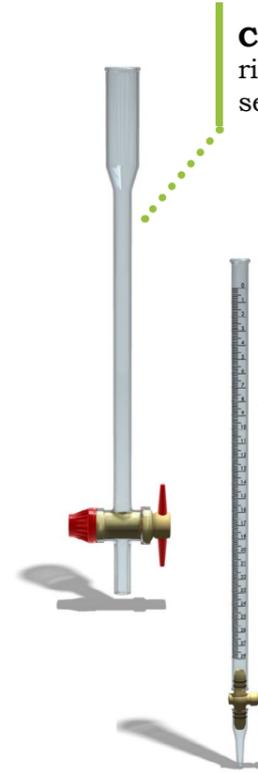
IMBUTI Servono per travasare liquidi o polveri. Quelli con il gambo lungo sono utilizzati per filtrare



SOSTEGNO CON PINZA Utile per fissare contenitori in vetro etc.



COLONNE PER CROMATOGRAFIA Vanno riempite con apposite sostanze per realizzare separazioni cromatografiche



PIPETTE PRELIEVO E BURETTE Adatte per prelievi misurati di liquidi e soluzioni



PINZE PER BECHER Servono per maneggiare in sicurezza contenitori con liquidi caldi

PIPETTE PASTEUR servono per travasare piccole quantità di liquido



PINZE Quelle in legno sono adatte per scaldare le provette. In metallo servono per maneggiare piccoli campioni

SPRUZZETTE Utili per introdurre acqua o altri liquidi nei contenitori



CRISTALLIZZATORI Di varie forme, sono chiamati così perché la superficie larga permette ai liquidi di evaporare più facilmente. Quelli in vetro borosilicato sono adatti al riscaldamento

CAPSULE E CROGIOLI IN PORCELLANA Utilizzati per scaldare ad alta temperatura, fondere o decomporre le sostanze. Si possono usare su fiamma diretta. Occorre raffreddare lentamente, per evitare la rottura





OCCHIALI DI SICUREZZA. Dispositivo di protezione individuale. Il tipo indicato è quello per le dimostrazioni. Per operazioni più pericolose, si usano tipi più complessi che aderiscono completamente al viso

GUANTI dispositivi di protezione individuale. Possono essere in lattice o in nitrile, quest'ultimi garantiscono una protezione più alta dalle sostanze chimiche

CAMICI Utili per evitare la contaminazione dei vestiti

Tecniche di laboratorio

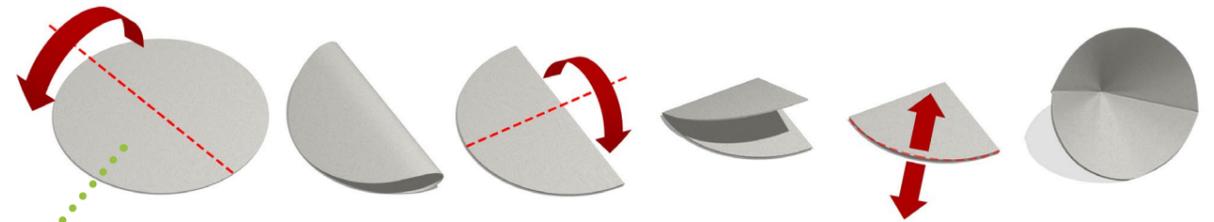
Uso dei matracci

Il matraccio tarato o pallone tarato, serve per la preparazione di soluzioni a concentrazione nota. Dopo aver introdotto un campione di soluto di massa o volume noti è necessario portare a volume la soluzione riempiendo il matraccio con il solvente



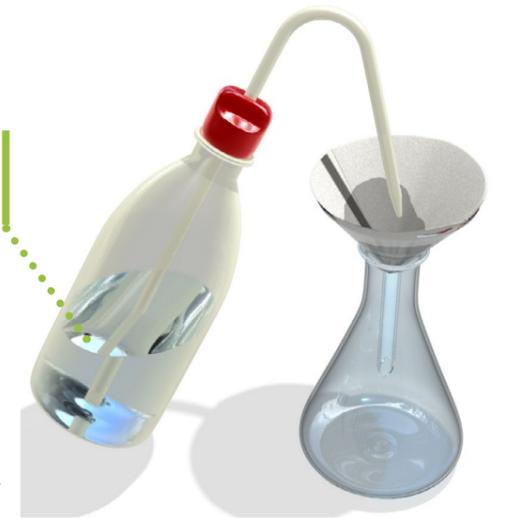
Le ultime aggiunte si fanno con un contagocce, fino a raggiungere la tacca posta sul collo del matraccio. La tacca deve risultare tangente al menisco inferiore

Filtrazione



Prendere un disco di carta da filtro e piegarlo come illustrato nella foto e aprirlo in modo da ottenere un cono

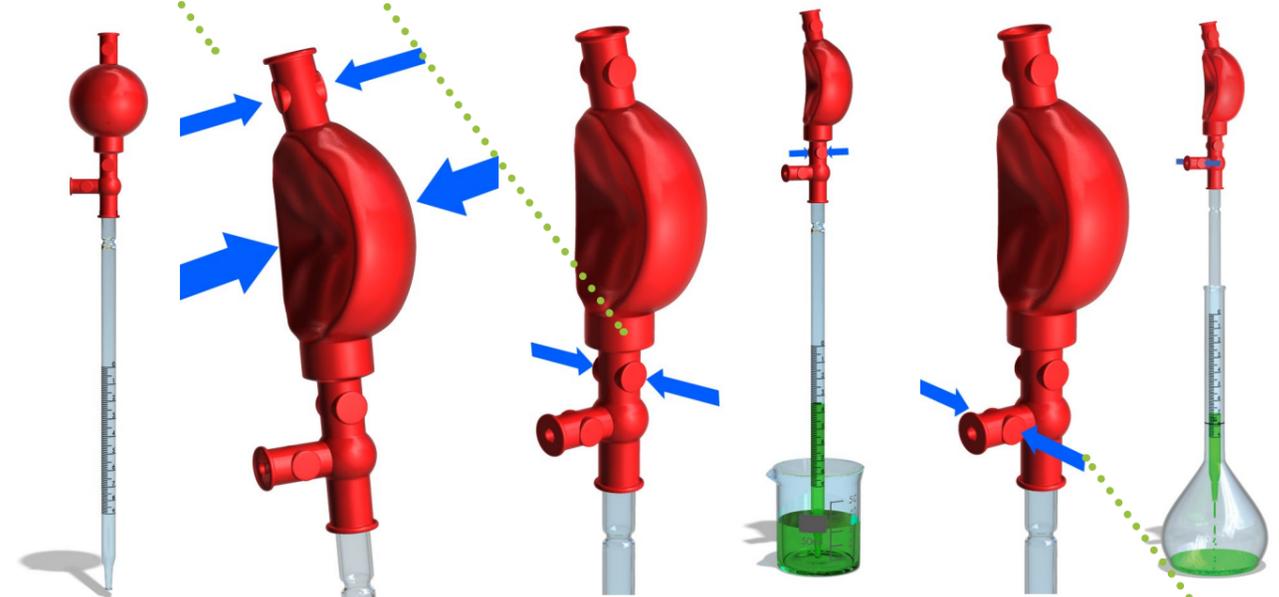
Sistemarlo nell'imbuto e inumidirlo con poca acqua per far aderire la carta all'imbuto



Uso delle pipette

Per un utilizzo sicuro delle pipette è necessario utilizzare la propipetta, chiamata anche palla a tre vie. Prima dell'uso premere con le dita la *valvola superiore* e comprimere la palla per far uscire l'aria. La pipetta è pronta al prelievo

Immergere la punta nel liquido da prelevare e premere con le dita la *valvola di carico* posta tra la palla e la pipetta. Il liquido sarà aspirato nella pipetta. Fermare la salita del liquido in corrispondenza della tacca prescelta

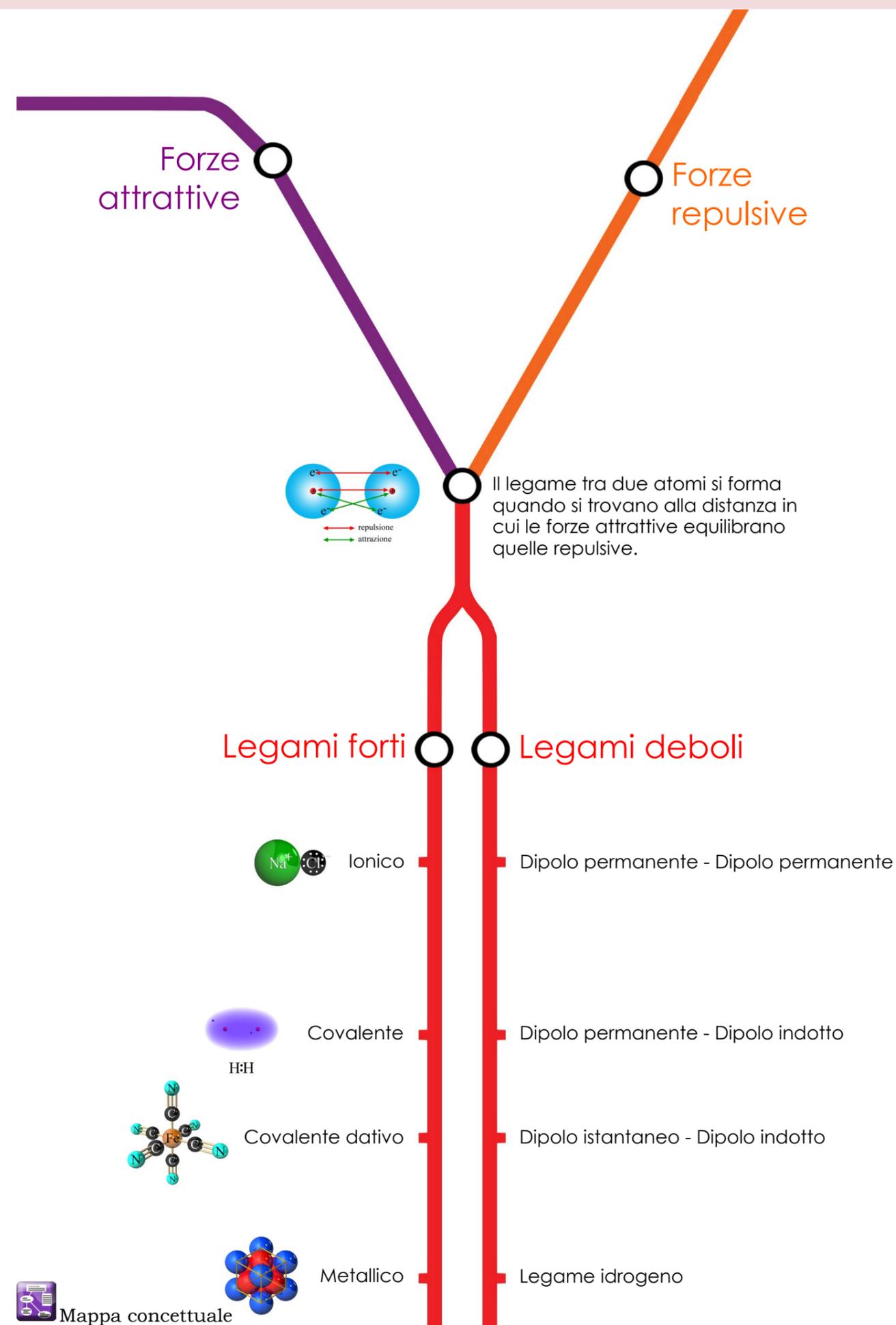


Inserire la pipetta nel contenitore dove si vuole iniettare il liquido prelevato. Premere con le dita la *valvola di scarico* laterale. Il liquido scende nel contenitore. Sospendere l'operazione quando è stato introdotto il volume prescelto

CAPITOLO 3

Il legame chimico

- 3.1 Formazione del legame chimico
 - 3.1 a La regola dell'ottetto
 - 3.1 b Limiti della regola dell'ottetto
- 3.2 Il legame covalente
 - 3.2 a Legami con polarità elettrica
- 3.3 Il legame dativo
- 3.4 Il legame ionico
- 3.5 Il legame metallico
- 3.6 La forma delle molecole
- 3.7 Ibridizzazione degli orbitali
- 3.8 Legami deboli
- 3.9 Molecole in soluzione e solubilità
- 3.10 Elettroliti



CAPITOLO 3

Il legame chimico

3.1 Formazione del legame chimico

Il legame chimico ha origine dalle forze che mantengono uniti due atomi; nelle formule di struttura è indicato con un trattino. Gli atomi contengono sia cariche negative che positive, in funzione delle quali si attraggono quando sono lontani e si respingono quando sono troppo vicini. Esiste, però, una particolare distanza, detta di legame, dove le forze repulsive diventano uguali a quelle attrattive. Si tratta di uno stato di equilibrio in cui l'energia potenziale associata al sistema costituito dai due atomi assume il valore minimo. Ne consegue che durante la formazione di un legame il sistema diventa più stabile e cede energia all'ambiente (energia di legame). I legami sono classificati in forti e deboli in base alla loro energia di legame.

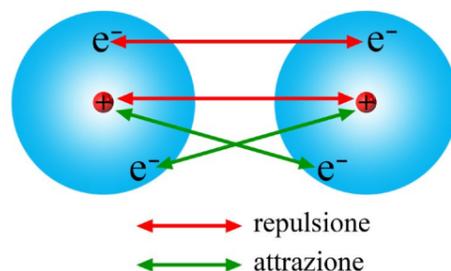
Il legame chimico si forma dall'unione di due atomi uguali o diversi per effetto dell'esistenza di forze prevalentemente di natura elettrica che agiscono tra i due atomi. Queste possono essere di tipo attrattivo e di tipo repulsivo (figura 1).

Esaminando le forze presenti tra due atomi diversi, indicati genericamente come atomo A e atomo B, si può osservare la presenza delle seguenti forze:

- Forze repulsive**
- nube elettronica di A ← (respinge) → nube elettronica di B
 - nucleo positivo di A ← (respinge) → nucleo positivo di B
- Forze attrattive**
- nube elettronica di A → (attrae) ← nucleo positivo di B
 - nube elettronica di B → (attrae) ← nucleo positivo di A

In un atomo, la nube elettronica e il nucleo hanno la stessa carica con segno opposto, per cui potremmo pensare che la somma delle forze attrattive tra A e B sia uguale a quella delle forze repulsive. In realtà non è così; infatti a causa della dispersione della carica negativa in un volume più grande, si ottengono i seguenti effetti: a distanze elevate prevale la risultante delle forze attrattive, mentre a distanze molto corte, prevale l'effetto delle forze repulsive.

Figura 1. Due atomi di idrogeno si attraggono a causa delle forze che agiscono tra il nucleo di un atomo e la nube elettronica dell'altro e si respingono per effetto delle forze presenti tra i due nuclei e tra le due nubi elettroniche.



Animazione 3D

Tale circostanza fa intuire l'esistenza di una posizione di equilibrio: infatti i due atomi si avvicinano fino a quando l'intensità delle forze repulsive risulta uguale a quella delle forze attrattive. L'esistenza di questa "culla di minima energia", coincide con il più basso livello di energia potenziale associato al sistema costituito dai due atomi. Quindi il legame permette di costituire un sistema a più bassa energia (figura 2).

La distanza che separa due atomi, generalmente indicata con il simbolo r , si definisce distanza di legame e si misura in angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) o in picometri ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

Ad esempio, la molecola di idrogeno è formata da due atomi legati alla distanza di $0,751 \text{ \AA}$ (751 pm). È utile precisare che generalmente due atomi legati non vanno considerati come una struttura rigida, in quanto a seconda dell'energia immagazzinata nel sistema, gli atomi possono vibrare facendo variare, istante per istante, la reciproca distanza.

Rompere un legame chimico significa aumentare l'energia potenziale del sistema costituito dai due atomi legati.

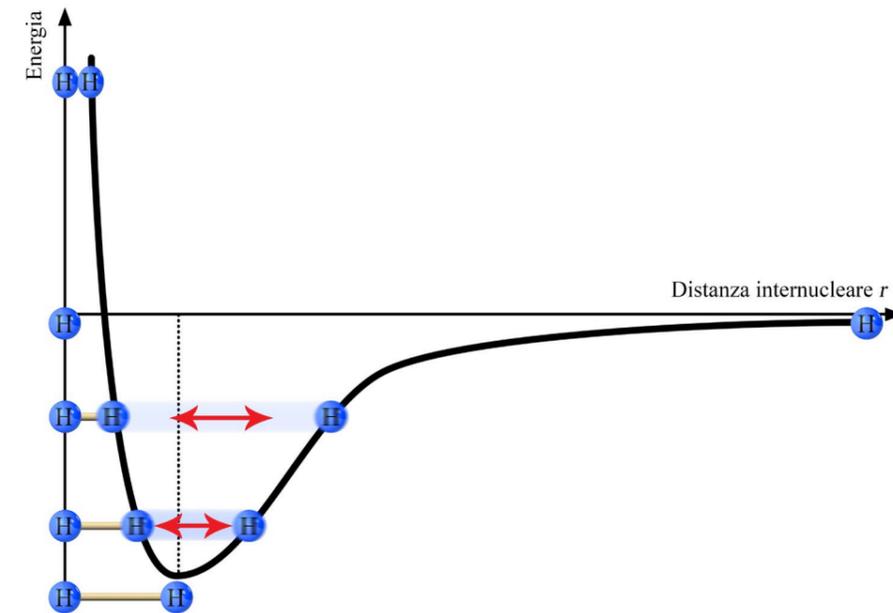


Figura 2. Due atomi di idrogeno si attraggono se la distanza internucleare r è elevata e si respingono se la distanza r è troppo piccola. Esiste però un intervallo di r in cui le forze attrattive bilanciano quelle repulsive e si forma un legame (curva in basso). Il valore medio di r esprime la distanza di legame e assume valori compresi in un piccolo intervallo perché la vibrazione di due atomi tenuti insieme da un legame chimico non è simmetrica come quella di un oscillatore armonico semplice e la distanza di legame cambia, se pur di poco, a secondo dello stato energetico vibrazionale.

Si definisce energia di legame, il lavoro necessario per allontanare due atomi legati fino ad una distanza tale da far diventare trascurabili le forze attrattive. Viceversa, la stessa energia sarà ceduta all'ambiente, durante la formazione del legame.

I legami chimici possono essere di tipo forte e di tipo debole. Tale divisione tiene conto dell'energia di legame e, in molti casi, i primi si formano tra atomi di una stessa molecola mentre i secondi tengono vicine le molecole (tabella 1).

Tabella 1. Principali tipi di legame chimico.

Legami forti
ionico
covalente
covalente dativo
legame metallico

Legami deboli
legame idrogeno
interazione dipolo permanente-dipolo permanente
interazione dipolo permanente-dipolo indotto
interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto

3.1 a La regola dell'ottetto

Due atomi formano un legame per raggiungere una configurazione elettronica più stabile. Questa condizione si realizza attraverso lo scambio o la condivisione degli elettroni presenti nel guscio più esterno dei due atomi. I gas nobili non si legano con altri atomi perché presentano otto elettroni (ottetto) sull'ultimo livello elettronico che corrisponde ad uno dei possibili stati di massima stabilità. Questa condizione è caratteristica degli elementi del secondo periodo. Per gli altri elementi sono possibili anche altri stati di alta stabilità diversi dall'ottetto. In generale, un atomo raggiunge una configurazione elettronica che conferisce maggiore stabilità al sistema attraverso la formazione dei legami chimici. Un singolo legame coinvolge una coppia di elettroni e il numero di elettroni che un atomo impegna nei legami è definito **valenza**.

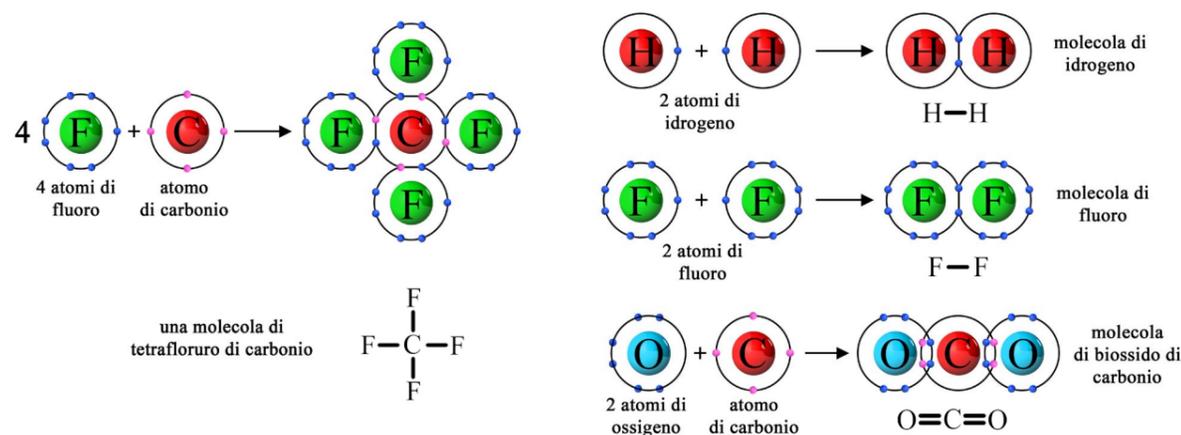
Ancora prima che fosse chiarita la struttura atomica, nel 1916 il chimico G.N. Lewis (1875-1946) aveva intuito che i legami chimici si formano a carico degli elettroni dello strato più esterno dell'atomo. La teoria di Lewis o delle coppie di elettroni prevedeva che un legame è formato da una coppia di elettroni con spin opposto (coppia di legame).

In particolare Lewis, osservando che i gas nobili non si legavano con nessun altro atomo*, concluse che quando un atomo possiede otto elettroni nello strato più esterno, non forma legami chimici perché raggiunge uno stato di massima stabilità (regola dell'ottetto) (tabella 2).

In base a questa teoria ogni atomo cede, acquista o condivide elettroni per raggiungere l'ottetto elettronico.

Per ottenere questa condizione si segue il percorso che coinvolge meno elettroni possibili. Questa è una considerazione di carattere energetico: si osserva infatti che, nella formazione di un composto, l'atomo di sodio preferisce perdere l'unico elettrone del livello 3s, per ottenere una configurazione $2s^2 2p^6$ corrispondente all'ottetto. Al contrario, per acquistare i 7 elettroni, necessari per acquisire l'ottetto sul livello 3 ($3s^2 3p^6$), occorrerebbe fornire, all'eventuale atomo donatore, una quantità di energia molto più grande di quella che serve per strappare all'atomo di sodio un solo elettrone. Lewis, mise a punto anche una rappresentazione molto semplice per indicare la formazione dei legami. Si tratta delle formule di Lewis, in cui gli elettroni spaiati si indicano con puntini e le coppie con dei trattini. I puntini e i trattini sono posti intorno al simbolo dell'elemento (figura 3).

Figura 3. Rappresentazioni di atomi e molecole con le formule del Lewis. Gli elettroni spaiati si indicano con puntini e le coppie con dei trattini.



Gli elettroni che un atomo cede o acquista per formare i legami, esprimono la valenza e per questo motivo l'ultimo livello è chiamato livello di valenza.

3.1 b Limiti della regola dell'ottetto

In realtà la regola dell'ottetto viene rispettata soprattutto dagli elementi del secondo periodo, mentre per tutti gli altri sono numerose le eccezioni.

Infatti, escludendo il primo periodo perché l'idrogeno e l'elio possono disporre nella loro struttura elettronica non più di due elettroni, sono numerosi gli esempi di molecole in cui un atomo si lega in difetto o in eccesso di ottetto.

L'eccesso di elettroni presenti nel livello di valenza è generalmente dovuto alla partecipazione di orbitali con i quali si possono disporre fino a 8 coppie di elettroni intorno ad un atomo, mentre il difetto si osserva con alcuni elementi dei gruppi 2 e 13 (come nel caso di BeCl_2 e di AlCl_3) o durante la formazione di specie ioniche. In generale, un atomo forma i legami chimici, perdendo o acquistando elettroni, per ottenere una struttura elettronica più stabile.

La regola dell'ottetto conserva comunque la sua validità didattica per interpretare la formazione dei composti contenenti gli elementi del secondo periodo, mentre per gli altri occorre osservare la situazione caso per caso (figura 4).

gas nobile	configurazione ultimo livello elettronico
elio	$1s^2$
neon	$2s^2 2p^6$
argon	$3s^2 3p^6$
krypton	$4s^2 4p^6$

Tabella 2. Configurazioni elettroniche dei gas nobili.

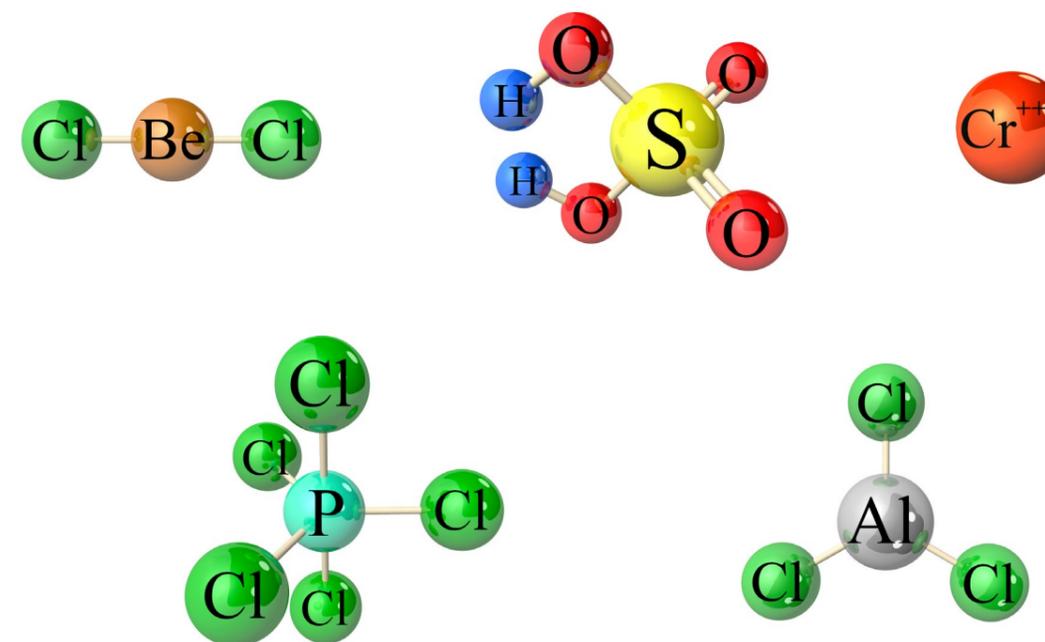


Figura 4. Esempi di casi in difetto di ottetto sono rappresentati dai composti BeCl_2 , AlCl_3 e dallo ione Cr^{3+} . Se si osservano gli elettroni del livello di valenza, l'atomo Be ha 4 elettroni, l'atomo Al ha 6 elettroni e lo ione Cr^{3+} presenta solo 3 elettroni (passa da $3d^6 4s^1$ a $3d^3$).

Esempi di casi in eccesso di ottetto sono rappresentati dai composti PCl_5 in cui l'atomo P presenta 10 elettroni nel guscio di valenza e dal composto H_2SO_4 in cui l'atomo S (assume configurazione $3s^1 3p^3 3d^2$) forma 6 legami con l'intervento di 12 elettroni.

* a quell'epoca i composti del krypton e dello xenon non erano ancora stati preparati.

3.2 Il legame covalente

Il **legame covalente** si forma per sovrapposizione di due orbitali appartenenti a due distinti atomi, contenenti ognuno un elettrone spaiato. In questo modo si viene a costituire una coppia elettronica comune a entrambi gli atomi. Il legame covalente può essere di tipo σ (sigma) o di tipo π (pi greco). Tra due atomi si possono formare al massimo un legame σ e due legami π . Gli atomi che partecipano alla formazione di un composto possono ridistribuire gli elettroni sul livello di valenza per aumentare il numero di legami.

Un grosso passo in avanti viene fatto nel 1930, quando il chimico Linus Pauling (1901-1994) perfezionò la teoria del legame di valenza (VB), già enunciata in precedenza da Walter Heitler e Fritz London. Pauling concluse che il legame chimico è formato da due elettroni e che gli atomi coinvolti devono possedere ognuno un orbitale con un solo elettrone (elettrone spaiato). Durante la formazione del legame, le distanze si accorciano notevolmente e gli orbitali atomici si sovrappongono. Quindi, i due elettroni spaiati diventano una proprietà comune e possono distribuirsi su entrambi gli atomi. Per rispettare il principio di esclusione di Pauli, i due elettroni che formano il legame devono avere spin opposto. Nel modello proposto da Pauling, il legame covalente si forma per sovrapposizione degli orbitali atomici. È necessario che gli atomi possiedano elettroni spaiati per formare un numero di legami uguale al numero di elettroni spaiati presenti (figura 5).

Ad esempio, si considerino due atomi di idrogeno che avvicinandosi danno origine ad un primo legame (figura 6).

Ognuno mette in comune un elettrone per formare la coppia di elettroni del legame. I due orbitali p che partecipano si sovrappongono nello spazio compreso tra i due atomi. Questo tipo di legame è chiamato covalente di tipo σ (sigma) ed è caratterizzato dalla distribuzione della nube elettronica di legame sulla congiungente dei nuclei degli atomi legati.

Un ulteriore legame può formarsi solo per sovrapposizione di altri due orbitali p , ma visto che i loro assi di simmetria sono ortogonali alla congiungente i due nuclei, gli orbitali non possono sovrapporsi completamente e formeranno una nube elettronica di legame meno densa, distribuita in due porzioni di spazio, una localizzata sotto la congiungente e l'altra sopra.

Questo tipo di legame covalente è chiamato π (pi greco) e risulta più debole del legame σ .

Considerato che tra i due atomi si può formare un solo legame σ e che al massimo si possono formare due legami π , possiamo affermare che, in generale, tra due atomi si possono formare al massimo tre legami covalenti.

I chimici usano le dizioni “doppio legame” e “triplo legame”. Le distanze di legame diminuiscono passando da un legame singolo ad un legame triplo (tabella 3).

legame azoto-azoto			lunghezza legame	energia di legame
singolo	σ	N-N	145 pm	170 kJ mol ⁻¹
doppio	$\sigma+\pi$	N=N	125 pm	473 kJ mol ⁻¹
triplo	$\sigma+2\pi$	N≡N	110 pm	941 kJ mol ⁻¹

Tabella 3. Vengono riportate le caratteristiche di alcuni legami singoli, doppi e tripli.

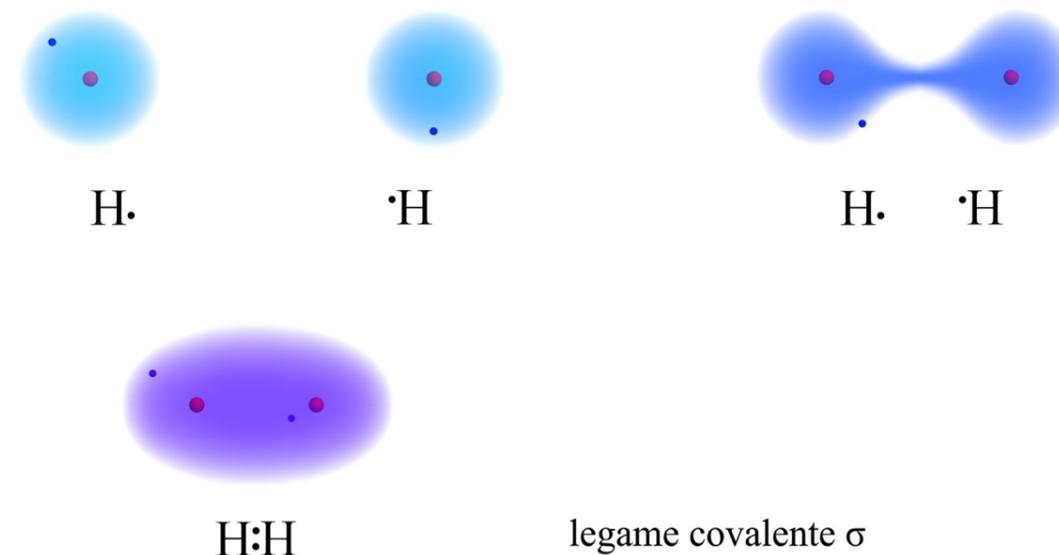


Figura 5. Legame covalente di tipo σ (sigma). Due atomi di idrogeno si avvicinano fino a sovrapporre i propri orbitali s in modo da condividere gli elettroni spaiati e formare una coppia di legame.

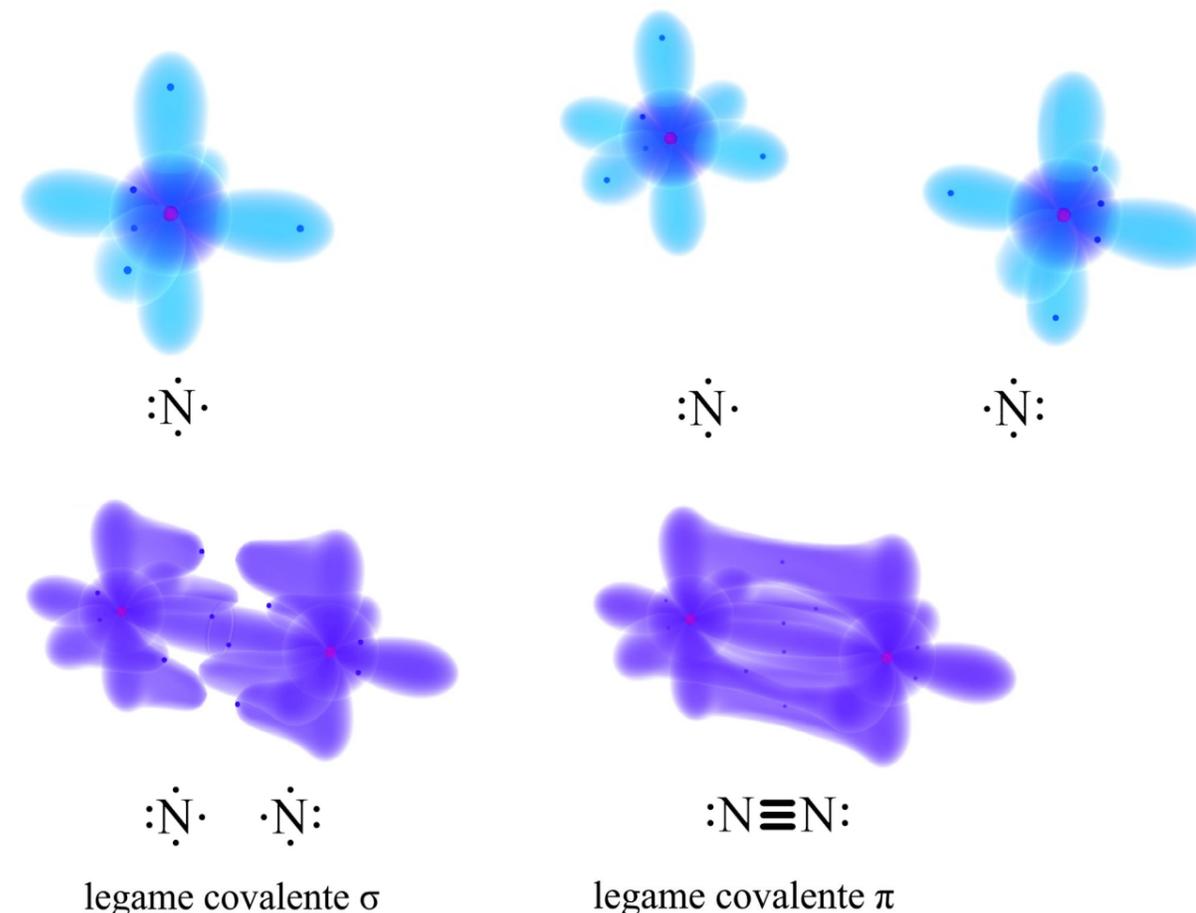


Figura 6. Legame covalente di tipo π (pi greco). Due atomi di azoto si avvicinano fino a sovrapporre due orbitali p in modo da formare un primo legame σ . Gli altri quattro orbitali p , due per ogni atomo di azoto e contenenti un elettrone spaiato ciascuno, si sovrappongono parzialmente per costituire due legami π .

Molte strutture molecolari evidenziano una valenza superiore al numero di elettroni spaiati previsti dalla configurazione elettronica degli atomi presenti. Tale situazione si può spiegare considerando che gli elettroni possono facilmente saltare sugli orbitali vicini sulla scala dell'energia.

In particolare, quando gli orbitali appartengono allo stesso livello, il salto di un elettrone richiede una minima spesa di energia. In questo modo possiamo giustificare, ad esempio, la distribuzione degli elettroni dell'atomo di carbonio che passa dalla configurazione $2s^2 2p^2$ bivalente, alla configurazione $2s^1 2p^3$ tetravalente. Quando ad un legame partecipa un atomo che presenta un orbitale del livello di valenza vuoto, questo tende a ridistribuire gli elettroni in modo da avere più elettroni spaiati (figura 7).

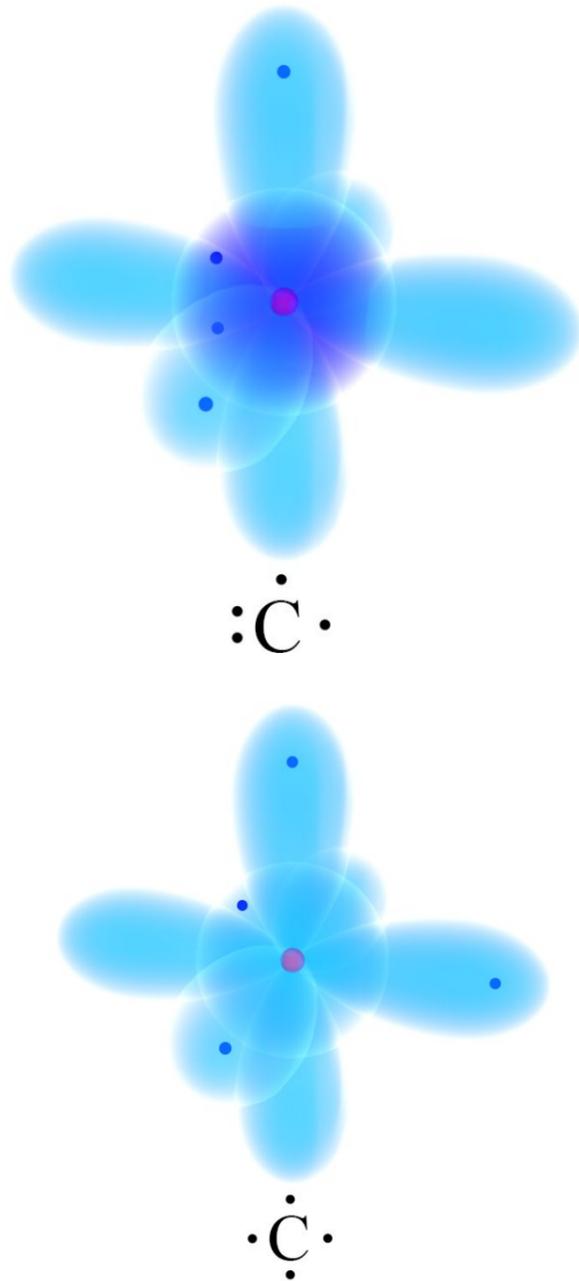


Figura 7 L'atomo di carbonio può facilmente passare dalla configurazione $2s^2 2p^2$ bivalente, alla configurazione $2s^1 2p^3$ tetravalente, in modo da poter formare quattro legami covalenti.

3.2 a Legami con polarità elettrica

Il legame covalente può essere di tipo apolare o polare, in funzione della differenza di elettronegatività dei due atomi legati. La differenza di elettronegatività tende a far spostare la coppia di elettroni di legame verso l'atomo più elettronegativo, modificando la forma della nube elettronica associata al legame. In questo caso l'atomo più elettronegativo assume una piccola carica negativa mentre l'altro presenta una piccola carica positiva.

La polarizzazione di un legame si può interpretare affermando che la probabilità di trovare gli elettroni è più alta nello spazio intorno all'atomo più elettronegativo.

Il legame è omopolare quando gli atomi sono uguali (differenza di elettronegatività nulla) e viene considerato tale anche quando la differenza di elettronegatività ha valori inferiori a 0,5; al contrario, per valori superiori, si forma il legame covalente polare e gli atomi legati assumono un comportamento elettrico caratterizzato dalla presenza di cariche permanenti, indicate con i simboli δ^+ e δ^- . Queste cariche sono anche dette parziali perché più piccole della carica di un elettrone (figure 8, 9 e tabella 4).

Come si vedrà più avanti per valori di differenza di elettronegatività superiori a 1,9 difficilmente si formano legami di tipo covalente.

covalenti puri		covalenti polari
H ₂	H-H	H ₂ S
H ₂ O ₂	HO-OH	H ₂ O
N ₂	N≡N	NH ₃

Tabella 4. Esempi di legami covalenti omopolari (puri) e polari.

Figura 8. Un legame covalente può essere polarizzato. In questo caso l'atomo A è più elettronegativo e assume una parziale carica negativa (δ^-), mentre l'atomo B assume una parziale carica positiva (δ^+).

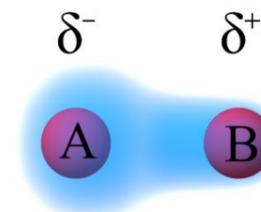
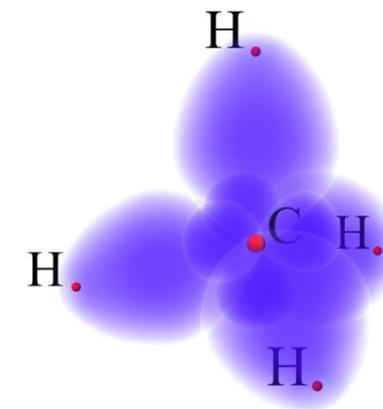


Figura 9. L'atomo di carbonio del metano è più elettronegativo dell'idrogeno quindi assume una parziale carica negativa ($4\delta^-$), mentre ognuno dei quattro atomi di idrogeno assume una parziale carica positiva (δ^+). In questo caso, a causa della piccola differenza di elettronegatività, la polarizzazione dei legami è comunque di piccola entità.



3.3 Il legame dativo

Il **legame dativo** si forma tra un atomo che possiede un orbitale con una coppia di elettroni e un atomo con un orbitale completamente vuoto. In questo tipo di legame gli elettroni provengono da un solo atomo.

In alcuni casi possono formarsi dei legami covalenti di tipo dativo o di coordinazione.

Per la formazione di un legame dativo, è necessario che, sui livelli di valenza, uno degli atomi abbia un orbitale pieno (donatore) e l'altro abbia un orbitale vuoto (accettore). In questo tipo di legame, la coppia di elettroni proviene tutta dall'atomo donatore.

Il legame dativo è indicato con una freccia che va dall'atomo donatore a quello accettore.

Gli atomi accettori possono avere degli orbitali vuoti perché mancano gli elettroni per riempirli come nel caso dello ione H^+ o di molecole particolari come, ad esempio, con gli alogenuri di boro (figura 10):

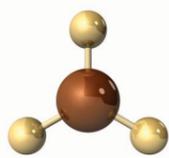
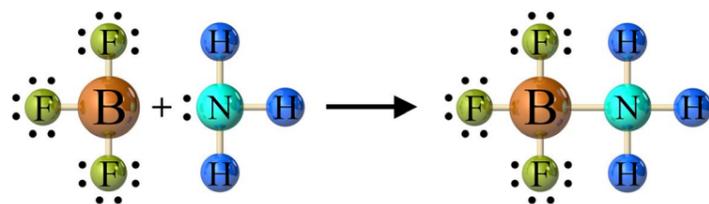


Figura 10. Il trifluoruro di boro presenta tre legami σ e può accettare un doppietto di elettroni perché dispone di un orbitale vuoto. Nell'esempio rappresentato in figura accetta un doppietto proveniente da una molecola di ammoniaca.



I legami dativi si stabiliscono anche nella formazione di complessi dei metalli di transizione (figura 11).

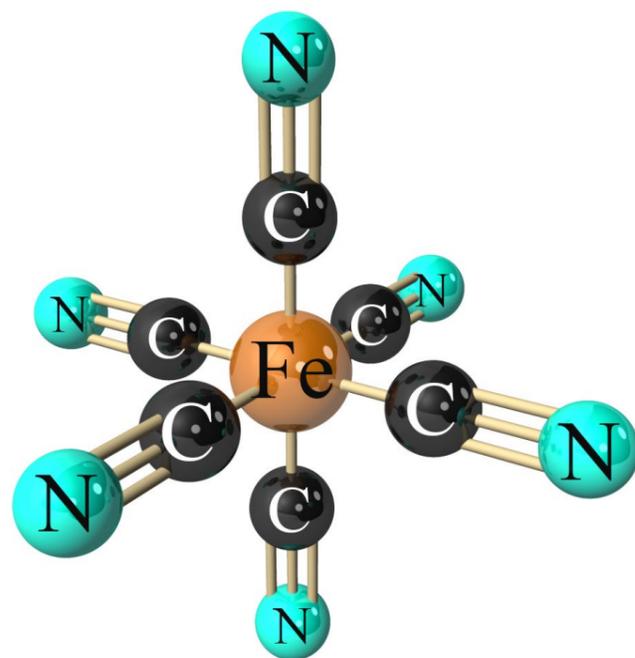


Figura 11. Lo ione ferro(II) Fe^{++} può formare sei legami dativi con altrettante ioni cianuro CN^- per formare lo ione complesso esacianoferrato(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$. In questo caso lo ione Fe^{++} ($3s^2 3p^6 3d^6$) sposta gli elettroni in modo da completare 3 orbitali $3d$ e mantenere vuoti due orbitali $3d$, un orbitale $4s$ e tre orbitali $4p$ che complessivamente possono accettare le sei coppie di elettroni donate dagli ioni cianuro.

3.4 Il legame ionico

Nel **legame ionico** gli elettroni si trasferiscono da un atomo ad un altro per formare degli ioni. Il legame ionico si forma quando la differenza di elettronegatività tra gli atomi è elevata. In questo caso si formano due ioni di segno opposto che vengono legati dalle forze elettriche attrattive. Gli ioni non formano molecole ma si uniscono per costituire dei cristalli ionici caratterizzati da una struttura tridimensionale ordinata in cui ogni ione positivo è circondato da ioni negativi e viceversa.

Nei casi in cui la differenza di elettronegatività è elevata*, l'elettrone dell'atomo meno elettronegativo viene strappato e passa su un orbitale dell'atomo più elettronegativo.

Il meccanismo può trasferire anche più di un elettrone formando in tal modo ioni positivi e negativi, mono, bi e tri valenti. La formazione dello ione porta ad una configurazione elettronica più stabile. Gli ioni di segno opposto esercitano delle forze attrattive molto forti e s'impacchettano per formare un edificio cristallino. Un legame di questo tipo viene definito ionico (figura 12).

È utile osservare che il passaggio di un elettrone da un atomo ad un altro è un processo che assorbe sempre energia, ma il fenomeno è compensato dall'energia liberata durante la formazione dell'edificio cristallino (energia reticolare).

Il legame ionico è molto diffuso ed è un legame più forte di quello covalente. Un solido ionico è costituito da un aggregato di ioni, per cui in questi casi non è possibile parlare di molecola.

Ad esempio, considerando il composto ionico cloruro di sodio, non esiste la molecola biatomica $NaCl$, ma il cristallo $Na_x Cl_x$. Comunque, ai fini della rappresentazione e dei calcoli stechiometrici, il cloruro di sodio si indica con la formula $NaCl$ (tabella 5).

Composto ionico	Ioni negativi (anioni)	Ioni positivi (cationi)
KBr	Br^-	K^+
$CaCl_2$	Cl^-	Ca^{++}
$Cr(NO_3)_3$	NO_3^-	Cr^{+++}

Tabella 5. Esempi di composti ionici e rispettivi ioni.

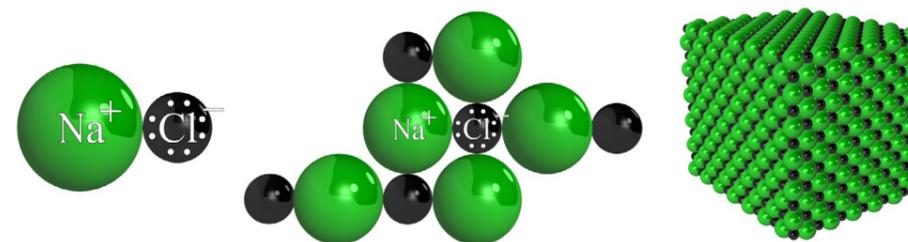


Figura 12. Un elettrone salta da un atomo di sodio ad un atomo di cloro per formare uno ione Na^+ e uno ione Cl^- . Gli ioni di segno opposto si uniscono a formare un edificio cristallino in cui ogni ione positivo è circondato dal massimo numero possibile di ioni negativi e viceversa. L'impaccamento particolarmente compatto delle particelle conferisce grande stabilità ai composti di natura ionica.

 Animazione 3D

* 1,9 può costituire un valore di riferimento per la formazione del legame ionico. Ma esistono diverse eccezioni come nel caso dell'acido fluoridrico (HF) dove si forma un legame covalente anche se la differenza di elettronegatività vale 1,9.

3.5 Il legame metallico

Gli atomi dei metalli sono uniti con un legame speciale, denominato *legame metallico*. Si forma per sovrapposizione di tutti gli orbitali contenenti elettroni spaiati e il risultato finale porta alla formazione di un'unica nube elettronica estesa a tutta la struttura cristallina. Questo legame giustifica proprietà caratteristiche quali la conducibilità elettrica e la duttilità.

I metalli puri formano solidi cristallini molto particolari. Il legame che unisce gli atomi dei metalli non può essere di tipo ionico, in quanto la differenza di elettronegatività è nulla. Inoltre, le proprietà caratteristiche dei metalli, come conducibilità, malleabilità, duttilità, etc., non sono compatibili con la presenza di legami di tipo covalente (figura 13 e 14).

Per i metalli è stato ipotizzato un legame speciale, denominato *legame metallico* che si forma per sovrapposizione di tutti gli orbitali contenenti elettroni spaiati. Il risultato finale porta alla formazione di un'unica nube elettronica estesa a tutta la struttura cristallina.

Un'immagine esemplificativa rappresenta un solido metallico come un insieme ordinato di ioni positivi immersi in un mare di elettroni. Questa struttura spiega la malleabilità e la duttilità, in quanto gli strati cristallini possono scorrere grazie all'effetto "lubrificante" della nube elettronica che estesa a tutto il solido, spiega anche la mobilità degli elettroni. Infatti, questi possono muoversi facilmente su tutto il cristallo, perché non sono vincolati ad un atomo in particolare e passano velocemente da un atomo all'altro.



Figura 13. Fili di rame. I metalli possono essere facilmente ridotti in fili (materiale duttile) o in lamine (materiale malleabile).

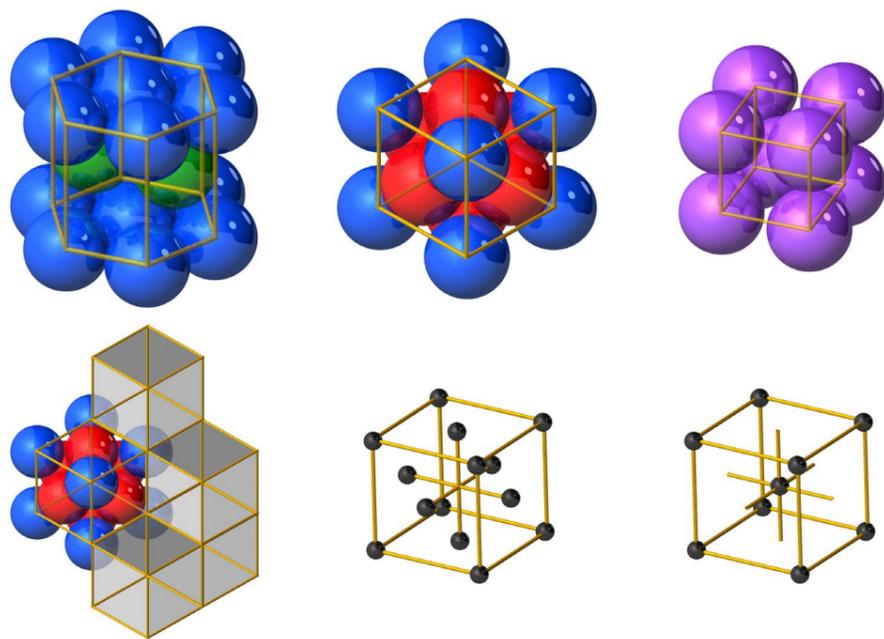


Figura 14. Gli atomi dei metalli sono uniti dal legame metallico. I metalli costituiscono edifici cristallini molto compatti perché gli atomi hanno le stesse dimensioni e possono avvicinarsi in modo da lasciare poco spazio vuoto. La sovrapposizione di tutti gli orbitali contenenti elettroni spaiati porta alla formazione di un'unica nube elettronica estesa a tutta la struttura cristallina.

3.6 La forma delle molecole

Il metodo VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) tiene conto delle forze repulsive esistenti tra le nubi elettroniche degli orbitali del guscio di valenza. Per questo motivo più atomi legati ad uno stesso atomo centrale tendono a disporsi il più lontano possibile tra di loro. La repulsione tra le nubi elettroniche di due coppie solitarie è più grande di quella esistente tra la nube di una coppia solitaria e la nube di una coppia di legame. Più debole di tutte è l'interazione esistente tra le nubi elettroniche di due coppie di legame.

Come già spiegato, non è possibile individuare con esattezza la posizione degli elettroni di legame, ma la teoria degli orbitali atomici ci permette di determinare uno spazio specifico, dove gli elettroni possono trovarsi con una certa probabilità. Ai fini pratici, è conveniente considerare la coppia di elettroni di legame come dispersa in una nube con la forma degli orbitali che si sono sovrapposti per la formazione del legame.

Negli anni cinquanta è stato messo a punto il metodo VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza) che permette di determinare la forma delle molecole. L'idea di base è semplice! Le nubi elettroniche costituiscono delle porzioni di spazio che si respingono. Le repulsioni sono causate da due effetti. Il primo è di natura elettrica, infatti le nubi contengono carica elettrica negativa quindi, essendo dello stesso segno, tendono a respingersi (forze elettriche). Il secondo effetto è prodotto dal principio di esclusione in quanto due elettroni con spin parallelo non possono occupare lo stesso orbitale, per cui gli orbitali pieni non possono avvicinarsi oltre certi limiti (forze di Pauli). Il risultato finale porta all'organizzazione di una struttura geometrica in cui le nubi elettroniche associate ai legami e quelle contenenti coppie solitarie, non impegnate nei legami (lone pair), si dispongono alla massima distanza possibile.

Le nubi elettroniche dei lone pair generano delle forze repulsive più forti rispetto a quelle contenenti le coppie di legame. In definitiva, per stabilire la disposizione finale degli atomi in una molecola, occorre considerare le nubi elettroniche dei legami e quelle delle coppie solitarie. Per attribuire una geometria ad una molecola si contano quanti legami sigma e quante coppie solitarie esistono intorno all'atomo centrale. Se la somma vale due la disposizione è lineare con angoli di 180° , se la somma vale tre la disposizione è trigonale con angoli di 120° e quando la somma dà quattro la disposizione è tetraedrica con angoli di $109,5^\circ$ (figura 15).

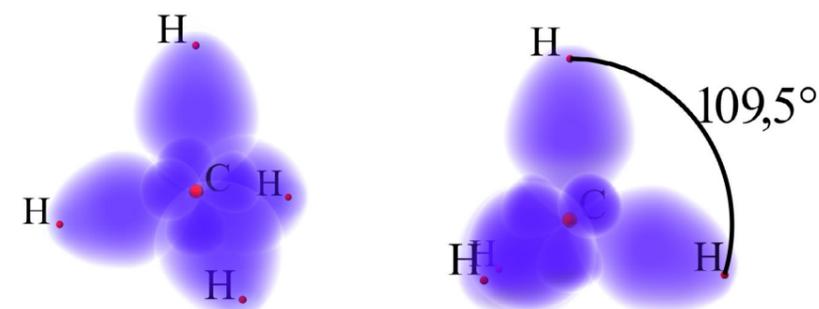


Figura 15. Nella molecola di metano le nubi elettroniche dei legami sono tutte uguali. Per cui gli angoli sono uguali e hanno un valore di $109,5^\circ$.

Gli angoli possono subire piccole modifiche per gli effetti repulsivi delle coppie solitarie o per interazioni, attrattive o repulsive, tra gli atomi o i gruppi atomici, legati all'atomo centrale (figure 16, 17 e 18). I legami π influenzano anch'essi gli angoli di legame perché si sovrappongono ad uno dei legami σ già esistente e ciò produce un accorciamento della distanza di legame. Gli effetti repulsivi di un legame doppio sono leggermente maggiori di quelli di un legame semplice.

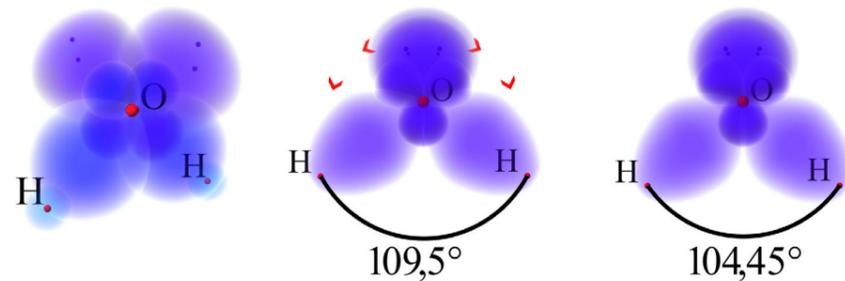


Figura 16. Nella molecola dell'acqua le nubi elettroniche contenenti i lone pairs respingono le nubi contenenti i doppietti dei legami O-H. Per cui gli angoli di legame O-H risultano di $104,45^\circ$.

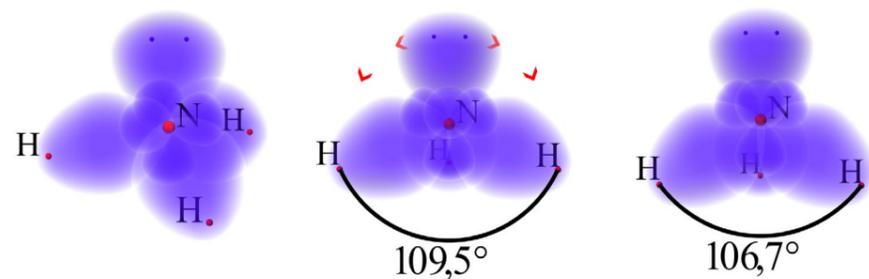


Figura 17. Nella molecola dell'ammoniaca la nube elettronica contenente il lone pair respinge le nubi contenenti i doppietti dei legami N-H. In questo caso gli angoli di legame N-H risultano di $106,7^\circ$.

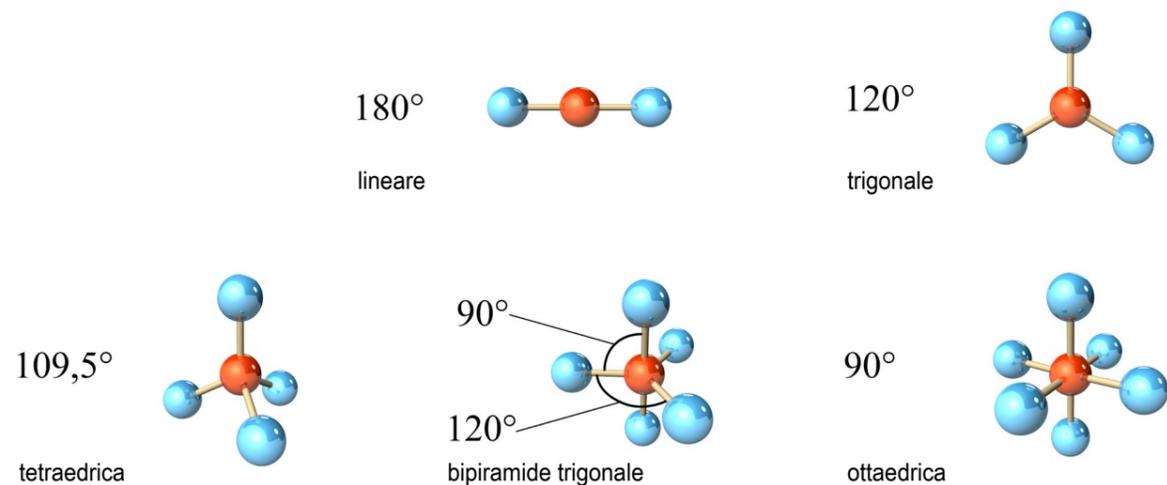


Figura 18. Possibili geometrie delle molecole in base alla teoria VSEPR. Ognuno dei trattini rappresenta un legame σ o altrimenti può anche essere sostituito da un lone pair, mantenendo la stessa geometria.

3.7 Ibridizzazione degli orbitali

Per spiegare le geometrie di molte molecole è stato necessario introdurre il concetto di orbitali ibridi. I più semplici si formano per effetto di una combinazione tra gli orbitali s e p .

Il metodo VSEPR, permette di determinare in modo semplice e intuitivo la geometria molecolare, ma spesso le geometrie finali non sono in accordo con la disposizione geometrica degli orbitali atomici. Ad esempio, nel carbonio ci sono 4 elettroni di valenza e nei composti in cui un atomo di carbonio forma quattro legami σ è stata verificata l'esistenza della struttura tetraedica con angoli molto vicini a $109,5^\circ$, come previsto dal metodo VSEPR. Gli orbitali p , che hanno forma bilobata e sono disposti tra di loro con un angolo di 90° , non possono giustificare gli angoli di legame osservati. Per interpretare questa discordanza si fa ricorso all'ibridizzazione degli orbitali. Con questo metodo vengono ricombinate le funzioni d'onda degli orbitali s e p , per ottenere degli orbitali misti, cioè ibridi. Le combinazioni (figure 19, 20 e 21) possono essere tre, nel senso che un orbitale s può essere combinato con un solo orbitale p o con due orbitali p o con tre orbitali p . I risultati ottenuti sono in accordo con i risultati sperimentali e possono essere riassunti nella seguente tabella (tabella 6):

Orbitali atomici	Orbitali ibridi	Orbitali ultimo livello	Struttura e angoli	Tipo ibridizzazione
$1s + 1p$	$2sp$	$2sp + 2p$	Lineare angoli di 180°	Ibridizzazione digonale
$1s + 2p$	$3sp^2$	$3sp^2 + 1p$	Trigonale angoli di 120°	Ibridizzazione trigonale
$1s + 3p$	$4sp^3$	$4sp^3$	Tetraedrica angoli di $109,5^\circ$	Ibridizzazione tetraedrica

Tabella 6. Caratteristiche delle ibridizzazioni tra orbitali s e p .

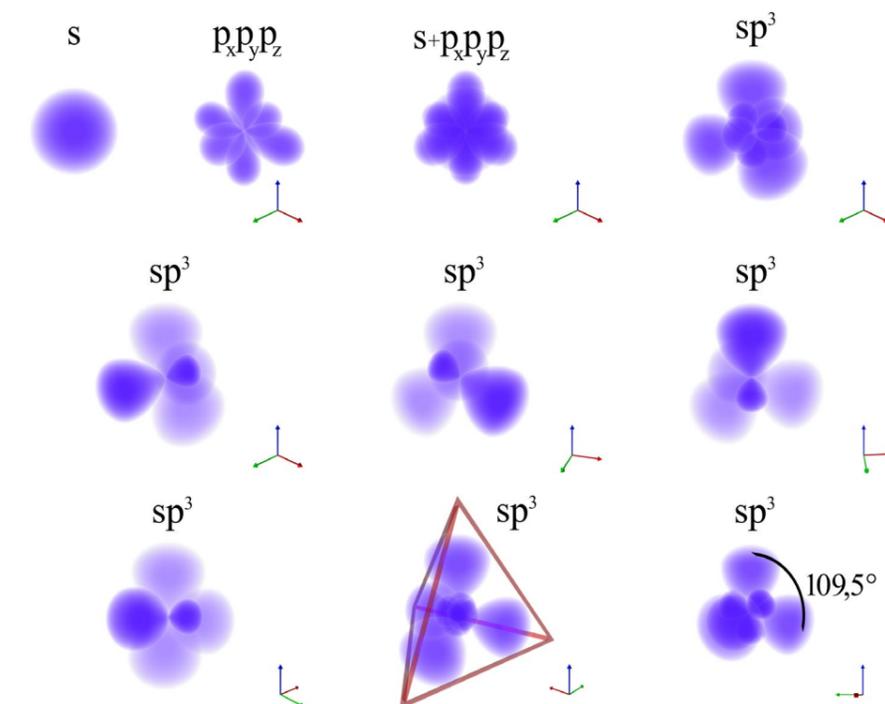


Figura 19. Ibridizzazione sp^3 . Si ottengono 4 orbitali ibridi disposti secondo i vertici di un tetraedro regolare.

Gli orbitali ibridi servono esclusivamente a formare i legami σ oppure a contenere coppie solitarie di elettroni. Gli orbitali p non ibridi vengono utilizzati per formare legami π . Anche gli orbitali d possono partecipare alla formazione di orbitali ibridi generando geometrie molecolari piú complesse. Un esempio è il composto PCl_3 riportato a pag. 71 in cui l'atomo di fosforo presenta 5 orbitali ibridi sp^3d disposti secondo i vertici di una bipiramide trigonale.

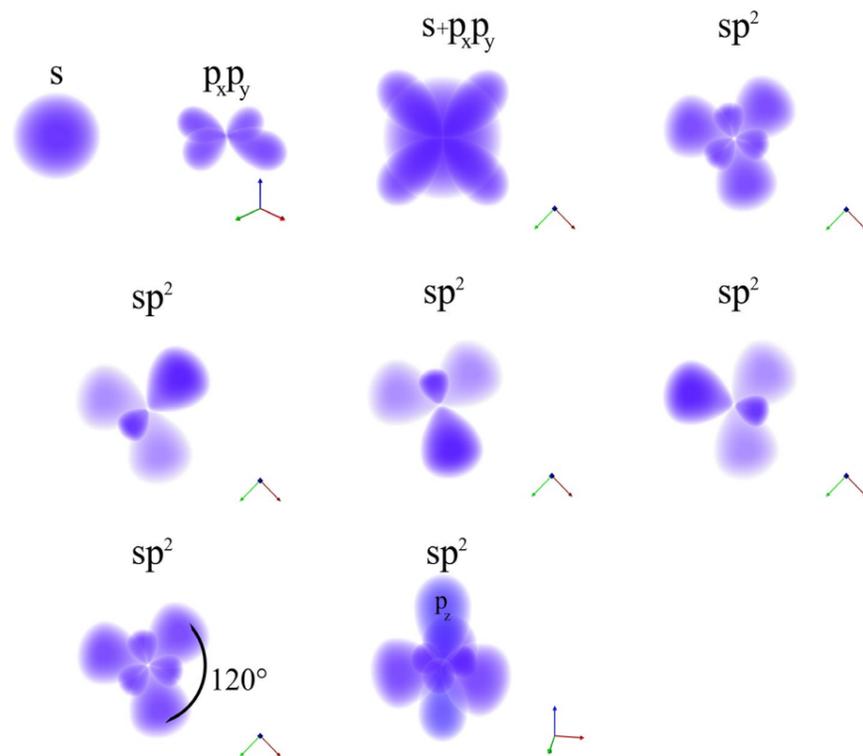


Figura 20. Ibridizzazione sp^2 . Si ottengono 3 orbitali ibridi disposti secondo i vertici di un triangolo equilatero e un orbitale p non ibrido.

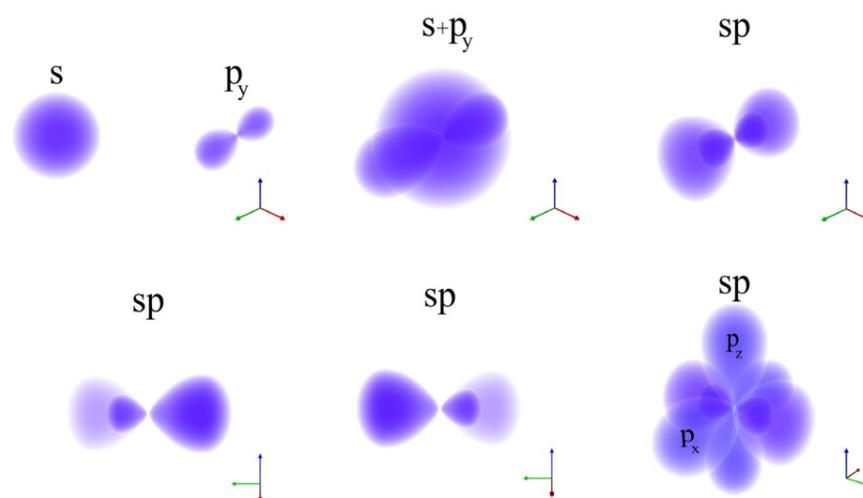


Figura 21. Ibridizzazione sp . Si ottengono 2 orbitali ibridi disposti a 180° l'uno dall'altro e 2 orbitali p non ibridi.

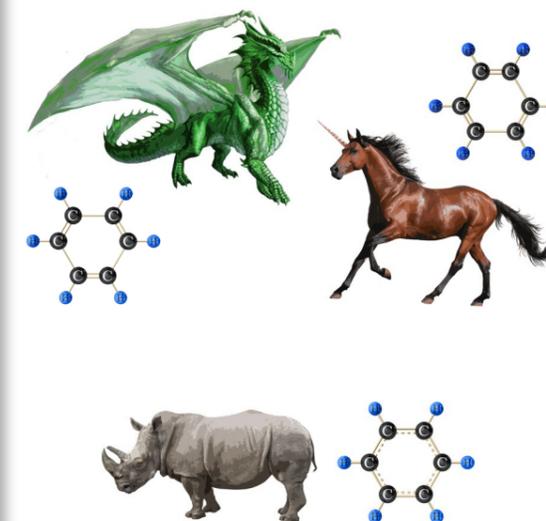
Risonanza

Si tratta di un fenomeno spesso presente in quelle molecole dove gli atomi formano legami multipli. Quando un atomo deve formare un doppio legame e questo può essere formato con due o più atomi diversi, possiamo incontrare delle difficoltà nell'attribuire l'esatta posizione.

Se le strutture molecolari risultanti sono tutte possibili, allora diremo che la situazione reale può essere descritta come intermedia tra le due o più strutture. Le diverse strutture sono chiamate forme limite o canoniche e il loro insieme descrive l'**ibrido di risonanza**.

Le forme canoniche non sono strutture molecolari reali e servono solo per descrivere l'ibrido. L'ibrido di risonanza possiede un'energia minore delle forme canoniche e per questo costituisce una specie chimica particolarmente stabile.

Il seguente esempio ci permette di comprendere il fenomeno:



Per descrivere un rinoceronte si potrebbe dire che è un via di mezzo tra un drago e un unicorno. In questo caso sono state utilizzate due animali di fantasia, che non sono mai esistiti per descrivere un animale reale che esiste. Le forme risonanti del benzene non esistono nella realtà, nel senso che la molecola non assume mai la struttura di una delle formule di risonanza, però sono molto utili per indicare che la struttura reale del benzene (ibrido di risonanza) è una via di mezzo, una media tra le possibili formule di risonanza.

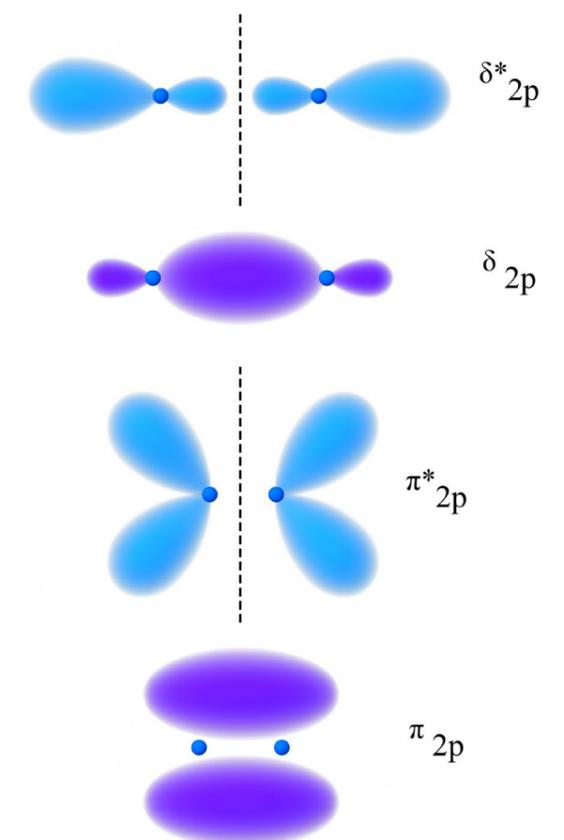
La teoria degli orbitali molecolari (MO)

Alcuni anni dopo la presentazione del metodo VB, fu enunciata una nuova teoria che prevedeva la formazione di orbitali molecolari in sostituzione di quelli atomici. In pratica, le funzioni d'onda degli orbitali atomici s , p e d sono impostate considerando come un'unica entità i due atomi impegnati nel legame. In questo modo si ottengono nuove funzioni d'onda che descrivono degli orbitali estesi a tutta la molecola e per questo chiamati orbitali molecolari.

Gli elettroni di entrambe gli atomi, sono disposti sempre con le consuete regole, cioè occupando prima gli orbitali a più bassa energia e rispettando il numero massimo di due elettroni per orbitale. Anche il numero totale di orbitali deve sempre essere lo stesso e, infatti, per ogni legame si ottengono due funzioni d'onda corrispondenti a due orbitali con energia diversa.

Quello con energia inferiore si chiama orbitale di legame e quello con energia superiore si chiama orbitale di antilegame, segnalato con un "*".

Gli elettroni di legame occupano l'orbitale molecolare con l'energia più bassa.



3.8 Legami deboli

Tra le molecole si possono formare legami chimici prodotti dalla polarizzazione elettrica (dipolo elettrico) delle nubi elettroniche del guscio di valenza. Quest'effetto è causato dalla differenza di elettronegatività degli atomi presenti nella struttura molecolare. I legami chimici intermolecolari sono più deboli di quelli covalenti e ionici. Il più forte tra i legami deboli è il legame idrogeno.

Nei precedenti paragrafi, abbiamo spiegato in che modo gli atomi si legano per formare le molecole e le strutture cristalline di tipo ionico e di tipo metallico. Tutti i legami descritti finora, sono definiti legami forti.

Nella realtà, esistono anche altri tipi di legame caratterizzati da un'energia di legame più bassa (generalmente alcuni kJmol^{-1}), questi sono chiamati legami chimici secondari o legami deboli e si dividono in forze di Van der Waals e legame ad idrogeno.

Forze di Van der Waals. Il nome è stato dato in onore dello studioso Johannes Diderik Van Der Waals (1837-1923).

Si tratta di legami (tabella 7) dovuti alle forze di attrazione prodotte dalla polarizzazione elettrica delle molecole. L'atomo più elettronegativo sposta su di sé parte delle nubi elettroniche di legame e la molecola assume una polarità elettrica, nel senso che una parte della stessa assume una parziale carica positiva mentre la parte opposta assume una parziale carica negativa.

Quando due cariche elettriche, uguali ma opposte di segno, sono molto vicine, si dice che costituiscono un dipolo elettrico. Nel caso dei legami intermolecolari i dipoli possono essere di tre tipi:

- **dipoli permanenti:** quando la differenza di elettronegatività deforma le nubi elettroniche in modo costante nel tempo, possiamo attribuire con certezza all'atomo più elettronegativo il δ^- (parziale carica negativa) e all'atomo meno elettronegativo il δ^+ (parziale carica positiva)* (figura 22).
- **dipoli istantanei:** quando la differenza di elettronegatività è bassa o nulla, la nube è omogeneamente distribuita tra i due atomi. Ci sono comunque delle fluttuazioni nel tempo delle nuvole elettroniche che generano dei dipoli di brevissima durata, ma in grado di sviluppare forze elettriche attrattive tali da permettere il legame tra molecole.
- **dipoli indotti:** si formano quando una nube elettronica omogenea o poco polarizzata è sottoposta agli effetti induttivi di un'altra carica elettrica posta nelle vicinanze. In questo modo la nube si deforma, assumendo una polarizzazione che genera sempre forze di tipo attrattivo. Per capire quest'ultimo effetto, immaginiamo di avvicinare una carica positiva ad una molecola. Gli elettroni degli orbitali vengono attratti verso la carica esterna, la nube dell'orbitale si deforma e si polarizza in modo che la parte più negativa sia quella più vicina alla carica positiva. In questo modo si genera una forza elettrica attrattiva tra la carica esterna e la molecola. Gli stessi effetti si ottengono avvicinando una carica negativa alla molecola, infatti la nube elettronica si polarizza in senso opposto e la forza elettrica sarà sempre di tipo attrattivo (figura 23).

La formazione del dipolo istantaneo e del dipolo indotto sono possibili a causa della mobilità degli elettroni nella nube elettronica. È interessante notare che i dipoli istantanei sono spesso anche dipoli indotti, in quanto i loro effetti si trasmettono alle nuvole elettroniche delle molecole vicine (figura 24).



Animazione 3D

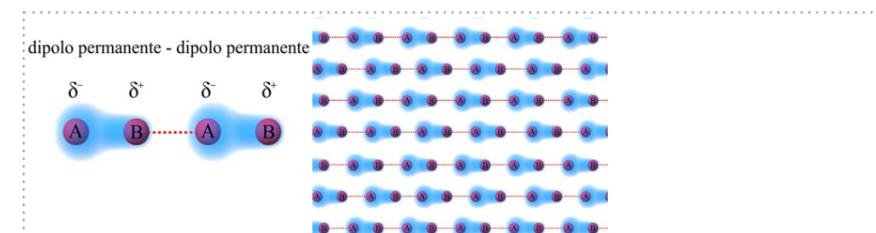


Figura 22. Legame tipo dipolo permanente - dipolo permanente.

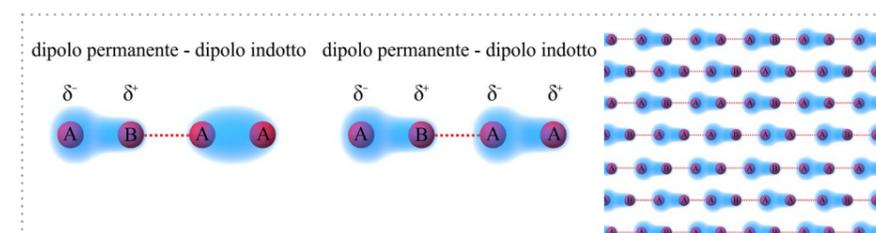


Figura 23. Legame tipo dipolo permanente - dipolo indotto.

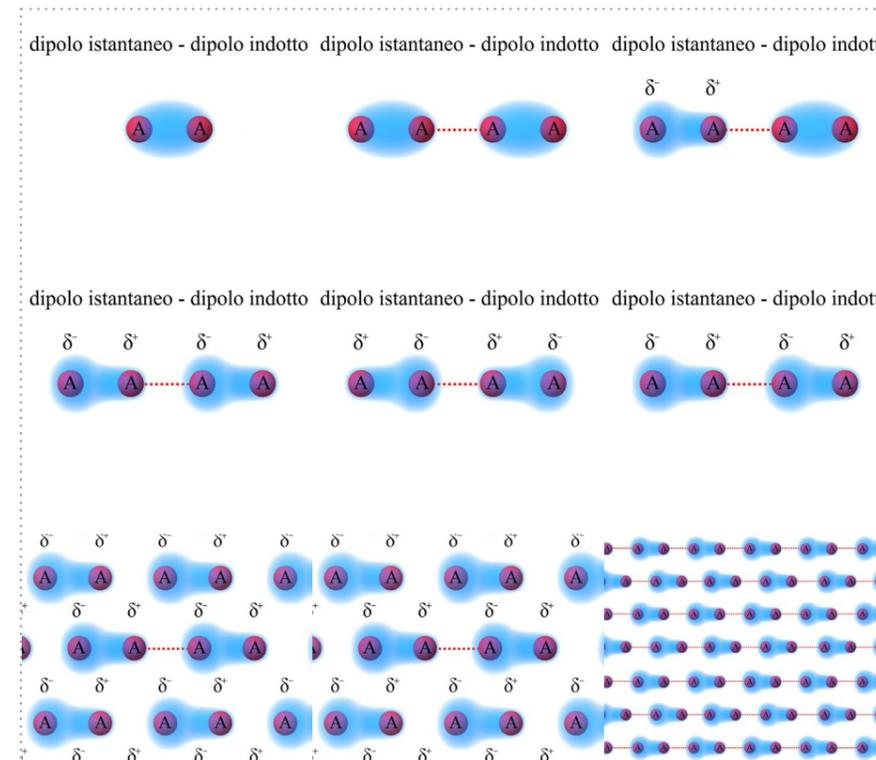


Figura 24. Legame tipo dipolo istantaneo - dipolo indotto.

* parziali perché sono più piccole della carica di un elettrone.

I dipoli elettrici sono responsabili della formazione di molti corpi solidi; senza questi legami molte sostanze esisterebbero solo allo stato gassoso.

Inoltre, i dipoli istantanei permettono di giustificare l'esistenza dello stato liquido e dello stato solido anche per quelle molecole completamente apolari o monoatomiche, come ad esempio nel caso dell'idrogeno o dei gas nobili.

Le sostanze costituite da molecole con dipoli permanenti, sono dette polari; al contrario, quelle che presentano molecole con dipoli nulli sono dette apolari.

Tabella 7. Tipi di legami deboli (forze di Van der Waals) con esempi.

tipo	esempio
Dipolo permanente - dipolo permanente	H ₂ S, CH ₃ Cl
Dipolo permanente - dipolo indotto	H ₂ O - O ₂ oppure H ₂ O - N ₂
Dipolo istantaneo - dipolo indotto	H ₂ , N ₂

 Animazione 3D

Legame idrogeno. Un caso molto particolare è quello del legame intermolecolare generato da un dipolo contenente un atomo d'idrogeno. Si tratta infatti di un legame molto più forte degli altri legami intermolecolari ed è chiamato legame idrogeno o ponte idrogeno. La differenza di elettronegatività tra l'idrogeno e gli altri atomi con cui è legato, generalmente ossigeno o azoto, fa sì che le coppie di legame siano molto spostate verso l'atomo più elettronegativo in modo da lasciare scoperto il nucleo dell'idrogeno, costituito da un solo protone.

La forza elettrica associata alla polarizzazione dell'idrogeno è molto intensa, anche perché non ci sono gli elettroni dei livelli più bassi come invece succede per gli altri atomi e per questo motivo si usa dire che il protone è "scoperto o nudo". I legami idrogeno giocano un ruolo fondamentale in molti fenomeni fisici e biologici. È interessante notare che l'acqua ha una temperatura di ebollizione molto alta a causa della presenza di numerosi e forti legami a idrogeno tra le sue molecole (figura 25).

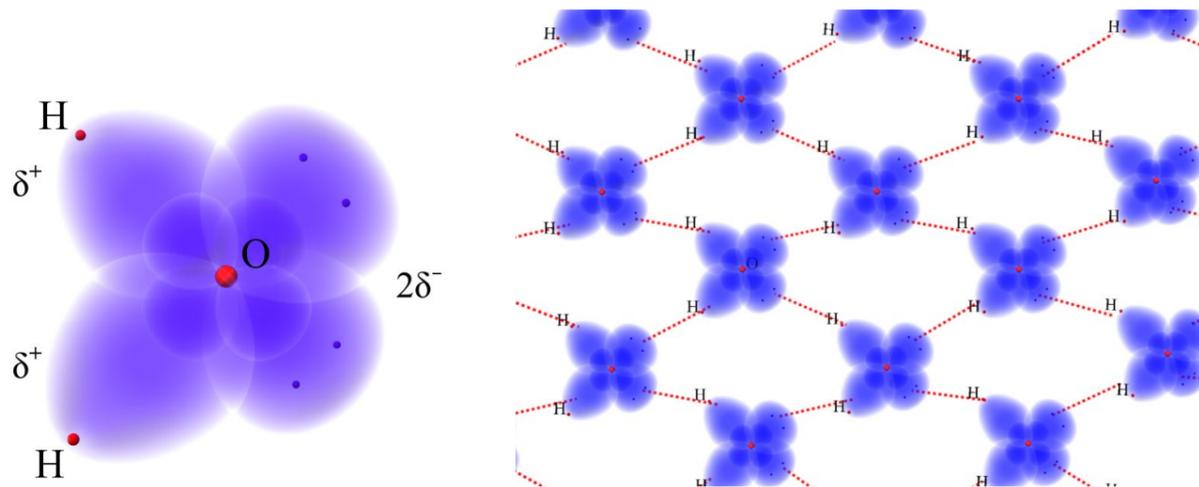


Figura 25. Il legame a idrogeno è particolarmente forte perché il nucleo dell'atomo di idrogeno è schermato da un solo elettrone nell'orbitale 1s e la polarizzazione della nube elettronica di legame lo lascia parzialmente scoperto. In queste condizioni il nucleo dell'atomo di idrogeno genera un campo elettrico molto intenso.

3.9 Molecole in soluzione e solubilità

La miscibilità delle sostanze dipende dal tipo di legame esistente tra le particelle. In generale, le sostanze costituite da particelle legate con forze della stessa natura sono miscibili.

In chimica si usa dire che "simile scioglie simile".

I composti chimici possono sciogliersi in un solvente per formare una soluzione omogenea.

I fenomeni legati alla solubilizzazione riguardano la sfera dei legami deboli. Una sostanza per sciogliersi in un'altra, deve cambiare il tipo di interazione debole esistente tra le sue molecole. In generale, una sostanza A presenta dei legami di tipo A-A, mentre una sostanza B presenta dei legami di tipo B-B. Quando le due sostanze formano un sistema omogeneo, i legami descritti saranno sostituiti, almeno in parte, da legami A-B. Affinché si realizzi questo scambio, è necessario che le forze elettriche che uniscono le particelle A e B, siano confrontabili con quelle dei legami A-A e con quelle dei legami B-B. Infatti, se il legame A-B risulta troppo debole rispetto anche solo a uno dei tipi preesistenti, A-A o B-B, le particelle di A o di B non potranno separarsi per formare il legame di tipo A-B. La regola adottata dai chimici recita: simile scioglie simile.

Quindi, in generale possiamo prevedere che sostanze molto polari non possono sciogliersi in sostanze apolari.

In ogni caso il meccanismo di solubilizzazione è simile per la maggior parte dei composti ed è definito solvatazione.

 Animazione 3D

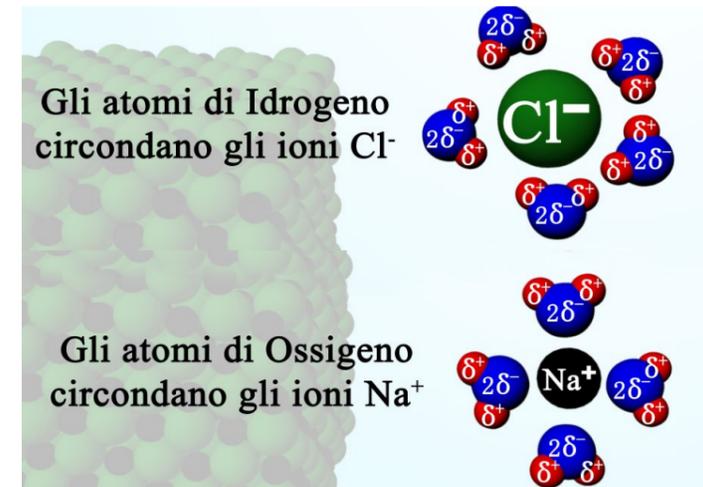


Figura 26. L'acqua ha una molecola dotata di frazioni di carica elettrica (δ^- e δ^+) particolarmente intense. Grazie a questa caratteristica è un solvente che riesce a sciogliere efficacemente i solidi ionici. Infatti molte molecole di acqua circondano gli ioni riducendo la loro carica e trasportandoli in soluzione. Il processo è chiamato solvatazione.

Un caso particolare è quello dell'acqua, che rappresenta un solvente davvero speciale perché ha un'enorme capacità solvatante e riesce a sciogliere efficacemente le specie ioniche. La particolarità dell'acqua risiede nelle dimensioni ridotte della molecola e nella capacità di formare numerosi legami idrogeno. Le piccole dimensioni permettono di disporre, intorno agli ioni sia positivi che negativi, un elevato numero di molecole di acqua legate con ponti idrogeno o con interazione attrattive ione-dipolo. L'effetto di questo strato di molecole di acqua è quello di neutralizzare le cariche elettriche degli ioni che, così "travestiti", possono muoversi liberamente nel mezzo acquoso. Le molecole di acqua solvatano con efficacia molte molecole polari, mentre le molecole apolari non si sciolgono in acqua (figura 26).

3.10 Elettroliti

Un elettrolita è una sostanza che in soluzione si dissocia in ioni. I composti ionici sono tipici elettroliti. Anche alcuni composti covalenti quando sono sciolti in soluzioni acquose possono dissociare formando specie ioniche. Un elettrolita può essere forte (la dissociazione è completa) o debole (la dissociazione è soltanto parziale).

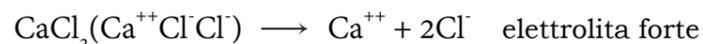
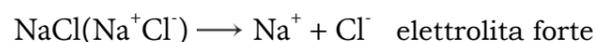
Molte sostanze, sciogliendosi in acqua, si scindono in ioni positivi e negativi e per tale motivo sono chiamati elettroliti. Questi possono comprendere sia composti molecolari contenenti legami covalenti, sia composti ionici. È utile precisare che esistono composti solubili che non formano ioni in soluzione, come ad esempio lo zucchero o l'alcol etilico. Questi composti non devono essere considerati elettroliti.

La scissione di una molecola covalente in ioni può sembrare un'anomalia. Generalmente accade quando un legame covalente è fortemente polarizzato, per cui si trova in una posizione limite tra legame covalente e legame ionico. Si può anche dire che in questi casi il legame covalente presenta una discreta percentuale di carattere ionico e il composto si comporta come un ibrido di risonanza tra le due forme.

Quando queste molecole si trovano in acqua, la capacità solvatante di quest'ultima è così forte da stabilizzare le specie ioniche prodotte dalla rottura eterolitica del legame.

In questo caso si parla di ionizzazione, mentre per i composti ionici si preferisce usare il termine dissociazione, in quanto le specie ioniche coinvolte esistevano già in precedenza. Spesso si usa il termine dissociazione, per indicare entrambe i fenomeni (figure 27, 28 e 29).

Dissociazione



 Animazione 3D

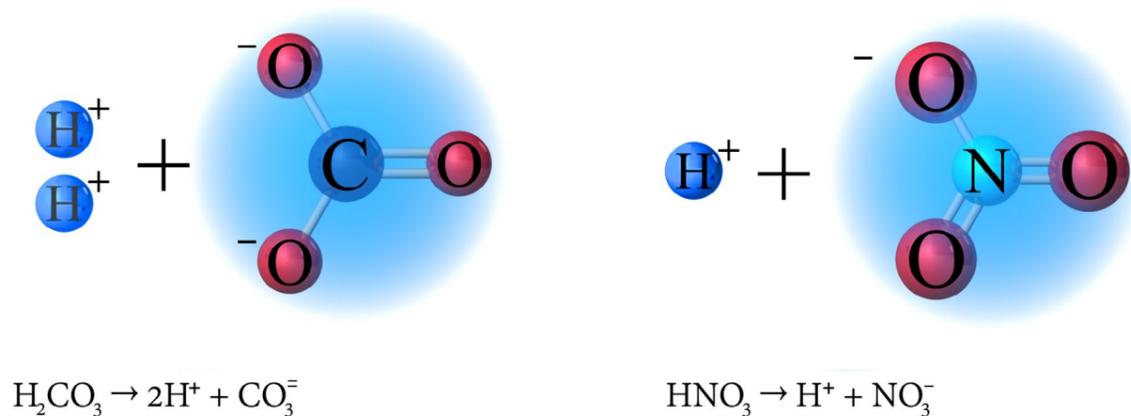


Figura 27. Dissociazione dell'acido carbonico e dell'acido nitrico.



Figura 28. Dissociazione dell'acido cloridrico.

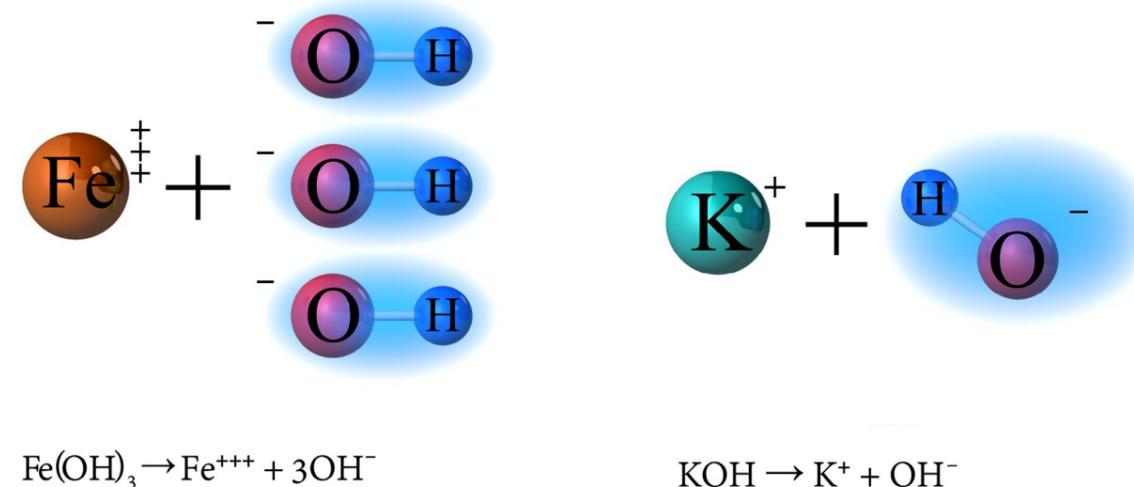


Figura 29. Dissociazione del triidrossido di ferro e dell'idrossido di potassio.

Ionizzazione



Nel caso dello ione H^+ è importante specificare che nei casi reali non può esistere libero, in quanto si lega immediatamente con un'altra molecola di acqua per formare lo ione idronio H_3O^+ . Per motivi che saranno chiariti in seguito, gli ioni positivi sono chiamati cationi e quelli negativi anioni.

Gli elettroliti sono divisi in elettroliti forti ed elettroliti deboli:

- **elettroliti forti:** la specie chimica iniziale dissocia completamente, per cui dopo un certo tempo in soluzione saranno presenti solo le specie ioniche prodotte dalla dissociazione.
- **elettroliti deboli:** la specie chimica iniziale dissocia parzialmente in ioni, per cui, dopo un certo tempo, saranno presenti nella stessa soluzione sia la specie iniziale che le specie ioniche prodotte dalla dissociazione.

NOME	FORMULA	CATIONI	ANIONI	ELETTROLITA
acido clorico	HClO ₃	H ⁺	ClO ₃ ⁻	forte
acido perclorico	HClO ₄	H ⁺	ClO ₄ ⁻	forte
acido solforico	H ₂ SO ₄	2 H ⁺	SO ₄ ²⁻	forte
acido nitrico	HNO ₃	H ⁺	NO ₃ ⁻	forte
acido fosforico	H ₃ PO ₄	3 H ⁺	PO ₄ ³⁻	forte
acido carbonico	H ₂ CO ₃	2 H ⁺	CO ₃ ²⁻	debole
acido fluoridrico	HF	H ⁺	F ⁻	forte
acido cloridrico	HCl	H ⁺	Cl ⁻	forte
acido bromidrico	HBr	H ⁺	Br ⁻	forte
acido iodidrico	HI	H ⁺	I ⁻	forte
acido acetico	CH ₃ COOH	H ⁺	CH ₃ COO ⁻	debole
idrossido di sodio	NaOH	Na ⁺	OH ⁻	forte
idrossido di potassio	KOH	K ⁺	OH ⁻	forte
idrossido di magnesio	Mg(OH) ₂	Mg ²⁺	2OH ⁻	debole
idrossido di calcio	Ca(OH) ₂	Ca ²⁺	2OH ⁻	debole
idrossido di bario	Ba(OH) ₂	Ba ²⁺	2OH ⁻	forte
idrossido di ferro	Fe(OH) ₃	Fe ³⁺	3OH ⁻	debole
idrossido di zinco	Zn(OH) ₂	Zn ²⁺	2OH ⁻	debole
idrossido di ammonio	NH ₄ OH	NH ₄ ⁺	OH ⁻	debole
ipoclorito di sodio	NaClO	Na ⁺	ClO ⁻	forte
clorato di sodio	NaClO ₃	Na ⁺	ClO ₃ ⁻	forte
perclorato di potassio	KClO ₄	K ⁺	ClO ₄ ⁻	forte
solfo di zinco	ZnSO ₄	Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	forte
solfo di sodio	Na ₂ SO ₄	2Na ⁺	SO ₄ ²⁻	debole
nitrate di potassio	KNO ₃	K ⁺	NO ₃ ⁻	forte
fosfato di magnesio	Mg ₃ (PO ₄) ₂	3Mg ²⁺	2PO ₄ ³⁻	debole
carbonato di calcio	CaCO ₃	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	debole
bicarbonato di sodio	NaHCO ₃	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	forte
cloruro di ferro	FeCl ₃	Fe ³⁺	3Cl ⁻	forte
ioduro di alluminio	AlI ₃	Al ³⁺	3I ⁻	forte
bromuro di ammonio	NH ₄ Br	NH ₄ ⁺	Br ⁻	forte
cloruro di ammonio	NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	forte
nitrate di ammonio	NH ₄ NO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	forte
solfo di ammonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	2NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	forte
acetato di ammonio	CH ₃ COONH ₄	NH ₄ ⁺	CH ₃ COO ⁻	forte

Tabella 8. Dissociazione di alcuni composti di uso comune.

Osserviamo (tabella 8) che quando le molecole contengono più atomi diversi, la ionizzazione rompe di preferenza un particolare tipo di legame per cui si formano degli ioni poliatomici stabili, come ad esempio lo ione solfato SO₄²⁻.

In questa fase del corso è importante familiarizzare con i principali ioni prodotti dalla dissociazione, perché nelle prossime sezioni occorrerà spesso conoscere quali ioni forma un composto quando si dissocia.

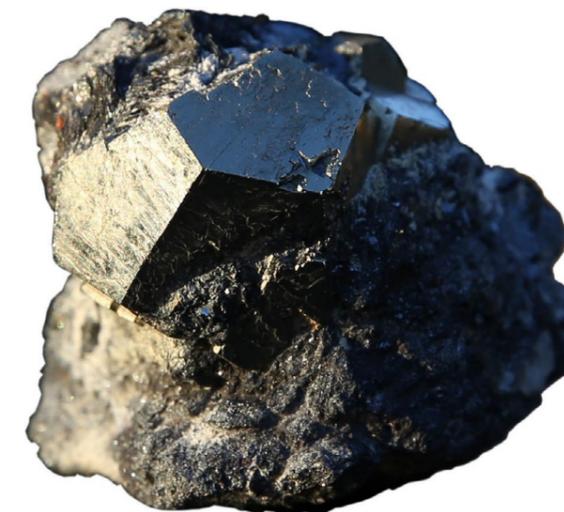
Tipi di cristalli

I cristalli possono essere di vario tipo e le particelle presenti si sistemano in modo che ognuna possa avere intorno a sé quante più particelle possibili. Il numero di particelle poste intorno alla stessa particelle è detto numero di coordinazione.

I cristalli molecolari sono i più complessi per la forma irregolare che spesso hanno le molecole. In questo tipo di solidi sono presenti forze attrattive relativamente deboli. I cristalli ionici sono formati da ioni di segno opposto, a cui viene attribuito un caratteristico raggio ionico.

In questi cristalli il numero di coordinazione massimo è otto, ma spesso si hanno cristalli con numero di coordinazione più basso come sei o quattro. Nei cristalli ionici l'impacchettamento è influenzato soprattutto dai diversi raggi ionici e le forze attrattive sono più intense di quelle presenti nei cristalli molecolari.

I metalli formano cristalli metallici che presentano strutture cristalline più dense, con numero di coordinazione dodici o otto. Ma non c'è da stupirsi; gli atomi che formano il cristallo sono tutti uguali, si tratta quindi, di sistemare nello spazio delle particelle di identiche dimensioni e legate da forze particolarmente intense associate al legame metallico.



Un'altra tipologia è rappresentata dai cristalli covalenti, dove le particelle sono atomi legati molto saldamente tra loro (legami chimici covalenti).

La struttura dei cristalli covalenti è influenzata dalla geometria dei legami presenti e in genere danno origine a materiali con elevata durezza.

Nei cristalli ionici e molecolari è possibile riscontrare spesso la presenza di molecole di acqua, in rapporto fisso con le altre particelle. La presenza dell'acqua permette di formare strutture cristalline più stabili e l'acqua contenuta è chiamata acqua di cristallizzazione.

Le molecole di acqua vengono incorporate nei cristalli ionici e molecolari, quando questi si formano da soluzioni acquose sovrassature; ad esempio quando la soluzione è soggetta ad una lenta evaporazione.

Al contrario, i solidi che si formano per raffreddamento di sostanze pure fuse, daranno origine a cristalli anidri, cioè senza molecole di acqua.





FORMAZIONE DI CRISTALLI

CRISTALLI IONICI

Obiettivo: Osservare la formazione di solidi cristallini

Attrezzatura e reagenti:

Capsule petri
Contagocce

Soluzione di solfato di ammonio
Soluzione di solfato di rame

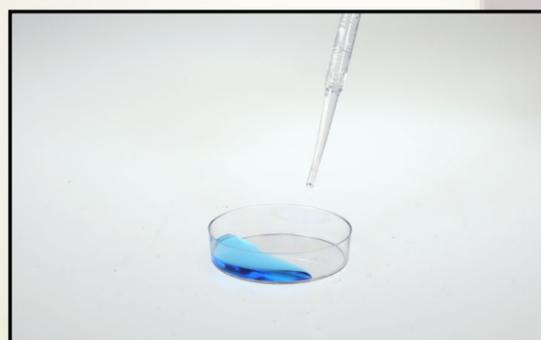
Attenzione: I reagenti utilizzati sono corrosivi, in caso di contatto con gli occhi lavare immediatamente con abbondante acqua. Utilizzare sempre occhiali di protezione e guanti.



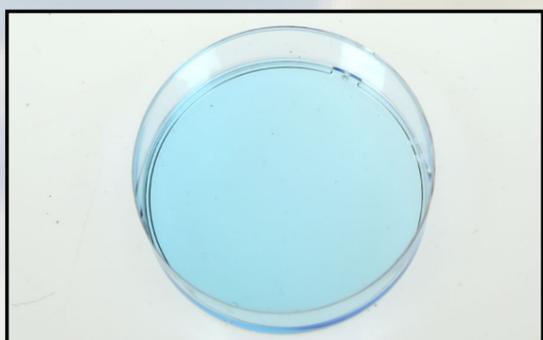
Procedimento:



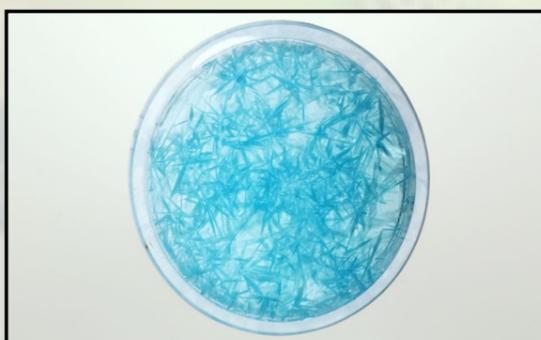
1 – Porre 3 mL di soluzione di solfato rameico nella capsula petri.



2 – Aggiungere 3 mL di soluzione di solfato di ammonio, agitare delicatamente e lasciare a riposo sul tavolo.



3 – Osservare nei minuti successivi la crescita dei cristalli del solfato doppio di rame e ammonio.



Conclusione:

Il solfato doppio di rame e ammonio ha una solubilità inferiore a quella del solfato di rame e del solfato di ammonio. Nel momento in cui i reagenti entrano in contatto, si forma una soluzione sovrassatura e di conseguenza inizia la cristallizzazione del sale.



POLARITÀ DELLE MOLECOLE

LEGAMI DEBOLI

Obiettivo: Verificare le proprietà delle molecole polari

Attrezzatura e reagenti:

Sostegno con pinze
Becher - Buretta

Bacchetta in plastica
Panno - Imbuto

Spruzzetta
Etere di petrolio

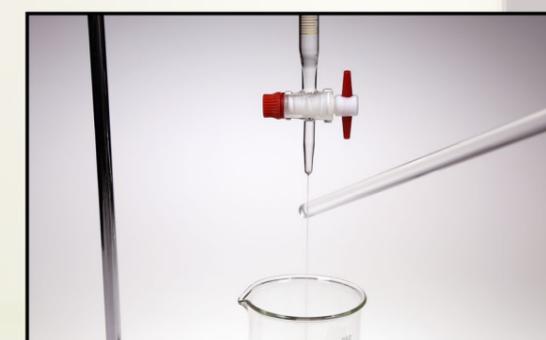
Attenzione: I reagenti utilizzati sono corrosivi, in caso di contatto con gli occhi lavare immediatamente con abbondante acqua. Utilizzare sempre occhiali di protezione e guanti.



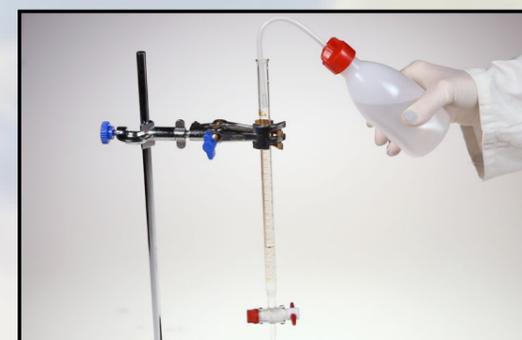
Procedimento:



1 – Montare la buretta sul sostegno come indicato in figura. Riempire la colonna con etere di petrolio.



2 – Strofinare la bacchetta con il panno per elettrizzarla e aprire il rubinetto per far scorrere un filo di liquido. Avvicinare la bacchetta di plastica e osservare la presenza di eventuali forze attrattive.



3 – Svuotare la buretta e recuperare l'etere di petrolio per i successivi esperimenti. Riempire con acqua la buretta.



4 – Elettrizzare nuovamente la bacchetta e ripetere il saggio del punto 2.

Conclusione:

Le molecole dell'acqua presentano un dipolo elettrico molto forte rispetto a quelli presenti nelle molecole di etere di petrolio. Tale caratteristica permette all'acqua di essere attratta da una bacchetta elettrizzata. Infatti i dipoli presenti si orientano in modo che la superficie del liquido assuma una carica di segno opposto rispetto a quella presente sulla bacchetta.



Il legame chimico

vero o falso?

- Un legame chimico si forma tra due atomi. V F
- Per formare un legame chimico bisogna fornire energia al sistema. V F
- La formazione di un legame chimico comporta un abbassamento dell'energia del sistema. V F
- Se due atomi si trovano abbastanza distanti, la forza attrattiva prevale su quella repulsiva. V F
- Il legame tra due atomi è rigido e la distanza di legame è costante nel tempo. V F
- Per rompere un legame chimico è necessario fornire energia al sistema. V F
- I legami chimici si formano solo ed esclusivamente tra molecole. V F
- Un atomo può cedere, acquistare o condividere elettroni per ottenere una configurazione elettronica più stabile. V F
- In una rappresentazione con le formule di Lewis gli elettroni sono rappresentati da puntini e trattini. V F
- Il VB fu teorizzato da Pauling negli anni '30. V F
- Il legame covalente è di un solo tipo. V F
- Un legame π tra due atomi si può formare solo se si è precedentemente formato, tra gli stessi due atomi, un legame σ . V F
- Un legame omopolare si ha quando la differenza di elettronegatività tra gli atomi legati è quasi nulla. V F
- Ad una elevata differenza di elettronegatività corrisponde generalmente la formazione di un legame ionico. V F
- Secondo la VSEPR, il legame π non

influisce sugli angoli di legame della molecola. V F

- La teoria degli orbitali molecolari (MO) sostiene che si riempiano prima i livelli energetici maggiori. V F
- Nella tavola periodica, i lantanidi sono solitamente posizionati nel blocco d. V F
- Quando una molecola può essere rappresentata con più strutture si parla di ibrido di risonanza. V F
- Il dipolo permanente è un legame chimico forte. V F
- L'atomo più elettronegativo sarà quello identificato dal simbolo δ^- . V F
- Una sostanza apolare può sciogliere una sostanza fortemente polare. V F

a risposta multipla



- La repulsione atomica è causata da:
 - l'eccessiva lontananza tra atomi
 - l'eccessiva vicinanza tra atomi
 - i neutroni
 - isotopi
- La distanza di legame è quella distanza in cui forze attrattive e repulsive:
 - sono minori la prima della seconda
 - sono esattamente una la metà dell'altra
 - si equivalgono
 - la seconda è doppia rispetto alla prima
- 1 Ångström è pari a:
 - 10^{-9} m

- 10^{-12} m
 - 10^{-10} m
 - 10^{-9} mm
- L'energia che serve per formare un legame:
 - è identica a quella che si deve fornire per romperlo
 - è inferiore a quella che si deve fornire per romperlo
 - è maggiore di quella che si deve fornire per romperlo
 - è energia cinetica
 - Un atomo solitamente è più stabile quando possiede:
 - otto elettroni nel guscio più interno
 - una particolare configurazione elettronica
 - otto elettroni nell'orbitale s
 - quattro elettroni nell'ultimo orbitale
 - L'elio (He) è un gas nobile molto stabile, in quanto:
 - ha otto elettroni nel guscio elettronico più esterno
 - ha quattro elettroni nel guscio elettronico più esterno
 - ha due elettroni nel guscio elettronico più esterno
 - non ha elettroni nel guscio elettronico più esterno
 - Nelle formule di Lewis, sono indicati con un puntino:
 - i protoni
 - gli elettroni
 - i legami
 - i gusci interni
 - Pauling scoprì che per ottenere un legame chimico, due atomi devono possedere ciascuno:
 - otto elettroni
 - due elettroni
 - un elettrone spaiato
 - quattro elettroni
 - Quando due atomi mettono a disposizione un elettrone spaiato ciascuno, il legame che si forma viene detto:
 - dativo
 - doppio
 - covalente
 - primario
 - La sovrapposizione di orbitali atomici può generare un legame chiamato:
 - alfa
 - sigma
 - beta
 - pi
 - Se si forma un legame triplo, questo sarà dato da:
 - $1 \sigma + 2 \pi$
 - $2 \sigma + 1 \pi$
 - 3π
 - 3σ

12 In generale non si possono formare legami covalenti se la differenza tra le elettronegatività è superiore a:

- a) 0,8
- b) 1,9
- c) 0
- d) -1

13 Nel legame dativo esiste un atomo cosiddetto:

- a) accettore
- b) spaiato
- c) polare
- d) neutro

14 Nel legame metallico gli elettroni spaiati:

- a) sono attaccati ad un atomo centrale
- b) sono concentrati in un unico punto
- c) sono concentrati in due punti
- d) sono diffusi omogeneamente intorno a tutti gli atomi del cristallo

15 Per assegnare la forma ad una molecola secondo la VSEPR, si tiene conto:

- a) solo dei legami presenti
- b) solo dei lone pair
- c) dei lone pair e della massa molecolare
- d) dei lone pair e dei legami presenti

16 Se una molecola forma tre legami e non possiede alcun lone pair, gli angoli di legame saranno pari a:

- a) 130°

b) 120°

c) 180°

d) 90°

17 In generale la risonanza spiega le strutture di molecole in cui sono presenti:

a) nessun legame

b) doppi legami

c) solo legami singoli

d) solo legami ionici

18 I legami chimici secondari sono anche detti:

a) forze di Van der Waals

b) forze repulsive

c) legami atomici

d) legami forti

19 In un dipolo permanente si possono identificare sempre:

a) due δ^+

b) un δ^+ ed un δ^-

c) due δ^+ ed un δ^-

d) due δ^-

20 L'acqua è un solvente efficace perché in grado di formare:

a) legami ad idrogeno

b) legami ad ossigeno

c) legami covalenti

d) legami acquosi

completa la frase



Esercizi

1 Le forze che tengono uniti gli atomi di un legame chimico sono di natura _____.

2 Durante la formazione di un legame chimico viene _____ energia.

3 La nube elettronica ed il nucleo di un atomo hanno _____ carica, con segno _____.

4 Gli atomi, vibrando, fanno _____ il valore della distanza di legame.

5 L'energia di legame si definisce come l'energia necessaria per portare due atomi a distanza tale da rendere le loro forze attrattive _____.

6 Il legame chimico che si instaura tra due atomi è più _____ rispetto a quello che si instaura tra due molecole.

7 La configurazione elettronica più stabile dell'ultimo livello energetico di un atomo del secondo periodo è detta _____.

8 La formazione di un legame chimico comporta una _____ distanza tra i due atomi.

9 Quando si forma un certo tipo di legame chimico tra atomi, gli orbitali atomici possono _____ l'un l'altro.

10 Il legame π è più _____ di quello σ .

11 Nel legame _____ c'è una coppia di elettroni che si "sposta" da un atomo all'altro.

12 Nel legame _____, un atomo strappa un elettrone all'altro.

13 Il legame _____ rende i rispettivi materiali particolarmente duttili e malleabili.

14 Secondo la teoria VSEPR, i doppietti si comportano come se occupassero _____ spazio rispetto alle nubi elettroniche dei legami.

15 La struttura con angoli di legame pari a 109,5° è detta _____.

16 L'ibridizzazione spiega alcune geometrie molecolari tramite la ricombinazione di _____.

17 L'ibridizzazione trigonale è del tipo _____.

18 Il dipolo _____ è generato da una fluttuazione momentanea della nube elettrica.

19 Nei gas nobili le forze che legano i rispettivi atomi sono quelle tipo dipolo _____.

20 Un elettrolita che si dissocia completamente in un solvente è detto _____.