



Scienze Integrate - Chimica

secondo anno

PRESENTAZIONE

I docenti che hanno curato l'edizione di questo volume hanno inteso impostare lo studio della chimica focalizzando l'attenzione su argomenti ritenuti essenziali, cercando di utilizzare un linguaggio capace di incuriosire e affascinare gli allievi e nello stesso tempo semplice e coerente con l'età dei destinatari, senza però tralasciare la rigosità che si deve allo studio di una disciplina scientifica.

Il secondo volume è costituito da nove moduli di cui i primi due sono ritenuti essenziali per tutte le specializzazioni, in particolare per quella chimica, rispetto alla quale completano le competenze minime richieste per affrontare il triennio di specializzazione.

Il primo modulo prosegue nel percorso iniziato con il primo volume approfondendo in modo più completo il tema della natura del legame chimico, per evidenziare la ricaduta delle sue proprietà nel mondo macroscopico.

Il secondo modulo introduce il mondo delle soluzioni dal punto di vista delle concentrazioni, con un approccio applicativo per cui le definizioni sono associate a numerosi esempi di risoluzione di problemi, con lo scopo di aiutare gli studenti a raggiungere le competenze richieste. Gli altri sette moduli completano gli argomenti previsti dalle linee guida del Ministero e possono essere scelti ed utilizzati a secondo del proprio triennio di specializzazione.

Ogni argomento teorico sviluppato trova una sua corrispondenza ed un suo approfondimento nel volume dedicato alle esperienze di laboratorio.

Il Dipartimento di Chimica
dell'ITIS "E. MAJORANA" di BRINDISI

Il testo è stato scritto in collaborazione dai docenti:

Caratto Alessandra	ITI "Molinari" MI
Fiorentino Giuseppe	IISS "E. Majorana" BR
Giuli Roberto	ITIS "Cassata" Gubbio PG
La Torre Angela	IISS "E. Majorana" BR
Lasagna Cinzia	ITCG "Maggiolini" Parabiago MI
Margarito Gioacchino	IISS "E. Majorana" BR
Pellei Lucia	ITIS "Volterra Elia" AN
Serio M. Rosaria	IISS "E. Majorana" BR
Vinjau Beatrice	IISS "E. Majorana" BR

Con la collaborazione di Claudia Trisolini dell'IISS "E. Majorana" di Francavilla Fontana (BR) per la revisione del modulo sulla cinetica

Per collegarsi ai link cliccate sui QR

INDICE

MODULO 1: IL LEGAME CHIMICO	3	MODULO 6: L'EQUILIBRIO CHIMICO	73
1. Legami primari	3	1. Reazioni reversibili e irreversibili	73
1.1 Caratteristiche di un legame	3	2. L'equilibrio chimico	73
1.2 Il legame covalente	6	3. Costanti di equilibrio e relazioni tra le stesse	74
1.3 Il legame ionico	7	4. Il principio di Le Chatelier	75
1.4 Il legame dativo	9	MODULO 7: ACIDI E BASI	77
1.5 Il legame metallico	10	1. Cosa sono gli acidi e le basi	77
2. La struttura di qualche molecola	11	2. Teorie acido base	77
2.1 Strutture di Lewis	11	3. Equilibri acido-base: i sistemi coniugati	79
2.2 Strutture di Lewis nei composti a carattere ionico ...	13	4. Il pH	81
2.3 Le eccezioni alla regola dell'ottetto	13	5. La forza relativa degli acidi e delle basi	84
2.4 La risonanza	16	6. Misura del pH	85
3. La geometria molecolare	16	Esercizi da svolgere	87
3.1 Come sono orientati i legami tra di loro?	16	MODULO 8: ELETTROCHIMICA	89
3.2 Il modello VESPR	17	1. Introduzione	89
3.3 Le strutture molecolari	17	2. Celle galvaniche o pile	89
4. La struttura elettronica delle molecole	23	3. Potere ossidante e potere riducente	91
4.1 Teoria del legame di valenza (V. B.)	23	4. Il potenziale standard di riduzione (E°)	94
4.2 L'ibridizzazione degli orbitali	27	5. La forza elettromotrice di una pila	96
5. I legami secondari	32	6. L'equazione di Nernst	97
5.1 La polarità delle molecole	32	7. La corrosione metallica	98
5.2 Cosa unisce le molecole tra loro?	33	8. Trasformazione di energia elettrica in energia chimica: elettrolisi	98
5.3 Interazione lone-Dipolo	33	Esercizi da svolgere	100
5.4 Interazione Dipolo-Dipolo	34	MODULO 9: CHIMICA ORGANICA	105
6. Sommario delle forze di interazione fra gli atomi	37	1. Introduzione	106
MODULO 2: LE SOLUZIONI	41	2. L'importanza della chimica organica	108
1. Introduzione	41	3. Gli idrocarburi	111
2. Concentrazione delle soluzioni	42	4. I derivati funzionali	116
3. Trasformazione da un'unità di concentrazione ad un'altra	46	5. Le biomolecole	120
4. Diluizione delle soluzioni	47		
Esercizi da svolgere	50		
MODULO 3: REAZIONI CHIMICHE II	51		
1. Introduzione	51		
2. Reazioni di ossidoriduzione	51		
3. Stechiometria delle reazioni chimiche in soluzione acquosa	56		
MODULO 4: ASPETTI CINETICI ED ENERGETICI ..	59		
1. Introduzione	59		
2. Cinetica chimica	59		
3. L'energia nelle reazioni chimiche	63		
MODULO 5: I GAS	65		
1. Lo stato gassoso	65		
2. Grandezze fisiche	65		
3. Le leggi dei gas	67		
4. Densità dei gas	72		
Esercizi da svolgere	72		

MODULO 1

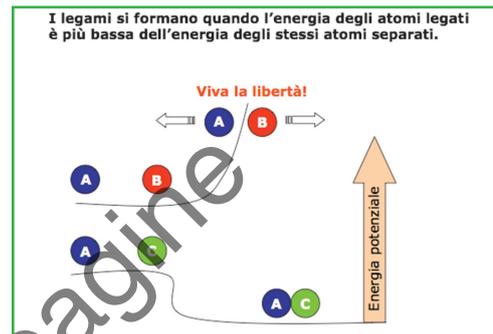
IL LEGAME CHIMICO

- Caratteristiche di un legame
- Il legame covalente
- Il legame ionico
- Il legame metallico
- Strutture di Lewis
- Strutture di Lewis nei composti a carattere ionico
- La risonanza
- La geometria molecolare
- I legami secondari

1. I legami primari

1.1. Quali sono le caratteristiche di un legame?

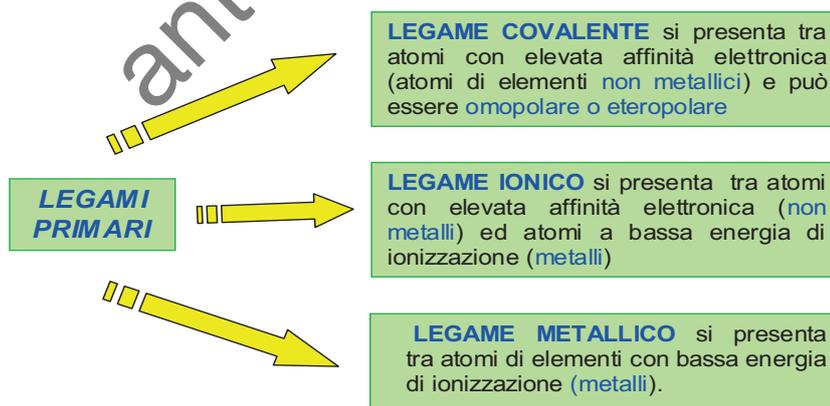
Uno dei risultati che sicuramente abbiamo raggiunto con il primo libro è stato capire che tutta la reattività chimica delle sostanze esistenti in natura parte in realtà dalla configurazione elettronica degli atomi i quali, attraverso un'e voluzione spontanea, tendono ad assumere configurazioni a bassa energia con la formazione di legami. La tipologia di questi ultimi risulta naturalmente differente e presenta caratteristiche che dipendono essenzialmente dalla tendenza relativa che manifestano gli atomi coinvolti nel legame ad acquistare (**affinità elettronica**) o a perdere elettroni (**energia di ionizzazione**).



La tipologia dei legami finora trattati riguarda i cosiddetti **LEGAMI PRIMARI**, legami forti che si trovano all'interno delle sostanze ed il cui studio, come abbiamo visto, può fornire informazioni sulla:

- **Esistenza di una determinata sostanza, associata alla possibilità che si formino dei legami tra gli atomi coinvolti**
- **Composizione chimica, in quanto il numero di legami possibili determina il rapporto di combinazione tra gli atomi nella sostanza**
- **Reattività chimica, associata alla tipologia dei legami presenti**

Ricordiamo che



Per semplicità consideriamo solo gli elementi principali e suddividendo grossolanamente in tre parti la Tavola Periodica

Sinistra (Metalli...)	Centro (Semimetalli...)	Destra (Non metalli)
A	B	C

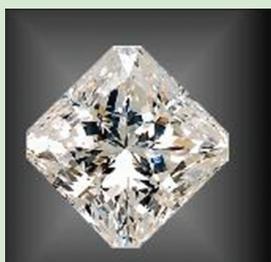
possiamo rappresentare, in modo schematico ed un po' approssimato ma sicuramente utile, la tipologia di legame possibile tra i vari elementi



Video you tube:
chemical bonds

AA, AA'	→	METALLICO (struttura infinita)
BB, BB'	→	COVALENTE APOLARE (struttura infinita)
CC, CC'	→	COVALENTE APOLARE (struttura molecolare)
AC	→	IONICO (struttura infinita)
AB	→	IONICO o COVALENTE POLARE (struttura infinita)
BC	→	COVALENTE POLARE (struttura molecolare)

RICORDA Come regola generale, valida per gli elementi più rappresentativi, la massima carica positiva che un atomo può assumere in un composto ionico è uguale al numero dei suoi elettroni di valenza mentre la massima carica negativa è uguale al numero di elettroni mancanti al raggiungimento della configurazione del gas nobile successivo. La carica dello ione quindi corrisponde al suo **numero di ossidazione**, mentre nel caso in cui non ci sia una completa cessione ma solo uno spostamento degli elettroni verso l'atomo più elettronegativo, il numero di ossidazione è rappresentato dalla **"carica formale"** corrispondente al numero di elettroni spostatisi.



DIAMANTE



GRAFITE

Figura 1.1 Due forme allotropiche del carbonio

Definire la tipologia dei legami presenti in una sostanza è fondamentale perché come sappiamo ne determina le caratteristiche fisiche e chimiche ma se consideriamo i due cristalli raffigurati di seguito, ci renderemo conto che questo non è l'unico parametro da considerare, il Diamante e la Grafite infatti, hanno caratteristiche evidentemente differenti ed a nessuno verrebbe in mente di regalare un anello con grafite al posto di un anello con diamante ma da un punto di vista prettamente chimico la cosa potrebbe essere lecita, visto che entrambi non sono altro che due forme cristalline del Carbonio (si dice forme **allotropiche**) che, essendo puro,

non può fare altro che formare legami covalenti con sé stesso.

Le enormi differenze tra le due sostanze possono essere quindi spiegate solo se si ammette che il legame sia caratterizzato da altri tipi di parametri oltre la sua natura chimica ed in effetti un legame all'interno di una sostanza si può considerare univocamente determinato solo se si conoscono la sua:

- ⇒ **ENERGIA**
- ⇒ **LUNGHEZZA**
- ⇒ **ORIENTAZIONE**

I primi due parametri sono facilmente identificabili approfondendo il concetto della variazione di energia di un sistema, in seguito all'associazione di uno o più atomi.

Come abbiamo già accennato nel primo libro durante il processo di formazione di un legame, tra i due atomi si esercitano sia forze **attrattive** (elettroni - nuclei) che forze **repulsive** (nucleo-nucleo, elettroni-elettroni).

Le **forze attrattive** prevalgono a grandi distanze, consentendo in questo modo ai due atomi di avvicinarsi e legarsi; naturalmente le **forze repulsive** diventano sempre più importanti e significative quanto più piccola è la distanza tra gli atomi.

Il fenomeno è stato studiato da **P. Morse e E.U. Condon** ed espresso attraverso un grafico che utilizza l'andamento dell'**energia potenziale**, rispetto alla distanza internucleare, per evidenziare l'evoluzione dello stato energetico del sistema formato da due atomi che si uniscono in un legame stabile. In questa situazione il sistema sarà in equilibrio, cioè più stabile del sistema di partenza formato dai due atomi separati.

Se per convenzione poniamo **uguale a zero l'energia potenziale** di due atomi quando tra loro **non esiste nessun tipo di interazione** cioè quando si trovano idealmente a **distanza infinita**, possiamo presupporre che durante il loro avvicinamento sia le forze attrattive che quelle repulsive diventino più intense ma che le prime evidentemente prevalgano, rendendo il sistema più stabile rispetto alla situazione di partenza.

Man mano che diminuisce la distanza, l'energia potenziale complessiva dei due atomi diminuisce, tutto ciò sino ad arrivare ad una:

distanza internucleare critica o **distanza di legame**, in corrispondenza della quale **l'energia potenziale** raggiungerà il suo **valore minimo** ed il sistema sarà in equilibrio.

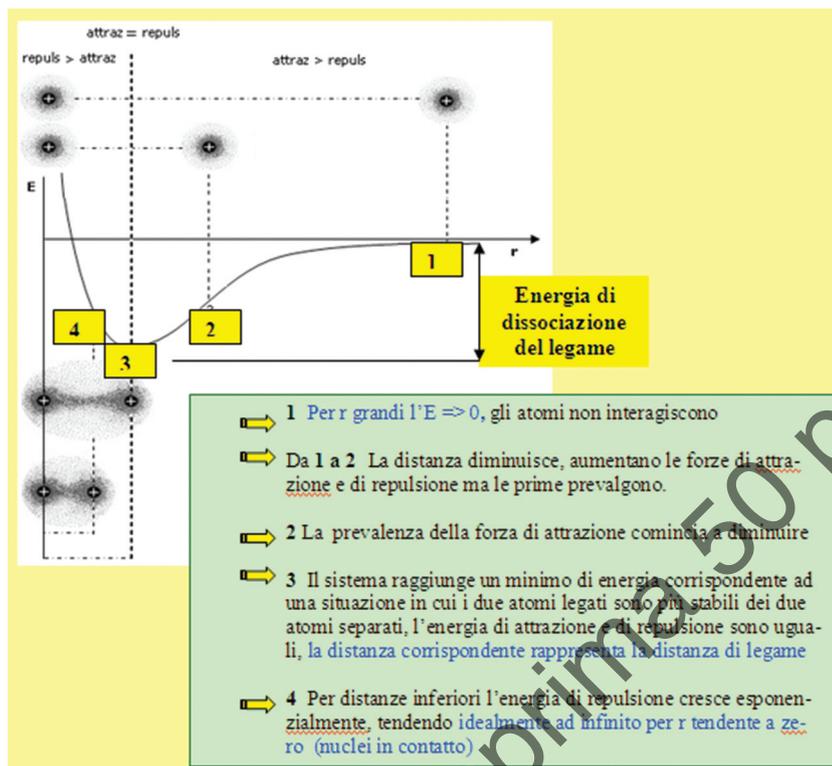


Figura 1.2 Variazione dell'energia potenziale di due atomi in funzione della distanza internucleare: curva di Morse.

La distanza corrispondente alla condizione di equilibrio, e quindi di stabilità del legame, è definita **lunghezza del legame**, parametro dell'ordine di grandezza dei Picometri ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$); ogni ulteriore avvicinamento degli atomi causerà un aumento delle forze repulsive in misura maggiore di quelle attrattive, con conseguente tendenza del sistema a ritornare alla distanza di equilibrio.



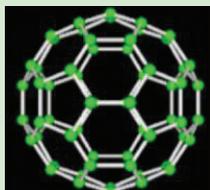
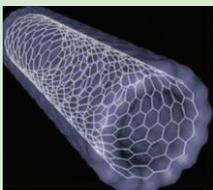
Videolezione: la curva di Morse

CURIOSITÀ FULLERENI e NANOTUBI

Nell'ottobre del 1996 fu assegnato il premio Nobel per la scoperta della molecola di **fullerene**, l'unica forma finita del **carbonio** (il diamante e la grafite sono solidi a reticolo infinito).

I fullereni vengono ora prodotti artificialmente con un sistema di vaporizzazione del carbonio ad alta temperatura ma sono stati ritrovati in minime percentuali anche nella miniera di carbone di Yinpinglang, in Cina e in un meteorite caduto in Messico.

La molecola di fullerene si combina in **aggregati C_{60}** , con una struttura simile a quella di un pallone da calcio (icosaedro) ed è formata da 12 pentagoni e 20 esagoni. Questa molecola ha aperto le frontiere per lo studio delle nanotecnologie ed ha svariate applicazioni ad esempio nel campo della cura e della diagnostica medica in cui viene usato per trasportare atomi o traccianti radioattivi fino alle cellule tumorali.



I primi **SWNT (Single Wall Nano Tube)** sono stati prodotti nel 1993 e possono essere descritti come tubi in carbonio formati da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche. Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le sue semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni.

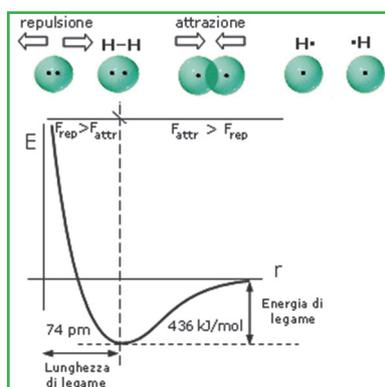
1.2. Il legame covalente

La condivisione degli elettroni conseguente alla formazione di un legame covalente è quindi caratterizzata da un ben determinato valore di energia.

L'**energia di legame**, misurata in KJ/mol, è l'**energia che si libera quando due atomi, allo stato gassoso, passano da sostanza infinita alla distanza di legame** ed ovviamente coincide con l'energia che è necessario fornire al sistema (allo stato gassoso) per rompere il legame, portando i due atomi a distanza infinita.



E' una misura della "forza" di un legame chimico e, per questo motivo, viene a volte impropriamente chiamata **forza di legame**. Consideriamo come esempio reale la formazione del legame covalente in una molecola di H_2 . Come abbiamo già visto nel primo libro, i due atomi di Idrogeno condividono il proprio elettrone per raggiungere la configurazione stabile dell'Elio; leggendo sulla **curva di Morse** il valore di r corrispondente al minimo di energia potenziale, vediamo che la lunghezza del legame nella molecola di Idrogeno è di 74 pm, mentre l'energia del legame si determina dal valore della "**buca di potenziale**", cioè dalla differenza tra l'energia della molecola (corrispondente al minimo della curva) e quella dei due atomi separati, (corrispondente allo zero) ed ha un valore di 436 KJ/mol.



Il legame nella molecola di H_2 è **covalente apolare** e l'analisi effettuata ci permette di affermare che è "**forte**" e **direzionato**, visto che la probabilità che gli elettroni si trovino nello spazio compreso tra i due nuclei è molto elevata, sia perché in questa zona risentono dell'attrazione di entrambi i nuclei, sia perché in questo modo diminuiscono le forze di repulsione tra i nuclei stessi.

Figura 1.3 Andamento della energia in funzione della distanza interatomica per due atomi di idrogeno

Naturalmente, ogni legame possiede una propria stabilità ed una propria lunghezza, come si evidenzia nella seguente tabella:

Legame	Energia di legame (Kj/mole)	Lunghezza di legame (nm)
C-C	370	0.154
C=C	680	0.13
C≡C	890	0.13
C-C	435	0.11
C-H	305	0.15
C-N	360	0.14
C-O	535	0.12
C-F	450	0.14
C-Cl	340	0.18
O-H	500	0.10
O-O	220	0.15
O-Si	375	0.16
N-O	250	0.12
N-H	430	0.10
F-F	160	0.14
H-H	435	0.074

Figura 1.4 Tabella delle energie e delle lunghezze di alcuni importanti legami

Esaminiamo in particolare il legame tra idrogeno e ossigeno, in cui la tendenza del primo atomo a cedere un elettrone è complementare alla tendenza del secondo ad acquistarlo.

Dalla tabella possiamo ricavare che la distanza di equilibrio è di 100 pm e che l'energia di legame è di 500 KJ/mol, valore che evidenzia un legame notevolmente stabile, tipico risultato per un **legame covalente** ma, come sappiamo, in questo caso la coppia elettronica, pur avendo la massima probabilità di trovarsi tra i due nuclei, non è condivisa equamente e staziona preferenzialmente più vicino all'atomo di Cloro.

Approfondendo il concetto di **LEGAME COVALENTE POLARE**, già noto dal primo anno, possiamo affermare che

Il legame è ancora **direzionato e forte** ma il decentramento degli elettroni determina una maggiore densità di carica negativa verso il cloro ed una carenza di cariche negative sull'idrogeno. Le cariche quindi si differenziano con la formazione di una parziale carica negativa (δ^-) sul cloro ed una parziale carica positiva (δ^+) sull'idrogeno (**DIPOLO**)

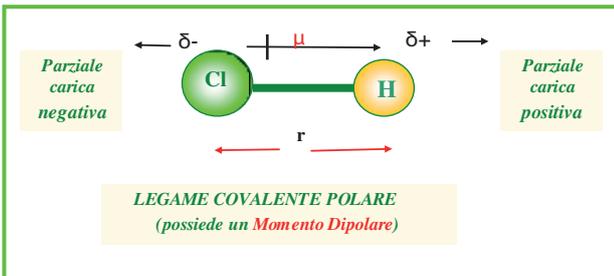


Figura 1.5 Rappresentazione grafica del momento dipolare di un legame covalente polare.

Per chi vuole saperne di più

Per **DIPOLO ELETTRICO** in fisica, si intende un sistema costituito da due cariche elettriche di segno opposto, poste ad una certa distanza (r).

Ogni dipolo è caratterizzato numericamente da un **MOMENTO DIPOLARE**, indicato con la lettera greca μ (μ) e definito dall'equazione

$$\mu = q \cdot r \quad \text{dove} \quad q = (1.16 \cdot 10^{-19} \text{C}) \cdot P$$

- P rappresenta un numero compreso tra 0 ed 1, che, moltiplicato per 100 fornisce la **percentuale di ionizzazione del legame (%I)**

- $(1.16 \cdot 10^{-19} \text{C})$ rappresenta la **carica unitaria dell'elettrone**

- il loro prodotto permette di ottenere la **densità di carica q** (quantità di carica nell'unità di volume)

Il momento dipolare è una **grandezza vettoriale**, il cui verso va, per convenzione, dalla carica negativa a quella positiva.

Se indichiamo con **%I** mediante la percentuale di ionizzazione di un legame, possiamo dire che:

- Per $0 \leq X_A - X_B \leq 2$ il legame aumenta la sua polarità passando da **covalente puro a covalente polare**
- Se **%I supera il 60%**, cioè quando la differenza di elettronegatività, $X_A - X_B \geq 2$, il legame è già da considerarsi a **prevalenza ionica**
- Per $X_A - X_B \geq 3$ il legame è da considerarsi totalmente **ionico** ma questo succede realmente solo per pochi composti come è evidenziato nel grafico.

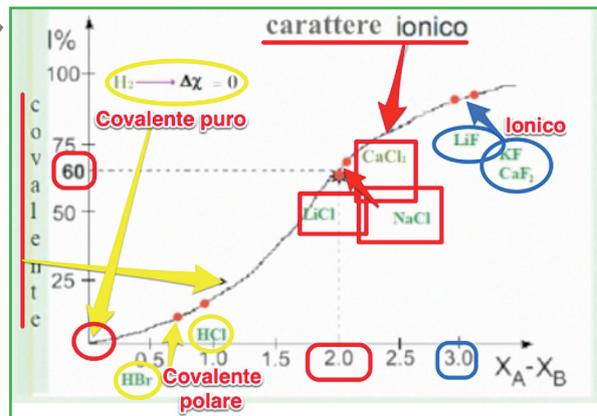


Figura 1.6 Variazione della percentuale ionica di un legame in funzione della differenza di elettronegatività tra i due atomi.



Videolezione: le caratteristiche di un legame

1.3. Il legame ionico

Un **LEGAME IONICO** può essere considerato, in definitiva, come un caso limite di legame covalente polare e si instaura quando esiste una forte differenza di elettronegatività tra i due atomi che sono caratterizzati, quindi, l'uno (il metallo) da un potenziale di ionizzazione molto basso e l'altro (il non metallo) da un'affinità elettronica molto elevata.

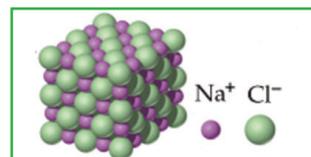


In questo caso nell'interazione tra i due atomi si ha **un completo trasferimento dell'elettrone** da un atomo all'altro, con la formazione di due ioni di carica opposta tra i quali si instaura una forza di tipo Coulombiano.

Se consideriamo cosa succede nell'interazione del **fluoro** con il **potassio** verifichiamo immediatamente che entrambi gli atomi si ionizzano, stabilizzandosi; il primo assume infatti la configurazione del Neon ed il secondo quella dell'Argon, il rapporto di combinazione è quindi di 1 ad 1, rappresentato dal simbolo KF (fluoruro di potassio) come nel cloruro di sodio NaCl.

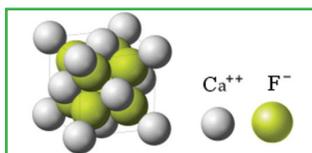
Come abbiamo già accennato nel primo libro, in questo caso il legame è puramente elettrostatico e dato che la forza di natura coulombiana esercitata da una carica si genera uniformemente in tutte le direzioni dello spazio (campo elettrico), il **legame ionico** a differenza di quello covalente **non è direzionale**. L'attrazione tra cariche di segno opposto, come sono cationi ed anioni, non si sviluppa solo in un'unica direzione, ma agisce uniformemente in tutte le direzioni, producendo aggregati ionici macroscopici aventi strutture ben definite, in cui anioni e cationi si alternano in un **reticolo ordinato**.

Il Cloruro di Sodio, ad esempio, forma un grande **reticolato cubico**, in cui ioni di carica opposta si alternano ordinatamente nelle tre direzioni dello spazio per cui ogni ione Na⁺ risulta circondato da 6 ioni Cl⁻ e viceversa. **Tale disposizione ordinata rappresenta lo stato cristallino di un solido.**



Il numero di anioni che circonda un catione all'interno del reticolo cristallino è detto **numero di coordinazione del catione**. Il numero di cationi che circonda un anione all'interno del reticolo cristallino è detto **numero di coordinazione dell'anione**.

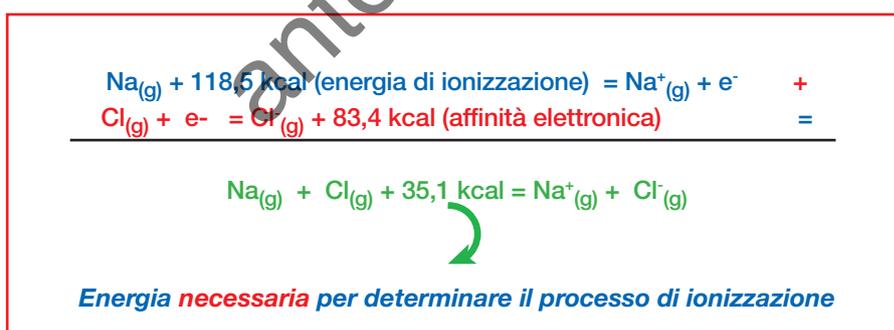
Nei composti ionici dunque, la formula chimica non descrive una struttura molecolare autonoma, ma indica **il rapporto numerico esistente nel cristallo tra ioni positivi e negativi (formula minima)** ed in questo caso è più corretto parlare di **massa (peso) formula** piuttosto che di **massa (peso) molecolare**.



Se la reazione fosse avvenuta tra il **Calcio** ed il **Fluoro**, il Calcio avrebbe ceduto i suoi due elettroni a 2 atomi di Fluoro, ciascuno dei quali ne avrebbe acquistato uno. In tal caso quindi il reticolo ionico è nel complesso neutro se per ciascun ione **Ca²⁺** sono presenti 2 ioni **F⁻**. La formula **CaF₂** (sale binario, **Fluoruro di calcio**) indica dunque che nel reticolo cristallino il **rapporto tra ioni Calcio e ioni Fluoro è 1:2**.

In realtà il processo di formazione del legame ionico deve essere considerato come la somma di due processi differenti.

- il primo consiste nel vero e proprio processo di ionizzazione, con formazione degli ioni allo stato gassoso, idealmente posti a distanza infinita l'uno dall'altro



Video: la sintesi del cloruro di sodio e la formazione del legame ionico

- successivamente gli ioni, sotto l'azione delle forze di attrazione, si avvicinano fino ad una distanza uguale alla somma dei loro raggi ionici in cui il sistema raggiunge un valore di energia minimo (inferiore al sistema iniziale dei due ioni a distanza infinita) determinando un'interazione stabile che porta alla formazione del composto ionico.

L'energia guadagnata è "energia in più" che il sistema formato dal composto ionico stabile **libera** verso l'ambiente.

L'energia liberata nella formazione del **reticolo cristallino** dagli ioni allo stato gassoso, portati da distanza infinita a distanza di legame, è definita come **energia reticolare**. **In prima approssimazione un composto ionico si formerà se l'energia spesa per la ionizzazione verrà compensata dall'energia reticolare.**

La teoria del legame chimico si fonda sulla legge di Coulomb che definisce la forza di interazione tra due cariche

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d}$$

dove Q_1 e Q_2 rappresentano il valore delle cariche elettriche, d la distanza che le separa ed F la forza (attrattiva per cariche opposte, repulsiva per cariche concordi) che si esercita su di esse ed ϵ^0 la costante dielettrica nel vuoto.

1.4. Il legame dativo

Ritorniamo ora su un tipo particolare di legame covalente che si può formare dalla condivisione di un doppietto elettronico non impegnato in alcun legame, messo a disposizione da un **atomo donatore (datore)**, con un orbitale vuoto messo a disposizione da un **atomo accettore**.

Tale legame è detto **legame covalente dativo o di coordinazione** ed una volta formatosi, è indistinguibile da un normale legame covalente.

Il legame dativo può essere rappresentato con una freccia che va dal doppietto solitario dell'atomo **D (datore)** e si dirige verso l'atomo **A (accettore)**.



Molto importante è il caso in cui, nell'atomo **accettore**, l'orbitale vuoto sia il frutto di una promozione di elettroni da un orbitale ad un altro, generalmente degeneri. È il caso dell'Ossigeno per il quale si ammette che, quando sia impegnato in legami di questo tipo, possa avvenire una transizione dalla configurazione più stabile, prevista dalla regola di Hund ad una configurazione meno stabile, nella quale un elettrone viene spostato da un orbitale p semisaturo all'altro orbitale p, generando un orbitale vuoto.



Questa configurazione è leggermente più instabile della precedente, ma permette successivamente la formazione di una molecola stabile, con un guadagno energetico complessivo. Il ragionamento è simile a quello che compie una persona che acquista un bene leggermente più costoso sapendo che comunque ha risparmiato perché ammortizzerà successivamente la sua spesa ad esempio nella manutenzione o nella durata dell'apparecchio.

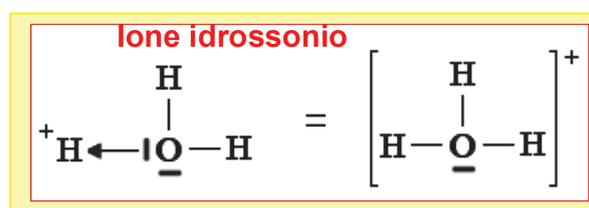
La formazione del legame dativo giustifica la capacità che hanno molti elementi (in particolare gli elementi alla fine di un periodo) di formare un numero variabile di legami con l'ossigeno (valenza variabile) legandosi con esso in diverse proporzioni.

Il Cloro, ad esempio, che possiede una configurazione elettronica superficiale $s^2 p^5$, presenta un elettrone spaiato e ben tre doppietti non condivisi disponibili per legami dativi; se consideriamo la possibilità di formare composti con l'ossigeno, che come sappiamo è l'elemento più elettronegativo dopo il fluoro, questi elettroni potranno essere condivisi e accolti in uno degli orbitali p, vuoto. Si giustifica in tal modo l'esistenza dei quattro composti ossigenati del cloro che abbiamo studiato: l'anidride ipoclorosa Cl_2O , l'anidride clorosa Cl_2O_3 , l'anidride clorica Cl_2O_5 e l'anidride perclorica Cl_2O_7 ed i rispettivi numeri di ossidazione del cloro: **+1** corrispondente all'unico elettrone spaiato, **+3** corrispondente all'elettrone spaiato ed ad un doppietto solitario, **+5** corrispondente all'elettrone spaiato ed ai due doppietti impegnati con i rispettivi atomi di ossigeno ed infine **+7** corrispondente all'elettrone spaiato ed ai tre doppietti solitari, il massimo numero di elettroni che il cloro può impegnare.

Altra applicazione importante del legame dativo si ha nella reazione di dissociazione ionica dell'acqua in ioni H^+ e ioni OH^- . In realtà in soluzione non esistono ioni H^+ liberi poiché essi usano il loro orbitale 1s vuoto per legarsi, tramite legame dativo, ad uno dei due doppietti solitari dell'Ossigeno di una molecola d'acqua, con formazione di ioni **ossonio (idrossonio) H_3O^+** , H^+_{acq} indicati anche come



Una volta che lo ione ossonio si è formato, i 3 atomi di idrogeno sono perfettamente equivalenti ed i tre legami covalenti che li legano all'ossigeno risultano indistinguibili.



Questo tipo di legame, insieme a quello ad idrogeno, ha una grande importanza a livello biochimico, perché essendo meno forte degli altri tipi di legame può formarsi ma anche rompersi facilmente, in una specie di equilibrio regolato dalle condizioni esterne. E' quello che succede ad esempio **nell'emoglobina contenuta nei globuli rossi** dove quattro gruppi chiamati **EME** contengono Fe^{2+} che è in grado di legarsi con un legame di coordinazione con l' O_2 atmosferico, secondo un equilibrio che determina la formazione e la rottura del legame a seconda della pressione parziale dell'ossigeno. In questo modo l'emoglobina è in grado di fissare l' O_2 in un ambiente ricco di tale gas (i polmoni), trasportarlo e rilasciarlo nei vari tessuti ed organi dove la pressione di O_2 è bassa. In assenza di questo meccanismo la quantità di ossigeno che si potrebbe solubilizzare sarebbe troppo bassa per le esigenze metaboliche di un animale di dimensioni superiori ad 1 mm.

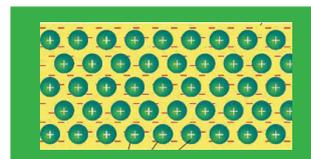


Globuli rossi

1.5. Il legame metallico

Il **legame metallico** è determinato dall'unione di atomi metallici all'interno di un solido.

Tra i modelli più semplici ed intuitivi che descrivono il legame metallico vi è quello di **P. Drude** (1863-1906), secondo il quale gli atomi metallici perdono gli elettroni superficiali trasformandosi in ioni positivi. Gli ioni si ordinano in modo da lasciare il minor spazio vuoto possibile (massimo impaccamento), andando così ad occupare posizioni ben determinate all'interno di precise strutture geometriche.

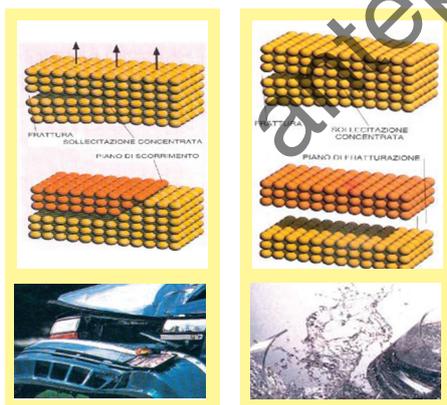


Gli elettroni persi non appartengono più ai singoli atomi, ma a tutto il reticolo solido, modello a mare di elettroni.

Essi sono liberi di muoversi tra gli ioni positivi, garantendo la neutralità del sistema e agendo da collante per i cationi (**elettroni delocalizzati**).

La libertà di movimento degli elettroni all'interno del reticolato cationico fa sì che il legame metallico evidenzia **una natura non direzionale**, non vi sono elettroni localizzati tra i due nuclei che li condividono, come nel legame covalente, che irrigidiscono la struttura. Gli elettroni, carichi negativamente, attraggono gli ioni positivi e tengono insieme i nuclei, garantendo la stabilità della struttura. Gli stessi cationi possono, se sollecitati meccanicamente, muoversi all'interno del mare di elettroni senza che il legame venga spezzato, a differenza di quanto accade in un legame ionico in cui anioni e cationi devono mantenere le loro posizioni reciproche.

La natura non direzionale del legame spiega le caratteristiche di duttilità e malleabilità dei metalli i quali, se sottoposti a sollecitazioni meccaniche, si deformano in modo permanente senza spezzarsi



I materiali duttili si deformano permettendo lo scorrimento degli atomi l'uno rispetto agli altri, in questo modo si riduce la sollecitazione sui legami chimici determinando l'assorbimento di grandi quantità di energia, cosa che non avviene in altri materiali che sottoposti ad una sollecitazione concentrata vanno incontro ad una rottura totale.

La presenza di elettroni liberi è in grado di spiegare anche le proprietà di conducibilità elettrica dei metalli che, sottoposti ad una differenza di potenziale, trasformano il moto caotico degli elettroni in un flusso ordinato (corrente).

Generalmente le forze di coesione nei metalli aumentano al crescere del numero di elettroni di valenza (da Li a Be; da Na a Al; ecc.) e diminuiscono, a parità di elettroni di valenza, all'aumentare delle dimensioni atomiche (da Li a Cs, ecc.)

metallo	Li	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Rb	Cs
T_{cb} (°C)	1347	2970	882.9	1090	2467	774	1484	688	678.4



I legami in cruciverba



Video: le caratteristiche del legame metallico



Esercitati completando il testo

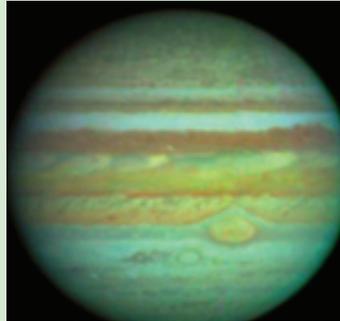
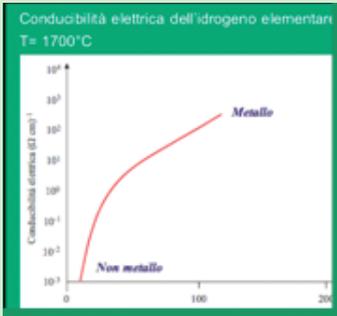


Esercitati con i legami

CURIOSITÀ

Le leghe metalliche sono miscele di metalli o di metalli e non-metalli (soluzioni solide quindi) che solidificando presentano proprietà metalliche. Sono ottenute generalmente a partire dai metalli allo stato fuso e poi raffreddando con cautela.

L'acciaio o la ghisa sono leghe ferrose in cui il ferro supera il 50% del peso della lega e costituisce il metallo base ed il carbonio nel primo caso non supera il valore di 1,7% mentre nella seconda presenta un tenore compreso tra 2 e 4.



L'idrogeno è l'unico elemento del I gruppo che NON si comporta da metallo ma questo è vero solo sul nostro pianeta. Alla temperatura di 1700° C e per Pressioni dell'ordine di 10¹¹Pa (circa 10⁶atm) l'idrogeno elementare acquista carattere metallico. Sebbene tali condizioni non siano normali sulla Terra esse sono simili alle caratteristiche della parte più interna di un grande pianeta come Giove, costituito per più del 90% da idrogeno metallico.

2. La struttura di qualche molecola

2.1 Strutture di Lewis

Ora che il concetto di legame è stato sufficientemente approfondito, cerchiamo di utilizzare il metodo di Lewis, questa volta per evidenziare la struttura di qualche molecola, cominciando da una sostanza molto diffusa ed importante per la vita, l'ossigeno che noi respiriamo.

Consideriamo la configurazione elettronica dell'atomo di ossigeno con i suoi **due elettroni spaiati**, il **completamento dell'ottetto**, si raggiunge dalla interazione di due atomi che quindi formano un aggregato stabile, O₂. Ogni legame è covalente puro (OMOPOLARE), però a differenza dell'idrogeno o del cloro, l'ossigeno ha messo in compartecipazione **due coppie** di elettroni formando due legami. Se indichiamo gli elettroni di legame con dei trattini potremo rappresentare la molecola che si forma in questo modo e dire che l'ossigeno forma un **doppio legame**.



Da analisi energetiche si evidenzia che il doppio legame è più corto e più forte di un legame semplice

Se ci riferiamo all'atomo di azoto verificiamo che dall'interazione delle **tre coppie** di elettroni spaiati

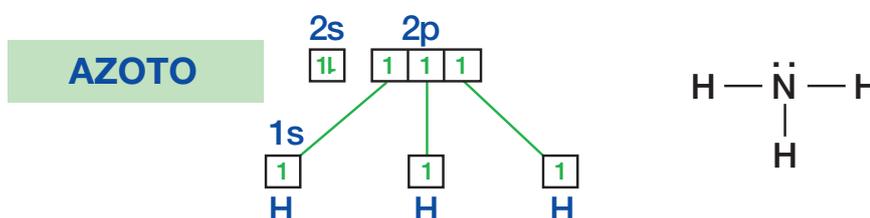


anche in questo caso si forma una molecola biatomica ed ogni legame è **COVALENTE APOLARE** ma questa volta i legami sono tre: l'azoto possiede cioè un **triplo legame**.

Un legame triplo è più corto e più forte di un legame doppio.

E' chiaro quindi che in alcune situazioni una coppia di atomi può dar luogo a più interazioni, mettendo in compartecipazione più doppietti.

Vediamo ora la struttura di Lewis della molecola che si formerà se facciamo reagire insieme idrogeno ed azoto (idruro covalente) e, per non dimenticare quello che abbiamo studiato precedentemente, ricolleghiamo la struttura di Lewis al simbolismo utilizzato per rappresentare la configurazione elettronica.



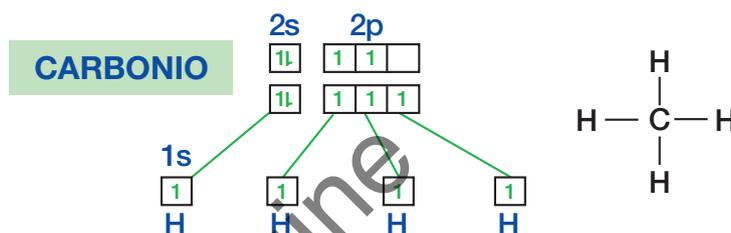
Conosci già questa molecola, l'**AMMONIACA**, ed utilizzando il modello di Lewis se ne chiarisce la struttura. L'azoto ha tre elettroni spaiati mentre l'idrogeno ne ha solo uno per cui, perché si **possa creare una molecola stabile, servono tre atomi di idrogeno** con cui l'azoto formi dei legami semplici.

Soffermiamoci su una molecola molto importante che si ottiene dalla combinazione tra idrogeno e carbonio perché rappresenta un altro esempio legato alla possibilità che ci sia **un riassetamento interno degli elettroni, finalizzato alla formazione di molecole più simmetriche e quindi più stabili**.

Il Carbonio infatti, pur dovendo possedere in base al principio dell'AufBau, la prima delle configurazioni elettroniche rappresentate nello schema successivo, quando si combina con altri elementi, in questo caso con l'idrogeno, assume una configurazione leggermente più energetica, promuovendo un suo elettrone nell'orbitale p; in questo modo, nella formazione di legami, il Carbonio acquista la possibilità di stabilizzare quattro atomi di idrogeno formando la molecola CH₄ che, essendo perfettamente simmetrica, risulta particolarmente stabile. Un grande guadagno energetico complessivo, con una piccola "spesa" iniziale, il meccanismo sarà più chiaro successivamente quando introdurremo il concetto di ibridizzazione degli orbitali.



Video animazione: il carbonio tetravalente



Si dice che la **chimica del carbonio** è **TETRAVALENTE** cioè che con i suoi quattro elettroni spaiati, tende a formare quattro legami per poter raggiungere la configurazione ottetale e questo comportamento caratterizza quasi tutti i composti del carbonio.

CURIOSITÀ

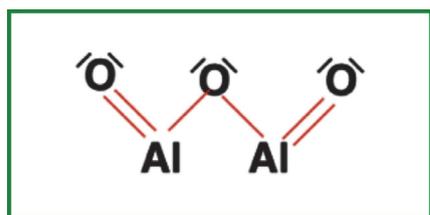
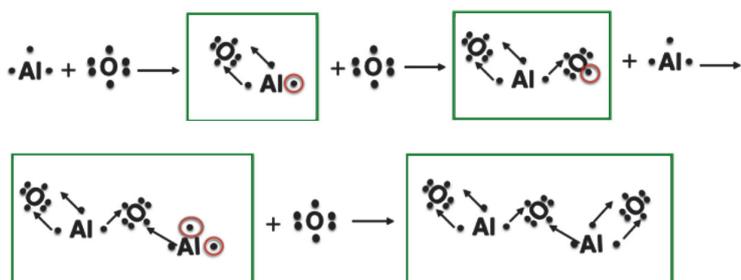
Il **CH₄** è il più piccolo composto che il carbonio può formare ed è quindi il primo di una grandissima famiglia che rappresenta un ramo della chimica, detta **Chimica Organica** perché il C e i suoi composti sono alla base dello sviluppo degli organismi viventi sulla Terra.

Il **CH₄** si chiama **Metano** ed è considerato un combustibile pulito perché essendo una molecola piccola, con un solo atomo di C, quando brucia nel rapporto stechiometrico previsto con l'ossigeno dell'aria, può formare solo anidride carbonica ed acqua, senza formare altri prodotti intermedi che potrebbero essere nocivi.



In tutti questi casi la previsione sul rapporto di combinazione era abbastanza semplice perché l'idrogeno ha un solo elettrone esterno, proviamo ora a prevedere una molecola formata da alluminio ed ossigeno.

L'alluminio ha tre elettroni mentre l'ossigeno ne ha solo due, vediamo cosa succede utilizzando questa volta solo la struttura di Lewis.



Come sai già, un atomo di ossigeno possiede due elettroni spaiati che può utilizzare acquistando due elettroni dell'alluminio per formare due legami, raggiungendo la configurazione del Neon. L'atomo di alluminio però in questo modo non si è stabilizzato perché possiede ancora un elettrone spaiato e, per raggiungere l'ottetto, deve cederlo ad un altro atomo di ossigeno che però in questo modo impegna solo uno dei suoi due elettroni spaiati e quindi reagirà con un'altro atomo di alluminio. Lo spostamento continuerà finché tutti gli atomi coinvolti nella formazione della molecola, complessivamente raggiungeranno l'ottetto. A questo punto la molecola che si è formata è stabile e gli atomi non reagiscono più.



Video animazione: la struttura di Lewis dell'ossido di alluminio

Sembra un gioco ma è ciò che realmente succede in natura e spiega perché il rapporto di combinazione nell'**OSSIDO DI ALLUMINIO** è di due a tre (Al_2O_3).

In questa molecola $\Delta\chi=1,5$ quindi il legame è covalente polare e questo giustifica le caratteristiche di quest'ossido, la cui reattività chimica è caratterizzata da un comportamento intermedio tra un **ossido basico** ed un **ossido acido (OSSIDO ANFOTERO)**.

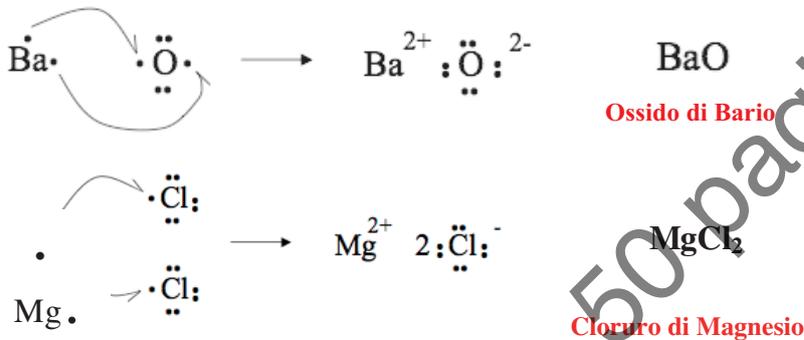
CURIOSITÀ

L'ossido di alluminio Al_2O_3 è il costituente del "**corindone**" un cristallo naturale che può essere rosso (variazione rubino), blu (variazione zaffiro), arancio (variazione padparadshah) e la cui lavorazione dà luogo alle gemme preziose corrispondenti.



2.2 Strutture di Lewis nei composti a carattere ionico

Ritorniamo alla definizione del legame ionico inteso come caso limite del legame covalente polare e in quest'ottica rappresentiamo la struttura di alcune molecole che contengano legami ionici, servendoci delle regole di Lewis:



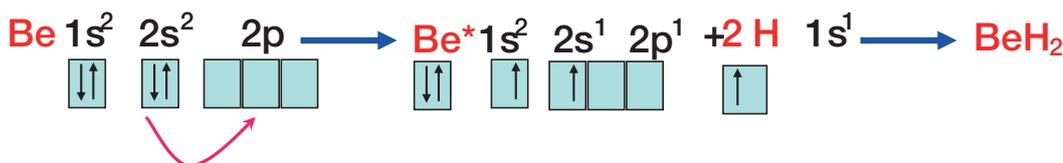
Video animazione: la struttura di Lewis dell'ossido di bario

Anche in questo caso **la struttura di Lewis**, evidenziando il **numero** di legami presenti, ci aiuta a capire **il rapporto in cui gli ioni si combinano nel cristallo ionico**. Nell'Ossido di Bario il legame ha un $\Delta\chi=2,6$ mentre nel Cloruro di Magnesio il $\Delta\chi=2,0$; **in entrambi i casi il legame è a componente ionica predominante**.

Questi semplici esempi chiariscono il successo che il modello di Lewis ha dimostrato nel tempo, permette infatti di intuire, in modo semplice e chiaro, la struttura di molti composti ma sicuramente sono chiari anche i suoi limiti. Il comportamento che finora abbiamo considerato infatti è generale e abbiamo visto che sono tantissimi i composti che seguono la regola dell'ottetto ma in realtà ci sono parecchie eccezioni e sono molti i rapporti di combinazione e le osservazioni sperimentali che questa teoria non è in grado di interpretare.

2.3 Le eccezioni alla regola dell'ottetto

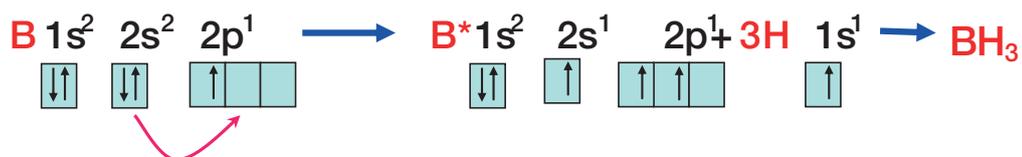
Ad esempio nel caso della combinazione del **Berillio** (2° Periodo, II Gruppo) con l'Idrogeno, non dovrebbero formarsi legami visto che il Berillio non ha elettroni spaiati da condividere in legami covalenti.



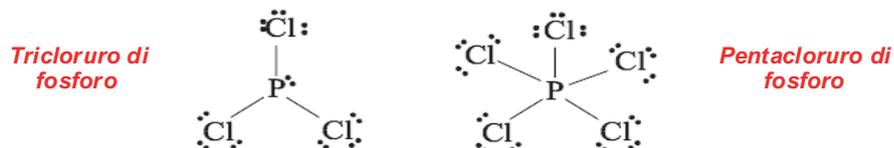
Video animazione: le eccezioni alla regola dell'ottetto

Ma come abbiamo visto l'eccitazione di un elettrone permette la separazione del doppietto di non legame e la possibilità di stabilizzare due atomi di idrogeno con la formazione del composto **BeH₂**, idruro di berillio, che non segue però la regola dell'ottetto (solo **due coppie di legame**, in tutto **4 elettroni**).

Un comportamento simile si ha anche con il Boro (2° Periodo III gruppo) che con il suo elettrone spaiato dovrebbe formare solo un legame con l'Idrogeno, in realtà l'eccitazione di un elettrone anche questa volta permette, con la formazione dei rispettivi legami, di stabilizzare tre atomi di idrogeno formando il composto **BH₃**, idruro di boro, che anche in questo caso non segue la regola dell'ottetto (**6 elettroni**).



Anche per i non metalli del **3° Periodo (Si,P,Cl)**, la **regola dell'ottetto non è sempre rispettata** perché nello stato di valenza compaiono gli orbitali di **tipo d** e questi elementi possono utilizzarli per disaccoppiare degli elettroni di non legame che poi impegnano per formare un nuovo legame, sempre con un guadagno energetico finale. I composti del fosforo con il cloro ad esempio sono due, **PCl₃ (TRIVALENTE)** e **PCl₅ (PENTAVALENTE)**.

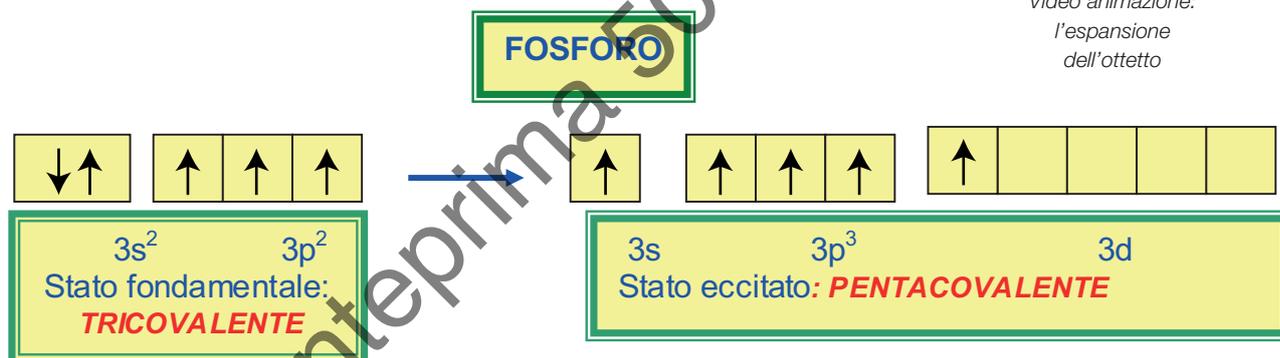


Nel primo caso il fosforo segue la regola dell'ottetto impegnando **otto** elettroni, ma nell'altro composto gli elettroni impegnati sono **dieci**, contraddicendo apparentemente tutto quello che è stato detto finora.

In realtà il comportamento del fosforo può essere chiarito se si considera lo schema seguente che evidenzia come nello stato eccitato l'atomo possa stabilizzare un numero di atomi di cloro superiore, per cui se la quantità di atomi di cloro è sufficiente, il fosforo diventa pentavalente.



Video animazione:
l'espansione dell'ottetto

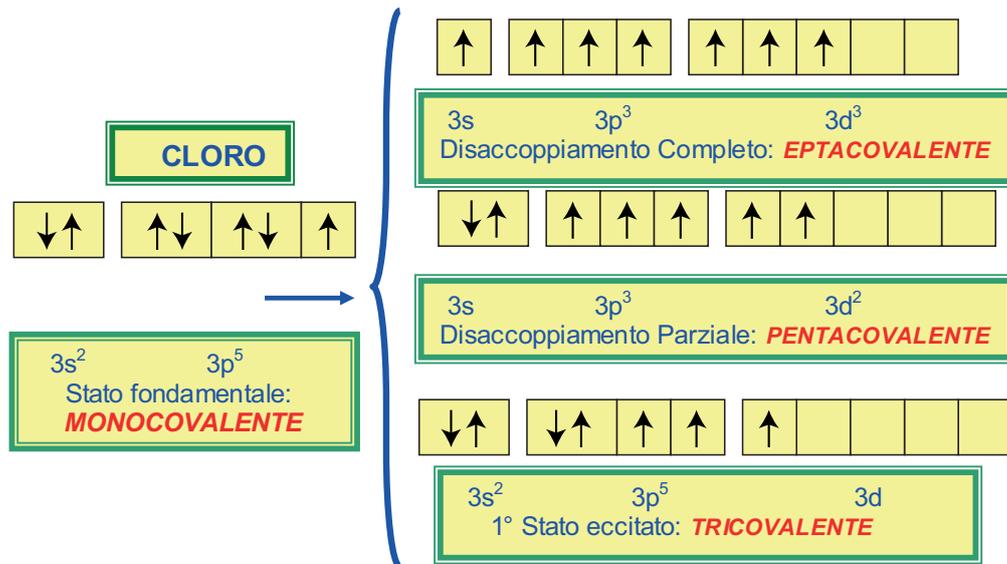


In questo caso parliamo di **ESPANSIONE DELL'OTTETTO** nel senso che **gli elettroni** utilizzati per i legami **sono più di otto** e generalmente questo comportamento si manifesta quando sono impegnati nel legame elementi non metallici che posseggono orbitali di tipo d.

Questo comportamento del Fosforo è comune agli altri elementi che lo seguono nel quindicesimo gruppo (**V-A**).

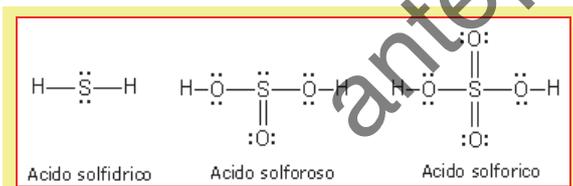
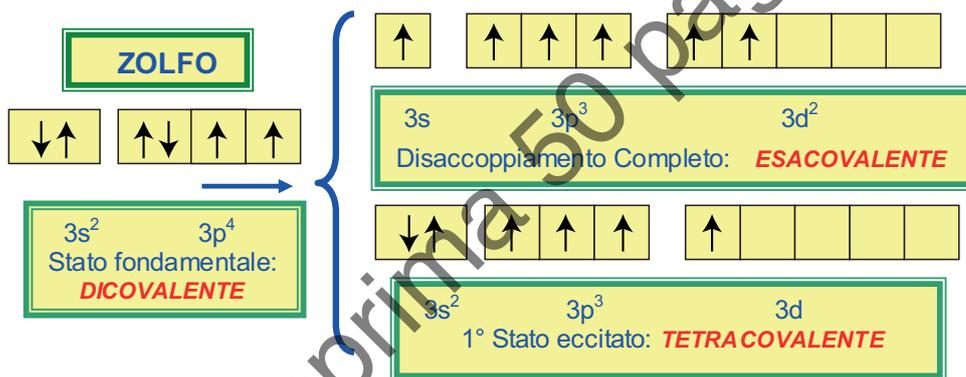
Consideriamo ora **il cloro**, abbiamo già visto dalla configurazione di Lewis che ha un solo elettrone spaiato e che quindi ogni suo atomo forma un legame singolo con l'atomo con cui interagisce, tendendo, per la sua elettronegatività elevata, ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame (HCl, KCl, CaCl₂, ecc.).

Questo però è solo un tipo di comportamento, in realtà in altri casi, ed in particolare con l'ossigeno (l'atomo più elettronegativo dopo il fluoro), la possibilità di formare legami aumenta ed il cloro diventa **TRIVALENTE**, **PENTAVALENTE** o al massimo **EPTAVALENTE** dato che gli elettroni di valenza sono sette. In questo modo a seconda della quantità di reattivo presente, il rapporto di combinazione nelle molecole cambia e la regola dell'ottetto non è rispettata.



In genere gli elementi del diciassettesimo gruppo dopo il **Cloro**, quando si legano possono avere fino a **14 elettroni superficiali**.

Un altro esempio importante di questo tipo di comportamento si ha nello **zolfo**, che come gli altri elementi del sedicesimo gruppo (**VI-A**) che lo seguono, combinandosi può arrivare a **12 elettroni superficiali**.



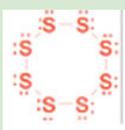
Ad esempio Lo Zolfo completa l'ottetto nell'acido solfidrico (**bicovalente**), mentre arriva a **10 elettroni** nell'acido solforoso (**tetracovalente**) e a **12 elettroni** nell'acido solforico (**esacovalente**).



Videolezione: la struttura di Lewis dell'acido solforico

CURIOSITÀ

Lo zolfo, in natura, si trova sotto forma di solfati e di solfuri, tuttavia si può presentare anche allo stato elementare, in grandi giacimenti per lo più in zone vulcaniche; si ritiene che derivi dalla reazione tra anidride solforosa e acido solfidrico, presenti nei gas vulcanici:



Abbondanza sulla crosta terrestre Ossigeno: 46,1% Zolfo: 0,05%

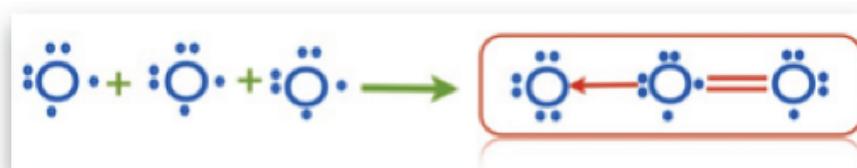
Lo zolfo, a temperatura ambiente, si presenta come un solido giallo trasparente (se ben cristallizzato), costituito da molecole ad anello, non planari (a corona), contenenti otto atomi (S₈), una delle sue forme allotropiche (oltre dieci),

2.4 La risonanza

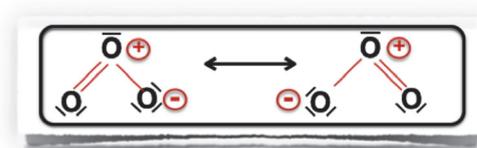
In alcune molecole e ioni, il legame non può essere adeguatamente descritto da una singola struttura di Lewis, ad esempio nell'ozono O_3 , uno stato allotropico dell'Ossigeno, il legame che si forma con il terzo atomo di ossigeno può essere spiegato solo con un legame dativo



Video animazione : la molecola dell'ozono



ma sperimentalmente le **distanze di legame O-O** sono identiche, mentre utilizzando la struttura di Lewis otteniamo un legame semplice ed uno doppio distinti. Per poter spiegare questo fenomeno e continuare ad utilizzare la configurazione di Lewis, si può considerare che dato che gli atomi di ossigeno esterni sono perfettamente identici, il legame dativo possa



formarsi in modo indifferente su uno o l'altro dei due atomi.

La molecola quindi può essere rappresentata da entrambe le forme di struttura che sono indistinguibili.

Questa situazione è comune a molte altre molecole o ioni ed introduce il concetto di **RISONANZA**.

Le due strutture sono equivalenti, nessuna di esse descrive correttamente la molecola O_3 dal momento che è stato osservato sperimentalmente che i due legami O-O sono equivalenti ed hanno **una lunghezza di legame intermedia fra quelle di un legame singolo e di un legame doppio**. La struttura **elettronica reale** dello ione sarà quindi descritta dalla combinazione delle due strutture possibili, dette **forme limite**.

Si parla di risonanza quando per una molecola (o uno ione) sono possibili più strutture di Lewis ugualmente valide. La combinazione delle forme limite, che si differenziano solamente per la posizione degli elettroni del doppio legame e dei doppietti solitari, è detta **IBRIDO DI RISONANZA**.

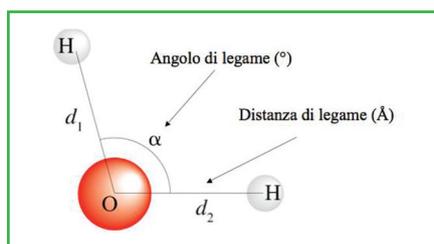
3. La Geometria Molecolare

3.1 Come sono orientati i legami tra di loro?

L'ultimo parametro che caratterizza un legame è la **sua orientazione** che, insieme alla lunghezza, determina l'intera struttura della molecola, che possiede infatti **geometrie spaziali** ben definite.

Queste possono essere determinate sperimentalmente ad esempio utilizzando raggi X, in tal caso si può vedere che molecole con rapporto di combinazione simile, possono avere geometrie totalmente diverse, come ad esempio succede con la CO_2 e la H_2O .

Le strutture di Lewis, in realtà, non danno alcuna indicazione sulla geometria molecolare ma solo su come gli atomi, attraverso i legami, sono connessi fra di loro; tuttavia è possibile assegnare una geometria molecolare ad una molecola di cui è nota la formula di Lewis, facendo uso di un semplice modello chiamato **VSEPR**, dall'inglese Valence Shell Electron Pair Repulsion. E' un modello concettualmente molto semplice che permette di trarre conclusioni qualitativamente corrette riguardo la geometria, senza spiegare i legami chimici all'interno della molecola.



Valence
Shell
Electron
Pair
Repulsion

3.2 Il modello VESPR

Il modello VESPR è basato sull'assunzione che le **coppie di valenza di un atomo si dispongano in modo tale da rendere minima la repulsione reciproca**, cioè alla massima distanza possibile. Le coppie elettroniche non condivise si comportano come quelle di legame, ma **occupano uno spazio maggiore** rispetto a queste ultime in quanto risentono dell'attrazione di un solo nucleo, determinando di conseguenza una maggiore repulsione.

Nella teoria VSEPR i legami doppi e tripli vengono considerati alla stregua di legami semplici e la geometria di una molecola dipende unicamente dal numero di legami e dalle coppie solitarie che presenta l'**atomo centrale (A)**, la cui somma fornisce il **numero sterico (NS)**

$$\text{numero sterico (NS) dell'atomo centrale A} = \text{numero legami} + \text{numero coppie solitarie}$$

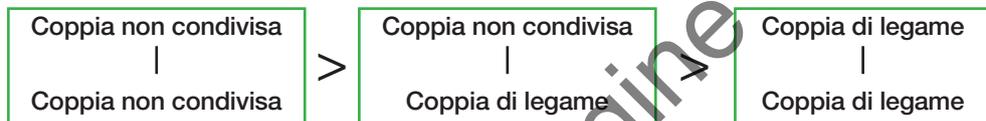
Ad ogni valore del numero sterico corrisponde una particolare geometria

In generale, ricordando che in una coppia solitaria entrambi gli elettroni sono vicini ad un solo nucleo e quindi tendono ad occupare uno spazio maggiore rispetto ad una coppia di legame i cui elettroni sono condivisi tra due nuclei, possiamo rifarci allo schema successivo per fare delle previsioni generali sull'angolo di legame.

La repulsione tra le coppie di elettroni aumenta nel seguente ordine:



Video animazione:
VSEPR



la **geometria molecolare** vera e propria si riferisce **alle posizioni degli atomi** e non delle coppie solitarie ed è quindi determinata **direttamente solo dalla disposizione delle coppie leganti** in quanto solo a queste corrisponde un atomo legato all'atomo centrale.

Tuttavia la **presenza di coppie solitarie altera la disposizione delle coppie leganti** e pertanto ne **influenza indirettamente la geometria molecolare**.

3.3 Le strutture molecolari

Se indichiamo con **A** l'atomo centrale, **X_m** il numero di atomi legati a quello centrale (quindi il numero di legami presenti nella molecola) e con **E_n** il numero di doppietti solitari dell'atomo centrale, la tipologia di struttura della molecola si può schematizzare nella formula generale **AX_mE_n**.

Molecole AX₂

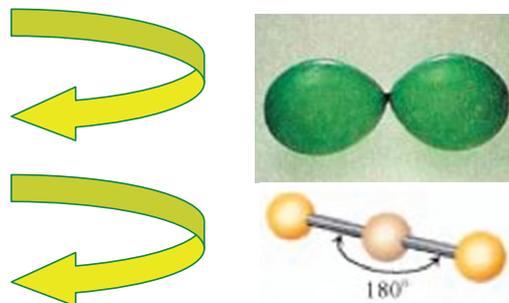
Le strutture molecolari più semplici sono del tipo **AX₂**

Sono molecole triatomiche, con **due soli legami** e **nessun doppietto solitario** sull'atomo centrale, **in base alla ipotesi della teoria VESPR risultano lineari** in quanto le due coppie di legame, respingendosi, si dispongono in modo simmetrico alla massima distanza, corrispondente ad un angolo di 180°.

Due coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 180°

Molecola lineare



AX₂

$$\text{NS} = 0 + 2 = 2 \quad \longrightarrow \quad \text{Geometria lineare}$$

Come abbiamo detto, i legami possono essere indifferentemente singoli, doppi o tripli. Presentano, ad esempio, geometria lineare **l'Idruro di Berillio (BeH₂)**, **l'Anidride Carbonica (CO₂)** e **l'Acido Cianidrico (HCN)**



Molecole AX₃ e AX₂E

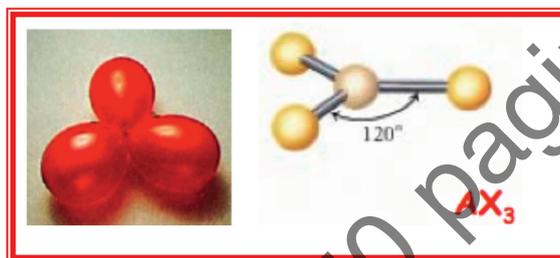
Entrambe le tipologie presentano **NS=3**.

Le molecole con struttura **AX₃** hanno molecole **con tre legami** e **nessun doppietto solitario**, **in base all'ipotesi della teoria VESPR** le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza in modo equidistante, su di un piano a 120° l'una dall'altra.

Tre coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 120°

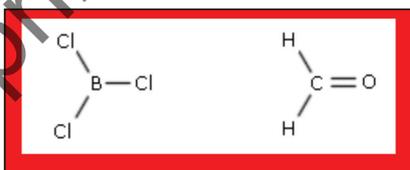
Molecola trigonale piana



$$NS = 3 + 0 = 3$$

- Geometria trigonale planare (120°)

Presentano, ad esempio, geometria trigonale planare il **cloruro di Boro (BeCl₃)** e l'**aldeide formica (H₂CO)**.

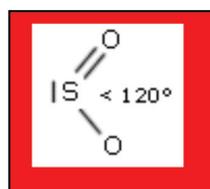


Le molecole con struttura **AX₂E** possiedono **due legami** ed un **doppietto solitario**, **in base alla ipotesi della teoria VESPR** le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una **geometria trigonale planare** ma con un **angolo di legame leggermente inferiore a 120°** a causa della maggior repulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame.

$$NS = 2 + 1 = 3$$

- Geometria trigonale planare (angolo < 120°)

Presenta una geometria di questo tipo l'**anidride solforosa, SO₂**



Video You Tube: la struttura molecolare spiegata con i palloncini

Molecole AX_4 , AX_3E , AX_2E_2

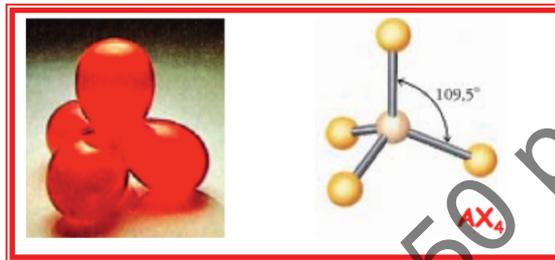
Tutte queste tipologie di molecole possiedono un $NS = 4$.

Le molecole AX_4 hanno **quattro legami e nessun doppietto solitario**, *in base alla ipotesi della teoria VESPR* le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza e **risultano tetraedriche**, con le coppie di legame disposte in modo equidistante con **angoli di legame di $109,5^\circ$** .

Quattro coppie elettroniche di legame

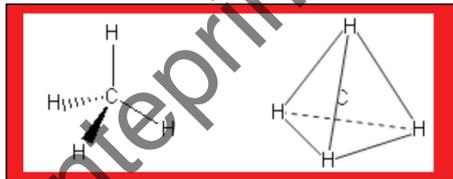
Repulsione minima, disposizione a $109,5^\circ$

disposizione tridimensionale, verso i vertici di un Tetraedro



$NS = 4 + 0 = 4$ → Geometria tetraedrica

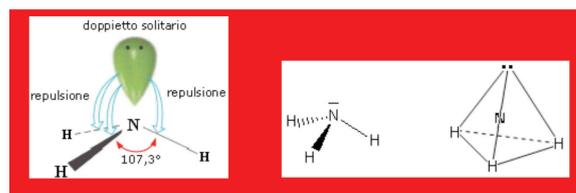
E' il caso del **metano, CH_4** .



Le molecole AX_3E hanno **tre legami** ed **un doppietto solitario**: *in base alla ipotesi della teoria VESPR* le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo **una geometria piramidale di derivazione tetraedrica**, con la coppia solitaria ad un vertice del tetraedro che comprime gli **angoli di legame**, portandoli ad **un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica**.

$NS = 3 + 1 = 4$ → Geometria piramidale (derivazione tetraedrica)

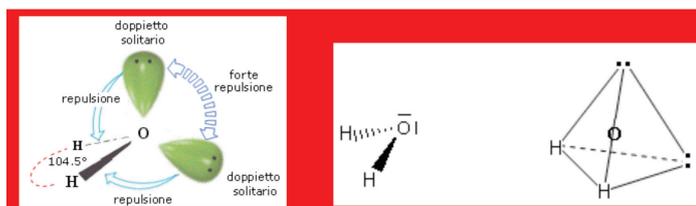
E' il caso dell'**ammoniaca, NH_3** , la cui molecola piramidale presenta angoli di legame di circa 107° .



Le molecole AX_2E_2 presentano **due legami e due doppietti solitari**, *in base alla ipotesi della teoria VESPR* le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo **una geometria angolata di derivazione tetraedrica**, con le due coppie solitarie ai due vertici del tetraedro che esercitano una forte repulsione e comprimono l'angolo di legame, **portandolo ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica**.



E' il caso dell'**acqua (H_2O)** la cui molecola angolata presenta un angolo di legame di **104,5°**.



Molecole AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3

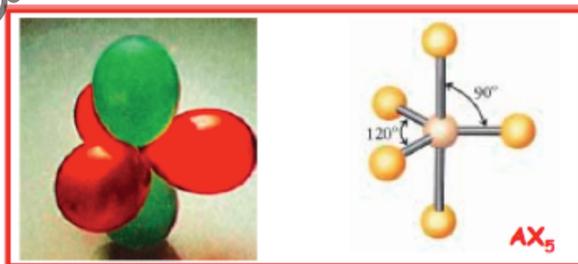
Tutte queste tipologie di molecole possiedono un **NS = 5**. Per il nostro grado di approfondimento consideriamo solo la prima.

Le molecole AX_5 hanno **cinque legami e nessun doppietto solitario**, *in base alla ipotesi della teoria VESPR* le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una configurazione **bipiramidale trigonale**, con tre legami che si dispongono su di un piano (**legami equatoriali**) a **120°** l'uno dall'altro e gli altri due legami (**legami assiali**) **disposti perpendicolarmente**, uno sopra e l'altro sotto al piano equatoriale, a formare due piramidi unite per la base triangolare. Sono molecole in cui si verifica l'espansione dell'ottetto.

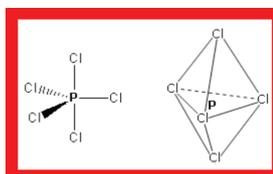
Cinque coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 120° e 90°

Disposizione Trigonale Bipiramidale



E' il caso del **Pentacloruro di Fosforo, PCl_5**



Per chi vuole saperne di più

Le posizioni assiali ed equatoriali non sono equivalenti: nel caso della presenza di coppie solitarie queste preferiscono disporsi in posizione equatoriale

NS= 5 +0	NS= 4+1	NS= 3+2	NS= 2+3
AX₅	AX₄E	AX₃E₂	AX₂E₃
Nessuna coppia solitaria	Una coppia solitaria	Due coppie solitarie	Tre coppie solitarie
Bipiramidale triangolare	Ad altalena	AT	Lineare
$\begin{aligned} \text{F}_{\text{eq}} \hat{\text{P}} \text{F}_{\text{eq}} &= 120^\circ \\ \text{F}_{\text{eq}} \hat{\text{P}} \text{F}_{\text{ax}} &= 90^\circ \\ \text{F}_{\text{ax}} \hat{\text{P}} \text{F}_{\text{ax}} &= 180^\circ \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{F}_{\text{eq}} \text{S} \text{F}_{\text{eq}} &< 120^\circ \\ \text{F}_{\text{ax}} \text{S} \text{F}_{\text{ax}} &< 180^\circ \end{aligned}$	$\text{F}_{\text{eq}} \text{Cl} \text{F}_{\text{ax}} < 90^\circ$	$\text{F Xe F} = 180^\circ$

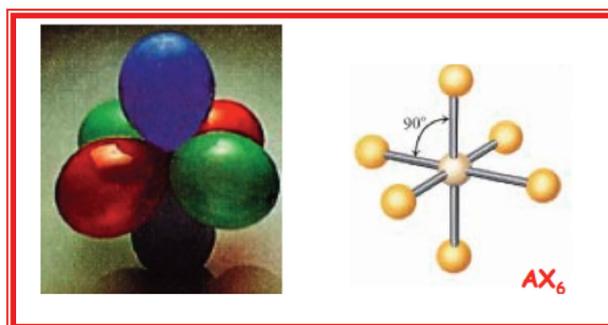
Molecole AX₆, AX₅E, AX₄E₂, AX₃E₃, AX₂E₄

Tutte queste tipologie di molecole possiedono un **NS=6**. Per il nostro grado di approfondimento consideriamo solo la prima. Le molecole **AX₆** possiedono **sei legami e nessun doppietto solitario**, **in base alla ipotesi della teoria VESPR** le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una configurazione con **quattro legami equatoriali distanziati di 90° e due legami assiali, anch'essi a 90°**, per cui la configurazione risulta **ottaedrica**.

Sei coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 90°

Disposizione Ottaedrica

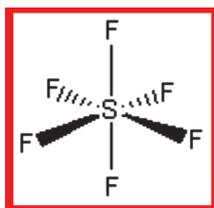


NS = 6+0 = 6 → - Geometria ottaedrica

Presenta questa geometria l'**Esafluoruro di Zolfo SF₆**.



La tabella animata



Nella tabella che segue sono elencate le varie strutture molecolari.

Riassumendo

Geometrie VSEPR					
Coppie solitarie					
	0	1	2	3	4
NS=2	<p>lineare</p>				
NS=3	<p>Trigonale planare</p>	<p>Angolata</p>			
NS=4	<p>Tetraedrica</p>	<p>Piramidale trigonale</p>	<p>Angolata</p>		
NS=5	<p>Bipiramidale trigonale</p>	<p>Altalena o cavalletto (Seesaw o sawhorse)</p>	<p>a forma di T</p>	<p>Lineare</p>	
NS=6	<p>Ottaedrica</p>	<p>Piramidale quadrata</p>	<p>Planare quadrata</p>	<p>a forma di T</p>	<p>Lineare</p>

4. La struttura elettronica delle molecole

Abbiamo finora trattato l'argomento legame in modo da soffermare la nostra attenzione sugli elettroni, proviamo adesso a cambiare la nostra prospettiva e a considerare la struttura elettronica di una molecola in modo concettualmente analogo a quello della struttura elettronica di un atomo. Come ben ti ricorderai è stato possibile individuare la zona dello spazio in cui si ha la massima probabilità di trovare l'elettrone (orbitale atomico) risolvendo l'equazione di Schrödinger, in questo caso il problema è più difficile perché si introducono molte più variabili e l'equazione può essere risolta solo in modo approssimato ma comunque il risultato dell'equazione permette di individuare la zona dello spazio in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni del legame.

Le tipologie di approssimazione sono due

La teoria del legame di valenza →

si basa su un **modello localizzato** di legame ed è improntata a ricavare per ogni coppia di legame una funzione d'onda che è considerata in modo isolato dalle altre

La teoria dell'orbitale molecolare →

si basa su un **modello delocalizzato** di legame, in cui si suppone che gli orbitali atomici nella molecola si combinino per formare orbitali molecolari che comprendano tutta la molecola

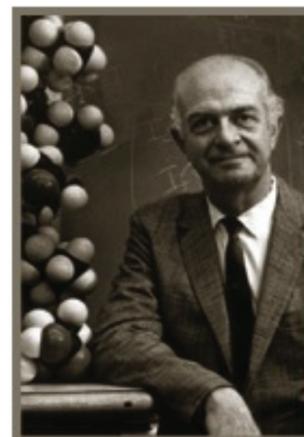
Sono approcci differenti allo stesso problema, noi svilupperemo solo il primo, più intuitivo, considerandone gli aspetti generali senza entrare nella trattazione matematica.

4.1 Teoria del legame di valenza (V. B.)

La teoria del legame di valenza (**Valence Bond Theory**) fu proposta nel 1927 da **W. Heitler** e **F. London** e successivamente ampliata e sviluppata da **L. Pauling** con l'introduzione dei concetti di **risonanza** (1928) e di **ibridazione orbitalica** (1930).

La teoria è la **traduzione, nel linguaggio della meccanica ondulatoria, del concetto di condivisione di elettroni:**

Il legame covalente, che nella teoria di Lewis è visto come una condivisione da parte di due atomi di una coppia di elettroni, è descritto come una sovrapposizione degli orbitali atomici che ospitano i due elettroni spaiati da condividere.

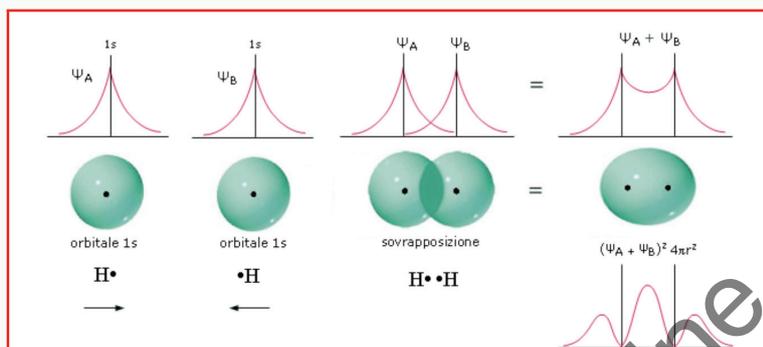


Linus Carl Pauling (1901-1994)
Premio Nobel: 1954 (Chimica),
1963 (Pace)

Il nuovo orbitale appartiene ad entrambi gli atomi legati, ospitando i due elettroni con spin antiparallelo e sarà tanto più forte quanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali atomici, (cioè degli spazi in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni che stanno interagendo).

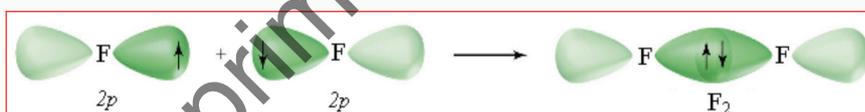
Per chi vuole saperne di più

Nel caso del legame covalente semplice che unisce due atomi di Idrogeno nella molecola H_2 , ad esempio, abbiamo una sovrapposizione di due orbitali $1s$. Se indichiamo i due atomi di Idrogeno con H_A e H_B , le due funzioni d'onda che si sommano sono $\Psi_{A(1s)}$ e $\Psi_{B(1s)}$



La funzione di distribuzione radiale della densità elettronica (probabilità) del nuovo orbitale che si è formato mostra un massimo tra i due nuclei. Si suppone che, quando gli atomi di H si avvicinano, ciascun elettrone condiviso possa passare da un nucleo all'altro, cioè che a distanze ravvicinate i nuclei non 'distinguano' gli elettroni di legame.

Nel formare i legami gli orbitali, se possibile, tendono a massimizzare la regione di sovrapposizione. Gli orbitali di tipo p , ad esempio, tendono a sovrapporsi lungo il loro asse maggiore. Nella molecola biatomica del Fluoro F_2 , ad esempio, due orbitali $2p$ si sovrappongono lungo l'asse maggiore, utilizzando i lobi aventi il medesimo segno, in modo che la funzione d'onda tra i due nuclei si rinforzi, aumentando la densità elettronica.



Per riuscire ad intuire meglio questo concetto puoi riferirti a ciò che succede quando due stazioni radio emettono su frequenze che danno origine a interferenza, in seguito alla sovrapposizione delle onde radio emesse; da un punto di vista matematico le funzioni d'onda (Ψ_A e Ψ_B) dei due orbitali si sommano per dare una nuova funzione d'onda che descrive un nuovo orbitale ($\Psi_A + \Psi_B$), appartenente alla molecola.

Dal punto di vista qualitativo la Teoria del Legame di Valenza, per la sua applicazione, prevede:

- Che la **differenza di elettronegatività** dei 2 atomi **non sia maggiore di 2** (altrimenti il legame assume carattere prevalentemente ionico).
- Che **ognuno dei due atomi debba contribuire alla formazione del legame** con un suo orbitale atomico
- Che le energie dei due orbitali coinvolti **non debbano essere troppo diverse** tra loro.
- Che si utilizzino **solo orbitali atomici contenenti elettroni spaiati**, trascurando gli altri
- Che gli atomi formino un **numero di legami pari al numero di elettroni disaccoppiati** nel loro livello energetico più esterno, questo **indipendentemente dal raggiungimento dell'ottetto**.
- Che gli atomi debbano congiungersi lungo **una direzione** che **permetta la massima sovrapposizione degli orbitali**.
- Che la sovrapposizione degli orbitali, **quando possibile, debba avvenire lungo l'asse internucleare**, dove gli elettroni subiscono l'attrazione contemporanea di entrambi i nuclei, in tal modo si formano legami particolarmente forti chiamati **legami σ** . L'elevata densità elettronica nella zona internucleare agisce da "collante" fra i due atomi, rendendo **minime le repulsioni internucleari ed interelettroniche e massima l'attrazione elettrone-nucleo**.

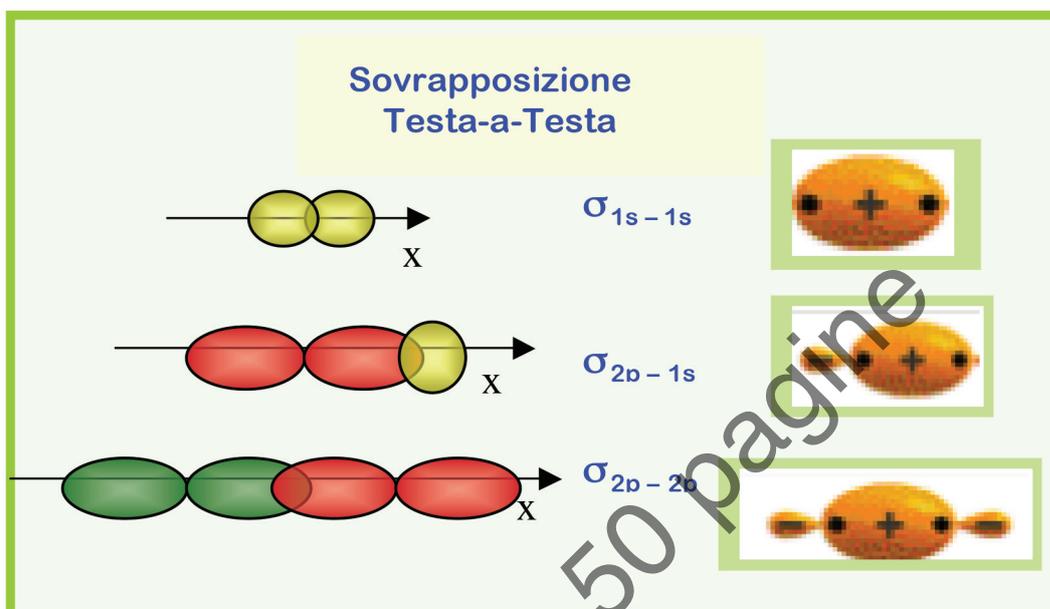
Tale tipo di sovrapposizione, detta testa a testa, è possibile tra due orbitali di tipo s o uno di tipo s e uno di tipo px o ancora tra due orbitali di tipo px (se con l'asse x indichiamo l'asse internucleare). L'energia dei legami corrispondenti è direttamente proporzionale alla densità elettronica internucleare, per cui l'ordine di stabilità crescente è

$$\sigma_{2p-2p} < \sigma_{2p-1s} < \sigma_{1s-1s}$$



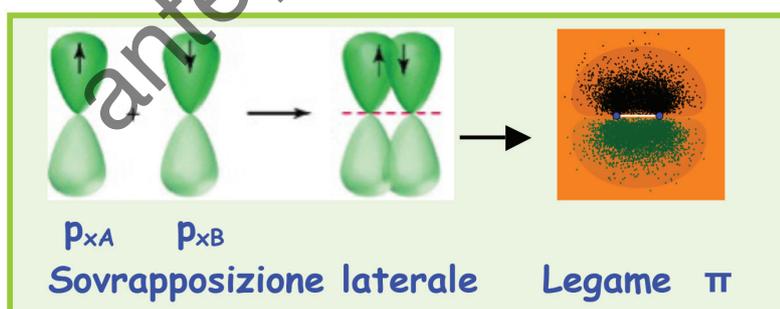
Video animazione:
il legame sigma

COMUNI LEGAMI σ



Quando gli orbitali non hanno la simmetria corretta per dare origine ad una sovrapposizione testa a testa è possibile **una sovrapposizione laterale**, questo accade con gli orbitali di tipo **p** che hanno direzioni **parallele tra loro e perpendicolari all'asse internucleare**.

Alla distanza di legame, gli elettroni dei due atomi non sono più distinguibili ed occupano prevalentemente lo spazio **sopra e sotto la congiungente dei due nuclei** formando un **legame** chiamato π .



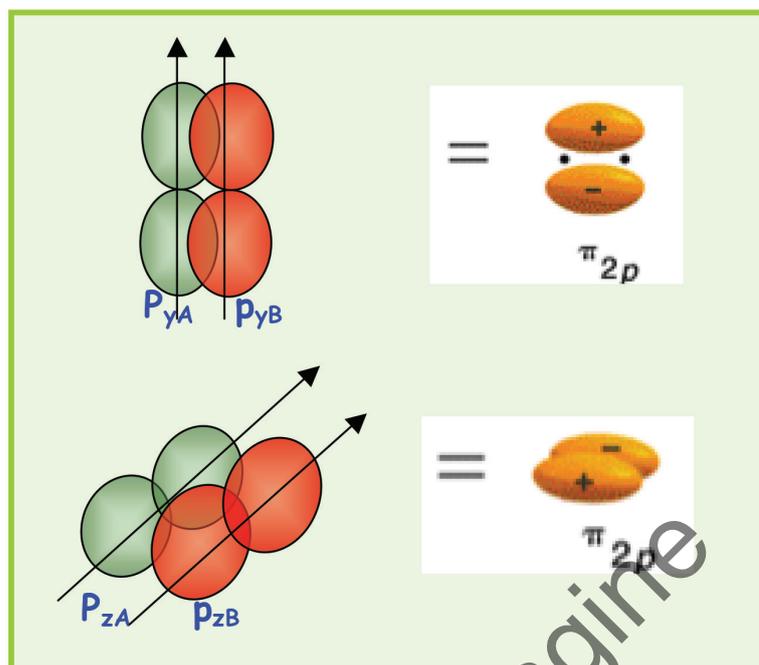
Video animazione:
il legame pi greco

Questo orbitale presenta quindi due calotte simmetriche, che rappresentano lo spazio in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni di legame, mentre nel piano compreso tra queste due zone (**piano nodale**), che contiene l'asse internucleare e quindi i due nuclei, c'è una **probabilità nulla** di trovare gli elettroni di legame (pensa ad un panino con una fetta di formaggio).

La minore sovrapposizione degli orbitali e l'impossibilità per gli elettroni in questo tipo di orbitale di trovarsi nella zona internucleare, per diminuire le repulsioni nucleo-nucleo, rendono **il legame π meno forte di quello σ** .

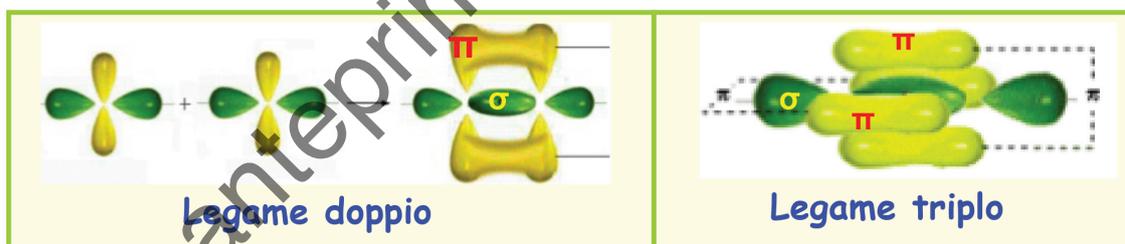
Cambiando la direzione dei due orbitali p (naturalmente sempre paralleli tra loro), cambia di conseguenza anche la direzione del legame π e del piano nodale.

COMUNI LEGAMI

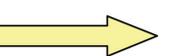


Quando gli atomi della molecola che si è formata posseggono più elettroni spaiati in diversi orbitali p, solo una coppia di orbitali p può generare un **legame σ** lungo la congiungente i due nuclei mentre gli altri genereranno uno o, al massimo, due **legami π** costituiti da due nuvole elettroniche disposte simmetricamente (sopra e sotto) rispetto al legame σ .

Nel primo caso avremo un **legame doppio** e nel secondo un **legame triplo**, il legame σ avrà la direzione dell'asse internucleare mentre il o i legami π , saranno perpendicolari all'asse internucleare e fra di loro.



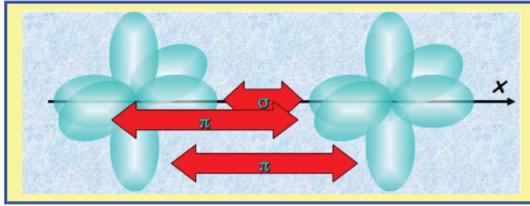
Sintetizzando possiamo dire che in una molecola

- Legame singolo**   **Legame σ**
- Legame doppio**   **Legame σ + un legame π**
- Legame triplo**   **Legame σ + due legami π**



Video animazione:
il triplo legame

Un esempio tipico è fornito dalla molecola biatomica dell'azoto N_2 , in cui ogni atomo di N ha una configurazione $1s^2 2s^2 2p^3$ ed il cui ordine di legame, come abbiamo visto, è 3.



I due atomi di Azoto sovrappongono le tre coppie di orbitali p formando un legame covalente triplo, gli orbitali p_x si compenetrano lungo la congiungente i due nuclei, formando un legame di tipo σ , mentre gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente dando origine a due legami π che presentano un massimo di densità elettronica sopra e sotto l'asse internucleare.

L'azoto N_2 è il costituente principale dell'atmosfera (78,1% in volume, 75,5% n peso) e si separa su grande scala per **distillazione dell'aria liquida**.

È la molecola più abbondante accessibile allo stato elementare, data l'elevata stabilità della molecola dovuta alla presenza di un legame triplo (**Energia di legame= 942 KJ/mol**).

Per questo motivo oltre che come reagente chimico, è usato per la maggior quantità come **gas inerte** nelle industrie per la lavorazione dei metalli, la raffinazione del petrolio e il trattamento degli alimenti) e il 10% circa come **refrigerante** (N_2 liquido, p.e. = $-196^\circ C$ / $77 K$).

4.2 L'ibridizzazione degli orbitali

L'applicazione della teoria del legame di valenza non è però in grado di spiegare le caratteristiche geometriche di molte molecole tra cui due particolarmente importanti, il metano e l'acqua. Nel primo, abbiamo visto che la capacità del Carbonio di formare quattro legami invece di due, come farebbe pensare la configurazione atomica fondamentale, è la conseguenza della promozione di un elettrone in un orbitale p. Ma questo non riesce a spiegare la **simmetria** della molecola ed il fatto che i **quattro legami siano tutti identici per lunghezza, orientamento e forza**. Nell'acqua il **criterio della massima sovrapposizione** degli orbitali prevedrebbe un angolo di 90° , che non è rispettata nella geometria della molecola in cui, come abbiamo visto qualitativamente, applicando la teoria VESPR, l'angolo di legame è di $104,5^\circ$.

L. Pauling per poter spiegare questa realtà sperimentale, ampliò la teoria del legame di valenza ipotizzando la possibilità che gli atomi per formare molecole più stabili potessero utilizzare, oltre che gli orbitali atomici noti **s,p,d**, anche una loro **ricombinazione**, i cosiddetti **orbitali ibridi**.

Questo processo, detto **ibridazione**, è un procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie, che comporta la formazione di **nuove funzioni d'onda** che permettono di individuare nuove zone dello spazio in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni, cioè degli **orbitali che hanno caratteristiche (energia, forma, dimensioni, direzioni) intermedie** rispetto agli orbitali originari.

L'ibridazione interessa orbitali esterni (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso.

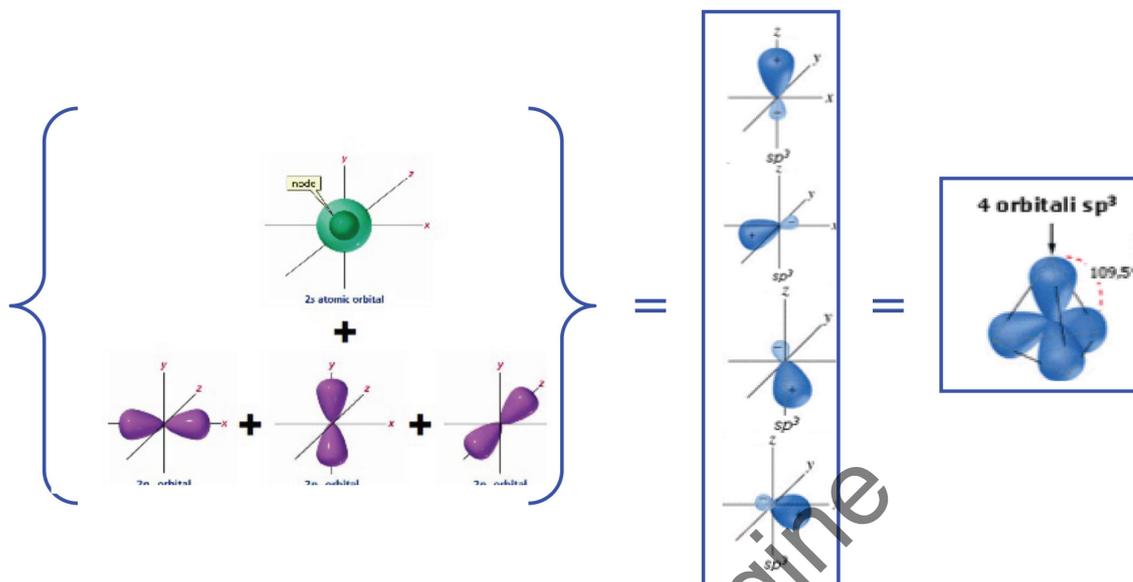
Per ogni combinazione, gli orbitali ibridi che si formano sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra loro, in questo modo consentono agli atomi di formare legami più forti e più stabili di quanto non possa essere fatto dagli orbitali atomici semplici da cui originano.

Gli orbitali ibridi più importanti sono quelli che si formano dalla combinazione di un orbitale **s** con uno o più orbitali **p**, il numero degli orbitali ibridi che si formano coincide con quello degli orbitali atomici semplici utilizzati per l'ibridazione. Naturalmente, utilizzando sempre lo stesso tipo di orbitali atomici, il **risultato della combinazione** cambia se cambia il **numero** di orbitali atomici utilizzato.

Consideriamo quindi le possibili combinazioni numeriche tra questi due tipi di orbitali.

Dalla combinazione di tre orbitali di tipo p ed uno di tipo s, per quanto detto finora, si formeranno quattro nuovi orbitali con caratteristiche intermedie rispetto agli orbitali di partenza.

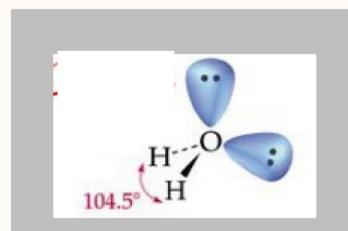
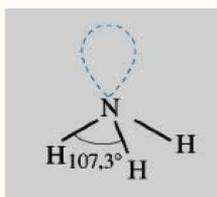
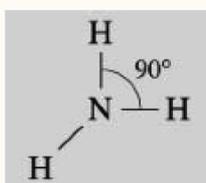
➤ 1 orbitale s + 3 orbitali p \Rightarrow 4 orbitali ibridi sp^3 (s^1p^3)



Tali orbitali sono detti orbitali ibridi sp^3 e possiedono $1/4$ di carattere s e $3/4$ di carattere p , (25% s , 75% p) dal momento che sono ottenuti dalla combinazione di un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$. Gli orbitali ibridi sp^3 sono diretti verso i **vertici di un tetraedro** e, secondo la teoria del Valence Bond, possono sovrapporsi con gli orbitali atomici semplici, o anche ibridati, dell'atomo con cui interagiscono per formare altrettanti legami. E' quello che accade nella molecola del METANO, in cui si formano **quattro legami σ** perfettamente identici che sono il risultato della sovrapposizione dei **quattro orbitali ibridi sp^3** del carbonio con i **quattro orbitali s** dei quattro atomi di idrogeno, confermando le osservazioni sperimentali.

APPROFONDIMENTO

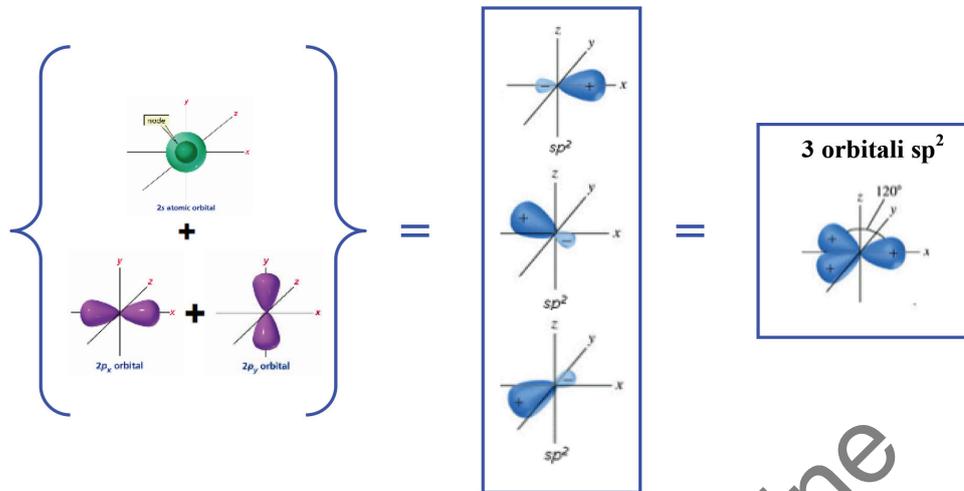
In quest'ottica diventa chiara anche la configurazione dell'AMMONIACA, in cui è l'atomo di azoto a possedere la configurazione elettronica tale da poter dare origine ai quattro orbitali ibridi sp^3 di cui però questa volta solo tre si combinano con i tre orbitali s dei tre atomi di Idrogeno formando altrettanti legami σ perfettamente uguali. Il quarto contiene invece il doppietto di non legame che, non essendo condiviso, possiede un potenziale di repulsione maggiore rispetto agli elettroni di legame e determina una flessione (allontanamento) degli altri legami, giustificando l'angolo di legame leggermente inferiore a quello tetraedrico ($107,3^\circ$).



Nell'acqua è l'ossigeno a utilizzare i quattro orbitali ibridi di cui solo due formano legami dalla sovrapposizione con i due orbitali s dell'idrogeno e gli altri due contengono i due doppietti di non legame, con una conseguente flessione più pronunciata degli orbitali di legame che diminuiscono il loro angolo di legame passando dal valore di $109,5^\circ$ previsto a quello osservato sperimentalmente di $104,5^\circ$

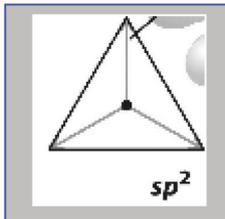
Dalla combinazione di due orbitali di tipo p ed uno di tipo s invece si formeranno tre nuovi orbitali che, avendo un diverso rapporto numerico di combinazione e quindi una minore influenza della tipologia di orbitale p sul risultato finale, risulteranno più corti rispetto agli orbitali sp^3 .

➤ **1 orbitale s + 2 orbitali p** \Rightarrow **3 orbitali ibridi sp^2**
 (s^1p^2)



Tali orbitali sono detti orbitali ibridi sp^2 e possiedono $1/3$ di carattere s e $2/3$ di carattere p , dal momento che sono ottenuti dalla combinazione **di un orbitale 2s e due orbitali 2p**.

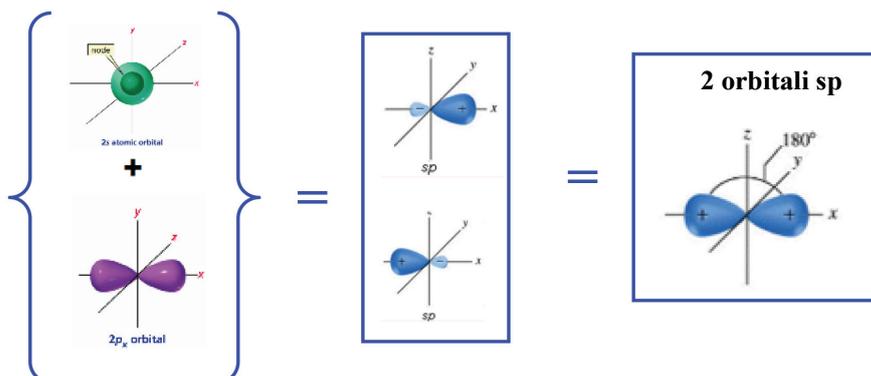
Gli **orbitali ibridi sp^2** sono diretti verso i **vertici di un triangolo equilatero** e possono sovrapporsi con gli orbitali degli atomi con cui c'è interazione per formare **altrettanti legami σ** posti a 120° fra loro.



E' quello che accade nella molecola di **BF_3** che possiede una struttura trigonale planare ed in cui il fatto che i legami B-F siano **uguali** indica che nella formazione dei legami σ l'atomo di F **non utilizza gli orbitali 2s e 2p tal quali, ma 3 orbitali atomici ibridi**, ottenuti dalla combinazione degli orbitali 2s e 2p, ognuno dei quali si sovrappone con un orbitale p (con direzione coincidente con l'asse internucleare) dei tre atomi di Fluoro

Infine considerando l'unione di un orbitale p ed uno s si ottiene un orbitale ibrido che, per l'ulteriore diminuzione dell'influenza dell'orbitale nel rapporto di combinazione, risulta essere meno allungato rispetto ai precedenti.

➤ **1 orbitale s + 1 orbitali p** \Rightarrow **2 orbitali ibridi sp** (s^1p^1)

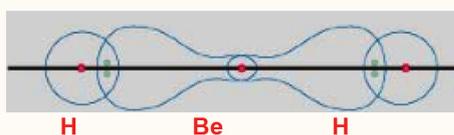


Video You Tube:
 ibridazione degli orbitali

Tali orbitali sono detti orbitali ibridi **sp** e possiedono $1/2$ di carattere **s** e $1/2$ di carattere **p**, dal momento che sono ottenuti dalla combinazione di **1 orbitale 2s e 1 orbitale 2p**.

Gli **orbitali ibridi sp** hanno la **stessa direzione ma verso opposto** e possono sovrapporsi con gli orbitali degli atomi con cui c'è interazione per formare **altrettanti legami σ** posti a **180°** fra loro.

Una conferma della esistenza di questo tipo di orbitale è confermata dalla struttura lineare della molecola di **BeH₂** e dal fatto che i legami Be-H siano uguali indicando che nella formazione dei legami σ l'atomo di Be **non utilizza gli orbitali 2s e 2p tal quali, ma due orbitali atomici ibridi**, ottenuti dalla combinazione degli orbitali 2s e 2p.



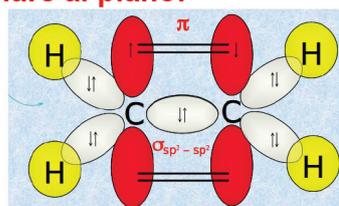
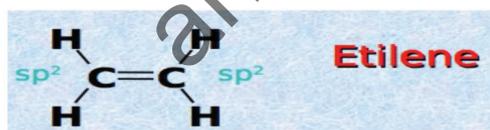
Nel caso della formazione degli orbitali ibridi **sp²** ed **sp**, non tutti gli elettroni contenuti negli orbitali atomici p sono utilizzati nel processo di ibridizzazione, per cui è possibile che l'elettrone spaiato contenuto nell'orbitale p atomico rimasto tale quale, possa formare altri legami questa volta di tipo π , in seguito alla "sovrapposizione laterale" con orbitali p di altri atomi presenti nella molecola.

In alcuni casi lo **stesso atomo** può utilizzare diversi tipi di orbitali ibridi a secondo del tipo di atomo con cui è legato o in base al diverso tipo di rapporto di combinazione esistente nella molecola, naturalmente sarà utilizzata la situazione che porterà allo stato energetico più stabile e tutto ciò influirà sulla geometria molecolare, determinata essenzialmente dalla direzione degli orbitali ibridi e dei conseguenti legami.

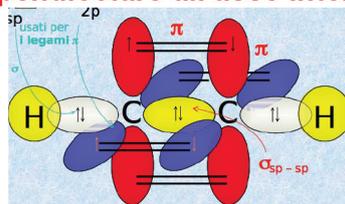
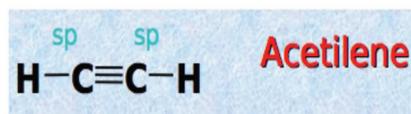
Per chi vuole saperne di più

Il carbonio è uno degli atomi che può ibridare in modo diverso a secondo del rapporto di combinazione con gli atomi di idrogeno. Nel metano il rapporto è di 1 a 4 ma ad esempio nell'etilene C₂H₄, un altro composto organico caratteristico, il rapporto è di 1 a 2 e nell'acetilene, C₂H₂ il rapporto è di 1 a 1.

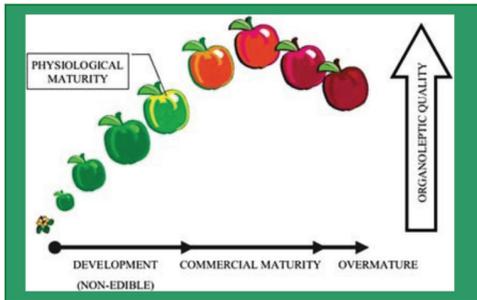
Per il metano abbiamo visto che l'ibridizzazione è **sp³**, nell'etilene, invece, la struttura ed il rapporto di combinazione concordano con un'ibridizzazione **sp²** e con la formazione di **tre orbitali σ planari** e ad **un orbitale π perpendicolare al piano**.



Nell'acetilene infine ogni carbonio ibridizza formando due orbitali **sp** identici che originano **due orbitali σ lineari** e due orbitali **π ognuno perpendicolare all'asse internucleare**



CURIOSITA'



L'ETILENE

Alcuni tipi di frutta come la mela, la banana, il melone e tanti altri, chiamati climaterici, nella fase finale della maturazione, cioè quando aumentano il loro contenuto zuccherino, producono etilene in quantità progressivamente maggiore proprio per innescare la maturazione. Questo viene sfruttato dagli agricoltori per poter raccogliere il prodotto prima della maturazione invece di aspettare che il fenomeno si innesti naturalmente, per poterlo trasportare e conservare più a lungo. Tutti i frutti, infatti sono poi portati allo stesso grado di maturazione in locali di stoccaggio dopo avere insufflato etilene gassoso, anche se questo va a discapito delle caratteristiche organolettiche.

L'ACETILENE

L'acetilene è contenuto in bombole con ogiva di colore bruno rossiccio, sotto forma di gas disciolto; allo stato puro è un gas incolore, con densità inferiore a quella dell'aria, con un debole odore simile all'aglio. L'acetilene quando brucia in presenza di ossigeno produce la temperatura di fiamma più alta fra quelle conosciute (3000-3100 °C), per esempio la combustione di idrogeno con ossigeno dà una temperatura di fiamma di circa 2500°C; per il suo elevato potere calorifico viene utilizzato in combinazione con l'ossigeno per svolgere operazioni di taglio e saldatura. La saldatura ossiacetilenica è un procedimento che, non richiedendo energia elettrica, è stato fra i primi ad essere studiato ed utilizzato fin dagli inizi del XX secolo. I materiali che possono essere saldati con questo tipo di procedimento sono: acciai, ghise, alluminio e relative leghe rame. Il rischio prevalente è determinato dalla sua elevata infiammabilità e dalla capacità di formare miscele esplosive con l'aria su un vasto spettro di concentrazioni.

Quando gli atomi coinvolti nei legami contengono un numero elevato di elettroni è possibile che la configurazione elettronica presenti qualche elettrone spaiato negli orbitali di tipo d o che in seguito a delle promozioni energetiche, degli elettroni possano passare da orbitali p ad orbitali d. Per questo tipo di atomi quindi, sono ipotizzabili ibridazioni più complesse che coinvolgono anche quest'ultima tipologia di orbitali e che permettono di spiegare, con migliore rigore matematico, "l'espansione dell'ottetto" della teoria di Lewis e le geometrie molecolari che abbiamo studiato con la teoria VSEPR.

Riassumiamo con uno schema le principali teorie sui legami primari citando per ultima anche la Teoria degli Orbitali Molecolari che però non tratteremo.

Strutture di Lewis:

il metodo più semplice per costruire le molecole e predire il numero di legami

Valence Shell Electron Pair Repulsion theory (VSEPR):
una teoria semplice per predire la struttura geometrica delle molecole

Teoria Valence Bond (VB):

una teoria quantomeccanica per predire i legami basandosi sull'ibridizzazione degli orbitali atomici e la loro sovrapposizione

Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO):

una teoria quantomeccanica più accurata per spiegare i legami, le strutture e le proprietà delle molecole

Ibridazione	Geometria	Molecola
sp	lineare	
sp ²	Trigonale planare	
sp ³	Tetraedrica	
sp ³ d	Bipiramidale trigonale	
sp ³ d ²	Ottaedrica	
sp ³ d ³	Bipiramidale pentagonale	



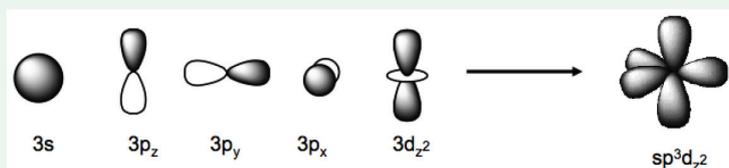
Video You Tube: la composizione degli orbitali



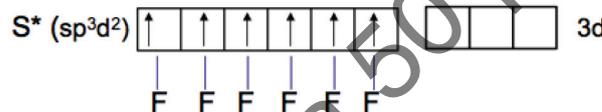
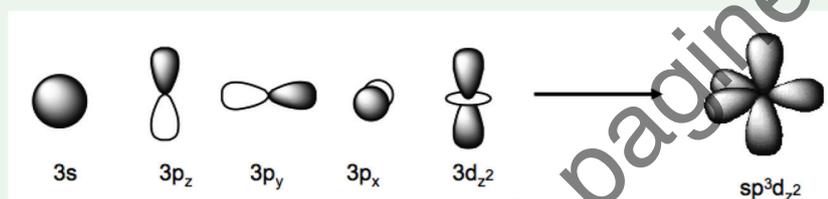
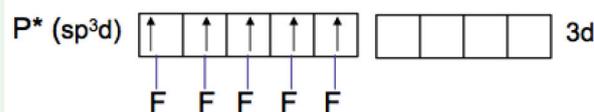
Video You Tube: le strutture geometriche delle forme allotropiche del carbonio

Per chi vuole saperne di più

Ad esempio gli orbitali ibridi ottenuti dalla combinazione lineare di un orbitale s, tre orbitali p ed un orbitale d sono cinque, perfettamente uguali e sono indicati come orbitali sp^3d^2



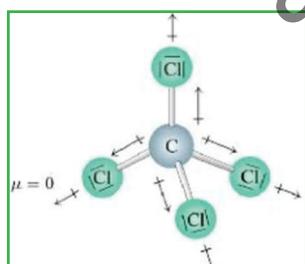
E' il caso del fosforo che nella sua forma pentacovalente forma composti come il pentacloruro di fosforo PF_5 , in cui il fosforo possiede cinque legami perfettamente uguali, giustificabili solo con un' ibridizzazione degli orbitali atomici in cui utilizza l'unico dei cinque orbitali d parzialmente pieno



Nel caso invece, della molecola SF_6 , che presenta sei legami identici, la struttura ricavata sperimentalmente è giustificabile solo con la presenza di sei orbitali ibridi sp^3d^2 ottenuti dalla combinazione di un orbitale s, tre orbitali p e due orbitali d, tutti, come abbiamo visto, parzialmente riempiti nella forma esavalente dello zolfo.

5. I legami secondari

5.1 La polarità delle molecole

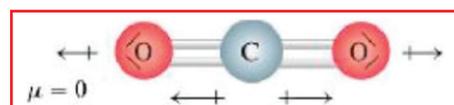


Abbiamo già definito il momento polare associato ad un legame chimico e abbiamo visto come questo influisca sulle sue caratteristiche di reattività e sulla sua "forza", adesso allarghiamo il concetto di polarità passando dal singolo legame all'intera molecola. E' chiaro che in questo caso diventa importantissimo lo studio fatto sulla geometria molecolare, perché l'orientazione dei singoli legami ed in generale la struttura della molecola, influirà sul momento dipolare totale che, come tutti i vettori, sarà il risultato della somma vettoriale dei singoli vettori.

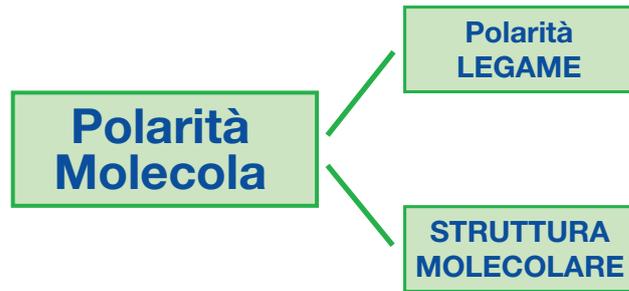
Consideriamo il caso emblematico della molecola di CF_4 , singolarmente il legame C-F possiede un momento dipolare abbastanza alto per la differenza di elettronegatività tra i due atomi e la lunghezza ridotta del legame, ma se consideriamo il contributo di tutti e i quattro legami le cose cambiano. La struttura di questa molecola presenta infatti quattro legami perfettamente identici orientati secondo i vertici di un tetraedro, la perfetta simmetria della struttura determina come conseguenza che la somma vettoriale dei dipoli associati ad i singoli legami si annulli.

Nonostante la forte polarità del legame C-F, la molecola nel suo insieme è APOLARE.

La stessa situazione di simmetria, anche se questa volta lineare, si ritrova nella molecola della CO_2 in cui i doppi legami C-O possiedono due momenti dipolari esattamente uguali in modulo e direzione ma con verso opposto, il risultato è l'annullamento del dipolo totale.

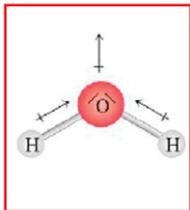
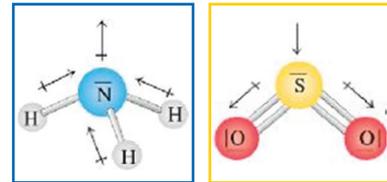


Video YouTube:
la polarità delle
molecole



Video You Tube: la struttura e la polarità delle molecole

Naturalmente esistono tantissime molecole in cui la simmetria non annulla la polarità come l'ammoniaca, il cui momento dipolare è $\mu = 4,9 \cdot 10^{-30}$ C·m, o l'anidride solforosa il cui momento dipolare è $\mu = 5,3 \cdot 10^{-30}$ C·m.



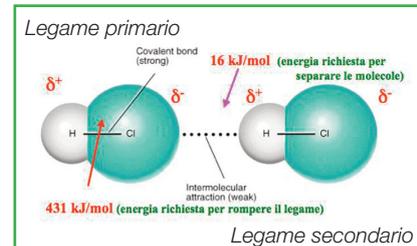
In questo caso la molecola possiede (o è) un **DIPOLO PERMANENTE**.

Tra tutte le sostanze assume una particolare importanza la molecola dell'**acqua**, in cui l'elevata polarità del legame e la struttura angolare planare determinano un valore di $\mu = 6,2 \cdot 10^{-30}$ C·m. Data l'enorme diffusione di questa molecola sul pianeta e la sua importanza a livello biochimico, questa caratteristica dell'acqua comporta delle enormi e vitali conseguenze.

5.2 Cosa unisce le molecole tra loro

Fino ad ora abbiamo parlato di legami che si formano tra atomi all'interno delle molecole, ma per completare l'argomento dobbiamo accennare al fatto che in realtà esistono anche delle **forze intermolecolari**, cioè dei legami che si vengono a formare **TRA** le molecole e per questo motivo sono anche indicate come forze molecolari o di coesione.

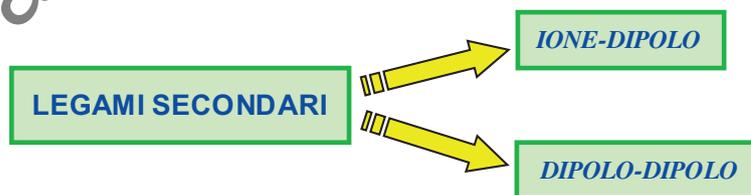
Sono essenzialmente **interazioni di tipo elettrostatico** e, anche se molto più deboli di quelle che esistono tra gli ioni di carica opposta, sono responsabili di importanti caratteristiche fisiche che contraddistinguono le sostanze, come l'esistenza degli stati di aggregazione, la capacità di passare in soluzione, la possibilità per le **MACROMOLECOLE** di formare delle strutture tridimensionali molto complesse come ad esempio il **DNA**.



Alcune di queste interazioni sono il risultato dell'esistenza di **DIPOLI**, altre sono dovute solamente alla natura elettrica degli elettroni, tutti questi tipi di legame sono comunque molto più deboli dei quelli interni alla molecola e la loro intensità diminuisce molto velocemente con la distanza.

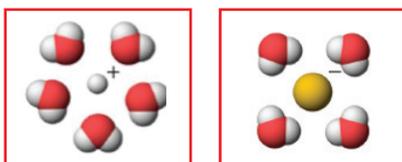
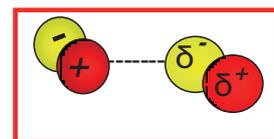


Video You Tube: la solvatazione del cloruro di sodio



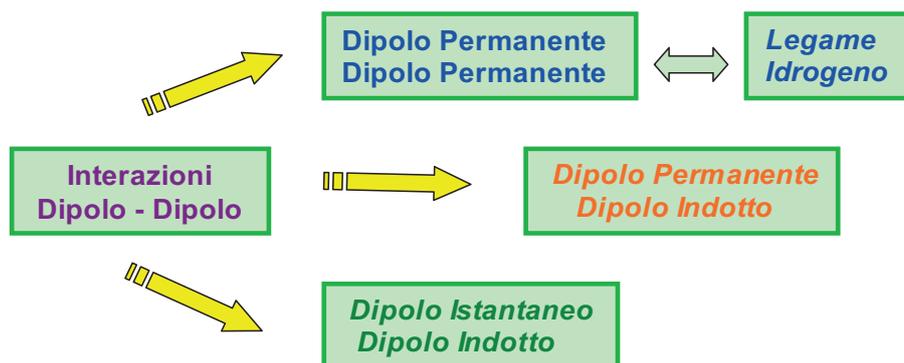
5.3 Interazioni ione dipolo

Se le due molecole che interagiscono sono di natura diversa ed una delle due possiede dei legami di natura ionica, allora il polo negativo del legame polare sarà attratto dalla carica positiva dello ione o viceversa. Questo tipo di **interazione è detta ione-dipolo** e si verifica quando le molecole polari sono in quantità molto superiore a quelle ioniche, come succede quando un soluto ionico, quale un sale, viene disperso da un solvente polare come l'acqua.

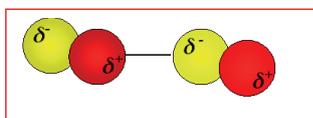


In questo modo il reticolo cristallino "collassa" ed il sale passa in soluzione; gli ioni di carica opposta vengono circondati, isolati e quindi dispersi in un processo che si indica in generale con il termine di **solvatazione** o **idratazione** se il solvente è l'acqua. Lo ione in soluzione acquosa quindi è idratato ed è grazie a questo tipo di interazione che un sale ionico può passare facilmente dallo stato solido a quello di soluzione.

5.4 Interazioni dipolo dipolo

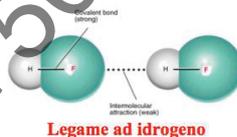


Quando un dipolo permanente incontra un altro dipolo permanente, la sua estremità positiva è attratta dalla estremità negativa dell'altra molecola. In questo caso si parla di **interazioni dipolo-dipolo** che influenzano l'evaporazione dei liquidi (e la condensazione dei gas).



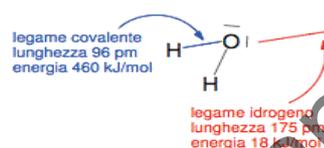
Naturalmente, maggiore è la polarità della molecola, maggiore sarà la forza di attrazione tra le molecole e maggiore è l'energia che deve essere fornita loro per separarle e questo influisce direttamente sulle temperature di ebollizione.

Un tipo particolare di legame dipolo-dipolo è il cosiddetto **legame idrogeno** che si manifesta tra molecole in cui è presente un atomo di **H legato a N, O oppure F**, con doppietti di non legame e tra i più elettronegativi della tavola periodica. E' un'interazione dipolo - dipolo **particolarmente forte** che si viene a creare tra l'idrogeno ed un doppietto di non legame del non metallo, conseguente alla grande differenza di elettronegatività tra gli atomi impegnati nel legame covalente, fortemente polare.



Un esempio molto importante di questo tipo di legame, è quello che si verifica nell'acqua, il cui momento dipolare è elevato dato che l'atomo di idrogeno ha quasi ceduto completamente la propria coppia di legame e viene attratto dal doppietto di non legame dell'ossigeno, formando un legame che si distingue da quello covalente, interno alla molecola di acqua, per la sua lunghezza e quindi la sua forza.

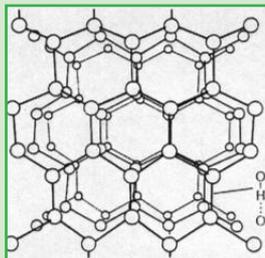
La presenza di questo tipo di legame intermolecolare così forte, è la causa di molte proprietà fisiche caratteristiche dell'acqua come ad esempio l'elevato punto di ebollizione e la struttura poco compatta del suo stato solido che, al contrario della maggior parte delle altre sostanze, presenta un volume maggiore rispetto allo stato liquido.



Video You Tube:
hydrogen bonding

CURIOSITÀ

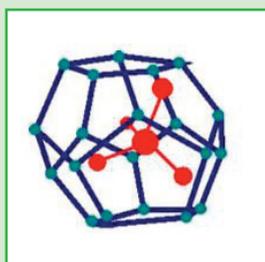
Una delle manifestazioni più interessanti del legame a idrogeno è la struttura del ghiaccio. Al di sopra dei 2 kbar esistono parecchie fasi diverse del ghiaccio, ma a bassa pressione l'acqua cristallizza fornendo celle elementari **esagonali**, in cui ciascun atomo di O è attorniato tetraedricamente da quattro altri, tenuti insieme da legami a idrogeno; la **struttura risultante è aperta** e spiega perchè la densità del ghiaccio è minore di quella dell'acqua allo stato liquido ($d_{\text{H}} = 0.92$, il ghiaccio ad alta pressione ha invece densità superiore). Quando il ghiaccio fonde, il reticolo dei legami a idrogeno si dissolve parzialmente (circa 1 su 4 legami).



La forma più comune di precipitazione gelata è il fiocco di neve, una struttura composta formata da molti minuti cristalli esagonali congelati insieme. La brina è un tipo di ghiaccio che si forma per passaggio diretto dallo stato aeriforme a quello solido del vapore presente nell'aria a contatto con oggetti freddi, contiene un'alta porzione di aria intrappolata, che la fa apparire bianca invece che trasparente e le conferisce una densità che è circa un quarto di quella del ghiaccio puro. La galaverna si forma invece per il congelamento delle gocce d'acqua contenute nella

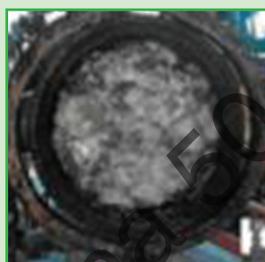
nebbia sulle superfici, quando la temperatura è inferiore a 0° .

Come nel ghiaccio si forma un reticolo a legami idrogeno, così aggregati di molecole d'acqua (H_2O)_n possono formare strutture contenenti **cavità** che possono ospitare altre molecole.



L'idrato (o clatrato) di metano.

La molecola di metano è in rosso.



Metano condotto in zone a clima freddo.



Idrato di metano che brucia.

Ad esempio, quando una molecola non polare, come un idrocarburo, è posta in acqua, alcuni dei legami idrogeno tra le molecole di acqua debbono rompersi per formare legami con le molecole di soluto.

Nuovi legami idrogeno si formano che possono compensare, parzialmente o totalmente, i legami idrogeno distrutti. Ciascuna molecola di soluto viene intrappolata in una struttura a gabbia, tipo ghiaccio, rigida e ordinata per l'organizzazione delle molecole di acqua. Tale struttura, chiamata "**gabbia a clatrato**", consiste di un numero ben definito di molecole d'acqua tenute insieme da legami idrogeno. L'idrato di metano assomiglia ad un cubo di ghiaccio, ma si comporta molto diversamente, è anche noto come "**ghiaccio che brucia**", perché brucia se si avvicina una fiamma.

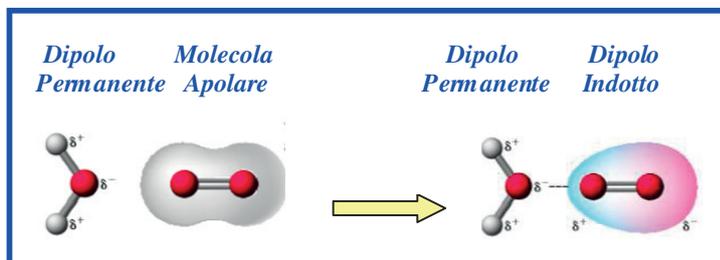
Le maggiori quantità di idrati di metano si trovano sui fondali oceanici, dove sono stabili ad una profondità maggiore di 300 metri. I batteri nei sedimenti sul fondo degli oceani consumano materiale organico e generano metano e in condizioni di alta pressione e bassa temperatura, cioè ad elevata profondità, si forma l'idrato (o clatrato) di metano. Si stima che le riserve di idrato di metano sui fondali degli oceani contengano circa diecimila miliardi di tonnellate di carbonio, circa il doppio di quello contenuto in tutti i giacimenti di carbone, petrolio e gas naturale sulla Terra. Gli idrati di metano, quindi, costituiscono un'eccezionale riserva di gas metano, e potrebbero essere sfruttati come combustibile.

L'interazione dipolo dipolo oltre che tra molecole polari può determinarsi anche tra **molecole polari e molecole apolari**, è quello che succede ad esempio tra l'O₂ e l'acqua ed è dovuto alla formazione di un cosiddetto **dipolo indotto**.

La molecola polare dell'acqua avvicinandosi all'ossigeno determina infatti una **distorsione della distribuzione elettronica** del legame, determinando una separazione delle cariche, in questo modo è possibile spiegare la solubilità di gas apolari nell'acqua.



Video animazione:
i dipoli indotti



Anche le sostanze **apolari** come l'idrogeno o il neon al diminuire della temperatura diventano liquide e poi solide sebbene il loro momento dipolare sia nullo. In effetti in queste molecole gli elettroni sono distribuiti mediamente in modo uniforme ma comunque si muovono, e quindi anche **il centro delle cariche negative si muove**, creando dei **dipoli istantanei**, che invertono

continuamente la loro polarità ma che determinano l'instaurarsi di deboli interazioni elettrostatiche deformando conseguentemente altre "nuvole elettroniche".

Queste interazioni sono dette **forze di London** (o forze di dispersione), ed esistono per tutte le molecole, **ma per molecole apolari sono le uniche interazioni possibili**.



Video animazione:
i dipoli istantanei

CURIOSITÀ

I gas si possono disciogliere in acqua perchè vengono continuamente **scambiati tra l'atmosfera e l'acqua** e questo passaggio è favorito dalle onde, soprattutto quando si infrangono spumeggiando.

E' questo il motivo per cui, sebbene la solubilità dei gas nell'acqua aumenti con la pressione, il contenuto di ossigeno diminuisce notevolmente con la profondità dato che non c'è più scambio con l'atmosfera.

La solubilità dei gas diminuisce invece con l'aumentare della temperatura, perchè l'energia fornita con il calore è sufficiente a rompere le deboli interazioni dipolo dipolo che uniscono i gas all'acqua.

L'ossigeno è uno degli elementi fondamentali della vita, anche di quella acquatica, in acqua però ha una diffusione estremamente lenta ed il suo trasporto in profondità è legato soprattutto alle correnti. Nelle acque superficiali si trovano disciolti in media 8 mg/l di ossigeno.

L'anidride carbonica, ha un'elevata solubilità in acqua e in mare raggiunge una concentrazione media di 10 mg/l, questo valore aumenta con la respirazione mentre diminuisce con i processi fotosintetici, è importantissima poichè permette la formazione del carbonato di calcio, indispensabile per la formazione di gran parte delle strutture scheletriche degli organismi marini e dei gusci calcarei delle conchiglie (ciclo del carbonio), inoltre mantiene costante il tasso di acidità nell'ecosistema.

In acqua, **l'azoto** (N₂) che deriva dall'atmosfera, può essere fissato da alcuni organismi come ad esempio le alghe azzurre (Cianofite) che sono in grado di trasformare l'azoto molecolare in ammoniaca (NH₃) attraverso un processo che costituisce il punto di partenza per la sintesi dei composti azotati.

6. Sommario delle forze di interazione fra gli atomi

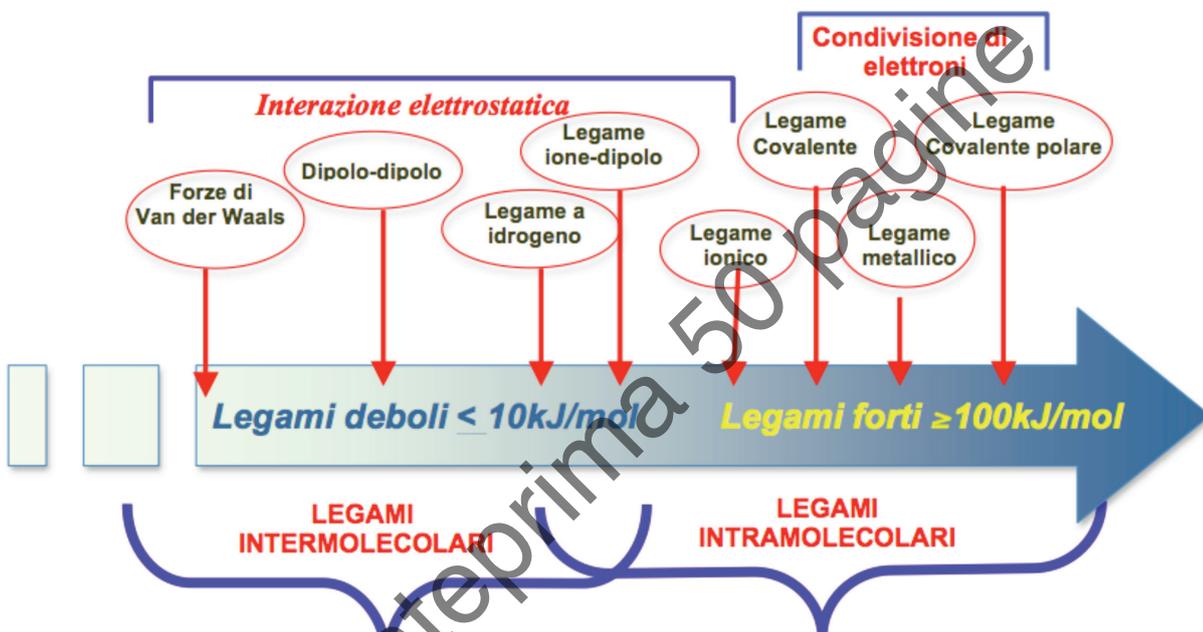
I legami studiati forniscono un quadro abbastanza completo della tipologia di interazioni esistenti tra gli atomi e sono di fondamentale importanza perché definiscono di conseguenza il comportamento **fisico e chimico** delle **MOLECOLE**.

Abbiamo già considerato alcune delle conseguenze della natura dei legami intermolecolari ma ce ne sono tantissime altre non solo per la chimica ma anche nel campo della biologia, della geologia, della medicina, della fisica e di tutte le altre scienze che si basano sul **comportamento della materia**, sia essa di natura inorganica che organica.

Nel campo più prettamente chimico la possibilità di formazione di **LEGAMI INTERMOLECOLARI** definirà ad esempio la distinzione tra sostanze solubili e non solubili in un determinato solvente o la possibilità a pressione ambiente, dell'esistenza nella forma solida, liquida o gassosa.

La possibilità di comportamento acido o basico è naturalmente legata al tipo di **LEGAMI INTRAMOLECOLARI** ed alla possibilità di formare legami intermolecolari per cui è possibile che il comportamento chimico oltre che da sostanza a sostanza, per una stessa sostanza cambi a seconda del tipo di solvente utilizzato.

Lo schema successivo, se pur in forma qualitativa, ha lo scopo di illustrare tutte le tipologie di interazioni esistenti e la scala di forza del legame associata, completando quindi il percorso iniziato con questo capitolo.



ESERCIZI DA SVOLGERE

- 1) Quale tra i seguenti legami ha maggiore carattere ionico?
- Li-Br
 - F-F
 - H-Cl
 - S-O
- 2) Quale tra i seguenti legami ha maggiore carattere ionico?
- HCl
 - CaCl₂
 - AlCl₃
 - Na Cl
- 3) Quando avviene una reazione fra due atomi che hanno configurazioni elettroniche nello stato fondamentale rispettivamente $1s^2 2s^2 2p^5$ il tipo di legame che si forma è
- Covalente polare
 - Covalente dativo
 - Ionico
 - Covalente non polare
- 4) Riferito ad una specie chimica (molecola o ione) che cosa esprime il termine "risonanza"
- Un concetto necessario per giustificare la struttura geometrica
 - Un concetto necessario per ovviare alla inadeguatezza di ogni singola struttura di Lewis
 - Un fenomeno consistente nella delocalizzazione degli elettroni pi greco
 - Un fenomeno consistente in un equilibrio tra strutture di Lewis differenti per la disposizione dei legami
- 5) Quale tra le seguenti molecole ha struttura tetraedica secondo la teoria VSEPR
- NH₃
 - CH₄
 - BF₃
 - H₂O
- 6) Quale tra le seguenti molecole ha struttura rappresentabile come un triangolo equilatero secondo la teoria VSEPR
- NH₃
 - CH₄
 - BF₃
 - H₂O
- 7) Quale delle molecole è polare?
- CH₂O
 - CS₂
 - CCl₄
 - CH₄
- 8) Quale tra i seguenti composti ha maggiore polarità?
- CBr₄
 - CHCl₃
 - CCl₄
 - CHBr

- 9) Quale tra le seguenti è il tipo predominante di attrazione tra le molecole del fluoruro di idrogeno HF(l)
- Legame idrogeno
 - Forze di London
 - Legami covalenti
 - Legami ionici
- 10) Quale delle seguenti affermazioni è corretta relativamente alla temperatura di ebollizione di un liquido
- Aumenta se diminuisce la pressione esterna
 - Aumenta se aumenta la massa del liquido in ebollizione
 - Diminuisce se nel liquido viene sciolto un solido
 - È tanto più elevata quanto maggiori sono le forze intermolecolari
- 11) Quali tra questi composti avrà il più alto punto di ebollizione
- NH₃
 - H₂S
 - HCl
 - HF
- 12) Una sostanza fonde a 38°C e non conduce l'elettricità né allo stato solido né allo stato liquido. In base a questi dati è possibile classificare la sostanza come solido
- Ionico
 - Metallico
 - Covalente
 - Molecolare
- 13) In quale delle sequenze riportate le sostanze HF, CO, N₂, H₂, BaCl₂ sono disposte secondo l'ordine decrescente del loro punto di ebollizione
- BaCl₂ > HF > CO > N₂ > H₂,
 - HF > BaCl₂ > CO > H₂, > N₂
 - HF > BaCl₂ > CO > N₂ > H₂,
 - BaCl₂ > HF > CO > H₂, > N₂
- 14) Quale delle seguenti affermazioni riguardanti il solido ionico non è vera?
- È costituito da ioni disposti con regolarità in una struttura tridimensionale
 - Fonde ad una temperatura definita
 - I suoi ioni hanno energia cinetica media uguale a zero a temperatura ambiente
 - Ciascuno dei suoi ioni è circondato da un numero definito di ioni di carica opposta
- 15) Quali di queste sostanze formano solidi molecolari
1. BaF₂ 2. CCl₄, 3. P₄, 4. C (diamante), 5. Cu₂O, 6. Li₂O₅
- 1,2
 - 3,4
 - 5,6
 - 1,3

anteprima 50 pagine

MODULO 2 LE SOLUZIONI

- Introduzione
- Concentrazione delle soluzioni
- Trasformazione da un'unità di concentrazione ad un'altra
- Diluizione delle soluzioni
- Stechiometria delle reazioni in soluzione acquosa
- Esercizi

1. Introduzione

Per definizione, una **soluzione** è una miscela omogenea di due o più sostanze, ossia un sistema costituito da **UNA** sola **fase**, che presenta proprietà chimico-fisiche costanti in ogni punto. In generale, il solvente è il componente presente in maggiore quantità, mentre i soluti sono tutti gli altri componenti (per parlare di soluzione ci deve essere almeno 1 soluto).

- il **solvente**, è il componente “che scioglie”
- il **soluto**, è il componente “che si scioglie”

SOLUZIONE = SOLUTO + SOLVENTE

Una soluzione si può presentare in uno qualsiasi dei 3 stati di aggregazione in base allo stato del solvente:

- ci sono le **soluzioni gassose**, come nel caso di tutte le miscele gassose, prima tra tutte l'aria che respiriamo
- ci sono le **soluzioni solide**, come ad esempio alcune leghe metalliche;
 - acciaio** = ferro + carbonio
 - bronzo** = rame + stagno
- ci sono infine le **soluzioni liquide**, che sono le più comuni.

Ci occuperemo solo delle **soluzioni liquide**, ossia di quei sistemi omogenei in cui *uno o più soluti* (che possono essere *gassosi*, *liquidi* o *solidi* allo stato puro) vengono disciolti in un solvente liquido.

I meccanismi di dissoluzione dipendono dalla natura del soluto e del solvente. Nel caso di solvente polare e solido ionico la solubilizzazione porta alla distruzione dell'edificio cristallino che costituisce il solido ionico con formazione di ioni che sono stabilizzati in soluzione dal solvente stesso (solvatazione).

Nel caso di solvente polare e composti molecolari polari la dissoluzione avviene a causa della formazione di legami dipolo-dipolo tra solvente e soluto.

E' anche abbastanza frequente il caso in cui il soluto si “scioglie” attraverso una vera e propria reazione con il solvente che generalmente porta alla formazione di ioni. Se invece il soluto è una molecola apolare questa potrà essere opportunamente disciolta in un solvente apolare.

In ogni caso: *“il simile scioglie il simile”*. E' questa la regola generale per prevedere se un soluto è solubile in un solvente. Certo è che la quantità di soluto che può solubilizzarsi in un solvente dipende da vari fattori come la costante dielettrica del solvente (maggiore è il suo valore maggiore sarà la quantità di soluto ionico o polare che è possibile sciogliere in esso) o la temperatura. In ogni caso, per ogni temperatura, possiamo conoscere, perlomeno sperimentalmente, la quantità massima di soluto che può essere disciolto in un solvente che chiamiamo solubilità.

Quando in una soluzione è presente la quantità massima solubile di soluto, la soluzione si definisce satura: oltre tale limite la soluzione non è capace di sciogliere altro soluto, e questo resta sul fondo del recipiente costituendo il cosiddetto corpo di fondo e il sistema diventa un miscuglio eterogeneo.



La solubilità è la massima quantità di soluto che può essere sciolta in una quantità fissata di solvente ad una certa temperatura.

2. Concentrazione delle Soluzioni

Ora cercheremo di capire come si esprime la composizione di una soluzione liquida.

Quando dobbiamo studiare una soluzione, abbiamo bisogno fondamentalmente di 2 informazioni su di essa:

- da un lato ci serve la **composizione** qualitativa della soluzione, ossia ci serve sapere QUALI componenti sono presenti;
- dall'altro lato, ci serve la **composizione quantitativa** della soluzione, ossia dobbiamo conoscere la QUANTITA' o "**concentrazione**" di ciascun componente nella soluzione.

Proprio sulla **concentrazione** vogliamo soffermarci e in particolare, vogliamo far vedere le diverse unità di misura in cui essa può essere espressa.

Possiamo differenziare queste unità di misura in:

- **unità fisiche di concentrazione** (*percentuale in peso, percentuale in volume, rapporto massa/volume*)
- **unità chimiche di concentrazione** (*frazione molare, molarità, molalità, normalità*).

Va precisato che ci sono altri modi per esprimere la concentrazione delle soluzioni, ma qui esamineremo quelli di uso più frequente.



2.1 Percentuale in peso: rappresenta il rapporto tra il peso (o la massa) di un soluto presente in una quantità in peso (o in massa) definita di soluzione moltiplicato per cento:

$$\text{Percentuale in peso} = \frac{\text{peso soluto}}{\text{peso soluzione}} \times 100 = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa soluzione}} \times 100$$



2.2 Percentuale in volume: rappresenta il rapporto tra il volume di un soluto presente in un certo volume di soluzione moltiplicato per cento:

$$\text{Percentuale in volume} = \frac{\text{volume soluto}}{\text{volume soluzione}} \times 100$$



2.3 Rapporto massa/volume: rappresenta il rapporto tra la massa di un soluto presente in un certo volume di soluzione:

$$\text{Rapporto massa / volume} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{volume soluzione}} \times 100$$



Esercizio svolto n° 1

Determinare la concentrazione di una soluzione costituita da 15 g di cloruro di sodio in 327 g di acqua espressa come percentuale in peso.

Soluzione

Poiché la percentuale in peso è il rapporto tra massa del soluto e massa della soluzione e la nostra soluzione è costituita da cloruro di sodio e acqua la massa complessiva della soluzione sarà:

$$\text{massa soluzione} = 15 \text{ (g)} + 327 \text{ (g)} = 342 \text{ (g)}$$

La percentuale in peso sarà dunque:

$$\text{Percentuale in peso} = \frac{15 \text{ (g)}}{342 \text{ (g)}} \times 100 = 4,4\%$$

Esercizio svolto n° 2

Determinare la massa di soluto in 125 g di una soluzione al 31 % in peso.

Soluzione

Per la soluzione dell'esercizio basta calcolare direttamente la percentuale sui 125 g di soluzione:

$$\text{massa soluto} = \frac{125 \text{ (g)} \times 31}{100} = 38,75 \text{ (g)}$$

Esercizio svolto n° 3

Calcolare le quantità di KBr e di acqua da pesare necessarie per preparare 340 g di una soluzione al 7% in peso.

Soluzione

Poiché la soluzione è al 7% la quantità in peso di soluto da pesare sarà:

$$\text{massa soluto} = \frac{340 \text{ (g)} \times 7}{100} = 23,8 \text{ (g)}$$

La quantità di solvente da pesare sarà quindi uguale alla differenza tra la massa della soluzione e quella del soluto:

$$\text{massa H}_2\text{O} = \text{massa soluzione} - \text{massa KBr} = 340 \text{ (g)} - 23,8 \text{ (g)} = 316,2 \text{ (g)}$$

Esercizio svolto n° 4

Calcolare i volumi di alcol etilico e di acqua necessari per preparare 500 ml di una soluzione al 30% in volume.

Soluzione

Calcoliamo intanto il volume di alcol che bisogna prelevare:

$$\text{volume di alcol etilico} = \frac{500 \text{ ml} \times 30}{100} = 150 \text{ ml}$$

In laboratorio come si procede in questi casi?

Intanto c'è da fare una puntualizzazione. I volumi dei liquidi, in generale, non sono additivi diversamente da quanto succede per le masse.

Questo vuol dire che se andiamo a miscelare 50 ml di un liquido A con 50 ml di un liquido B non è detto che si ottengano 100 ml di soluzione finale ma il volume complessivo potrebbe essere inferiore o superiore a 100 ml.

Quindi in un matraccio da 500 ml si introducono i 150 ml di alcol e poi si porta a volume con acqua (non interessandoci al volume utilizzato), solo in questo modo siamo sicuri di aver preparato 500 ml di una soluzione di alcol in acqua al 30%.

Esercizio svolto n° 5

Calcolare la massa di NaCl presente in 30 ml di una soluzione a concentrazione 25 mg/L.

Soluzione

Per risolvere l'esercizio è opportuno impostare una proporzione:

$$25 \text{ (mg)} : 1000 \text{ (ml)} = X \text{ (mg)} : 30 \text{ (ml)}$$

da cui:

$$X = \frac{25 \text{ (mg)} \times 30 \text{ (ml)}}{1000 \text{ (ml)}}$$

2.4 Frazione molare: si indica con x e rappresenta il rapporto tra il numero di moli di un componente la soluzione e la somma del numero di moli di tutti i componenti:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

dove x_i rappresenta la frazione molare del componente i esimo, n_i il numero di moli dello stesso componente e $\sum n_i$ la somma del numero di moli di tutti i componenti la soluzione.

La frazione molare risulta chiaramente un numero compreso tra 0 e 1 e la somma delle frazioni molari di tutti i componenti è sempre uguale a 1.

2.5 Molarità o concentrazione molare: si indica con M e rappresenta il rapporto tra il numero di moli di soluto presenti in un litro di soluzione:

$$M = \frac{\text{moli soluto (mol)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$$



2.6 Molalità o concentrazione molale: si indica con m e rappresenta il rapporto tra il numero di moli di soluto presenti in un kg di solvente:

$$m = \frac{\text{moli soluto (mol)}}{\text{massa solvente (kg)}}$$

2.7 Normalità o concentrazione normale: rappresenta il rapporto tra il numero di equivalenti di soluto presenti in un litro di soluzione:

$$N = \frac{\text{equivalenti soluto (eq)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$$

E' importante far rilevare subito che la molarità e la normalità di una soluzione sono riferite al volume della soluzione mentre la molalità è riferita alla massa del solo solvente.

Per quanto riguarda la normalità, inoltre, compare una nuova grandezza che è il numero di equivalenti.

Il numero di equivalenti dipende dal soluto considerato e può variare, per la stessa sostanza, in modo dipendente dalla reazione nella quale il soluto è coinvolto.

Esercizio svolto n° 6

Calcolare la frazione molare di una soluzione costituita da 1,7 moli di NaCl, 0,4 moli di KOH in 750 g di H₂O.

Soluzione

Bisogna subito convertire la massa di acqua in moli:

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)}} = \frac{750 \text{ (g)}}{18 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 41,67 \text{ (mol)}$$

Le frazioni molari saranno dunque:

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KOH}} + n_{\text{acqua}}} = \frac{1,7}{1,7 + 0,4 + 41,67} = 3,9 \times 10^{-2}$$

$$X_{\text{KOH}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KOH}} + n_{\text{acqua}}} = \frac{0,4}{1,7 + 0,4 + 41,67} = 9,1 \times 10^{-3}$$

$$X_{\text{acqua}} = \frac{n_{\text{acqua}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KOH}} + n_{\text{acqua}}} = \frac{41,67}{1,7 + 0,4 + 41,67} = 0,95$$

Può essere facilmente verificato che la somma delle frazioni molari è uguale a 1.

Esercizio svolto n° 7

Calcolare la molarità di una soluzione che contiene 0,315 g di HNO₃ in 250 ml di soluzione.

Soluzione

Bisogna intanto calcolare il numero di moli di HNO₃:

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)}} = \frac{0,315 \text{ (g)}}{63 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 5 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

E successivamente la molarità:

$$M = \frac{\text{moli soluto (mol)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}} = \frac{5 \times 10^{-3}}{0,250 \text{ (L)}} = 2 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

Esercizio svolto n° 8

Determinare la quantità di KNO_3 necessaria per preparare 450 ml di una soluzione 0,05 molare.

Soluzione

Devono, intanto, essere calcolate le moli che devono essere presenti nella soluzione.

Questo può essere fatto o impostando una proporzione:

$$0,05 \text{ (mol)} : 1000 \text{ (ml)} = X \text{ (mol)} : 450 \text{ (ml)}$$

e risolvendo rispetto a X :

$$X \text{ (mol)} = \frac{0,05 \text{ (mol)} \times 450 \text{ (ml)}}{1000 \text{ (ml)}} = 0,0225 \text{ (mol)}$$

oppure con la formula inversa derivante della definizione di molarità:

$$n \text{ (mol)} = M \text{ (mol / L)} \times V \text{ (L)} = 0,05 \text{ (mol / L)} \times 0,450 \text{ (L)} = 0,0225 \text{ (mol)}$$

Successivamente si procede al calcolo della massa di KNO_3 che deve essere solubilizzata in tanta acqua da avere alla fine 450 ml di soluzione:

$$m \text{ (g)} = n \text{ (mol)} \times MM \text{ (g / mol)} = 0,0225 \text{ (mol)} \times 101 \text{ (g / mol)} = 2,2725 \text{ (g)}$$

Esercizio svolto n° 9

Determinare la quantità di KNO_3 necessaria per preparare 450 g di una soluzione 0,05 molale.

Soluzione

Il procedimento risulta qui più complesso poiché, in questo caso, la concentrazione della soluzione è riferita alla massa del solo solvente. Quindi intanto bisogna calcolare la massa di soluto che dovrebbe essere sciolta in 1000 g di solvente partendo dalla molalità:

$$m \text{ (g)} = n \text{ (mol)} \times MM \text{ (g / mol)} = 0,05 \text{ (mol)} \times 101 \text{ (g / mol)} = 5,05 \text{ (g)}$$

che deve essere sommata alla massa di solvente per conoscere la massa totale della soluzione:

$$\text{massa soluzione} = 1000 \text{ (g)} + 5,05 \text{ (g)} = 1005,05 \text{ (g)}$$

Successivamente occorre determinare la massa di soluto da sciogliere attraverso una proporzione:

$$5,05 : 1005,05 = X : 450$$

da cui:

$$X = \frac{5,05 \text{ (g)} \times 450 \text{ (g)}}{1005,05 \text{ (g)}} = 11,42 \text{ (g)}$$

La massa del solvente nel quale devono essere sciolti gli 11,42 g di sale viene determinata per differenza:

$$\text{massa solvente} = 450 \text{ (g)} - 11,42 \text{ (g)} = 438,58 \text{ (g)}$$

3. Trasformazioni da una unità di concentrazione ad un'altra

Una volta definite le unità di concentrazione occorre vedere come un'unità può essere trasformata in un'altra. Poiché alcune unità sono riferite ad una quantità di soluzione o di solvente espressa in massa ed altre ad una quantità espressa in volume, gioca un ruolo importante, nell'effettuare queste conversioni, la **densità** delle soluzioni.

Ricordiamo che la densità è definita come il rapporto tra massa e volume e, quindi, rappresenta l'anello che collega queste due grandezze:

$$d = \frac{m}{V}$$

Esercizio svolto n° 10

Supponendo di avere una soluzione di acido solforico al 15% (m/m) calcolarne la molarità e la molalità. La densità della soluzione è 1,105 (g/ml).

Soluzione

Calcolo della molarità.

Supponendo di prendere un litro di soluzione, dalla densità possiamo ricavare la sua massa:

$$m = d \times V = 1,105 \text{ (g/ml)} \times 1000 \text{ (ml)} = 1105 \text{ (g)}$$

e attraverso la percentuale in massa possiamo calcolare la massa di acido solforico "puro":

$$m_{\text{acidosolforico}} = 1105 \text{ (g)} \times \frac{15}{100} = 167,75 \text{ (g)}$$

e da questa il numero di moli di acido solforico:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{167,75 \text{ (g)}}{98 \text{ (g/mol)}} = 1,71 \text{ (mol)}$$

Poiché siamo partiti da un litro di soluzione, le moli calcolate rappresentano esattamente la molarità della soluzione.

Calcolo della molalità.

Partendo dalla percentuale in massa possiamo calcolare la quantità di acido solforico in 1000 g di soluzione:

$$m_{\text{acidosolforico}} = 1000 \text{ (g)} \times \frac{15}{100} = 150 \text{ (g)}$$

e da questa, per differenza, la quantità di solvente "puro":

$$m_{\text{solvente}} = 1000 \text{ (g)} - 150 \text{ (g)} = 850 \text{ (g)}$$

Le moli di acido solforico sono:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{150 \text{ (g)}}{98 \text{ (g/mol)}} = 1,53 \text{ (mol)}$$

e quindi la molalità risulta:

$$m = \frac{1,53 \text{ (mol)}}{0,850 \text{ (Kg)}} = 1,8 \text{ (mol/Kg}_{\text{solvente}})$$

Esercizio svolto n° 11

Supponendo di avere una soluzione di NH_3 a concentrazione 10,52 (mol/L) e di densità 0.895 (kg/L) calcolarne la concentrazione espressa come percentuale in massa.

Soluzione

Intanto occorre calcolare la massa totale di un litro di soluzione partendo dalla densità:

$$m = d \times V = 0,895 \text{ (kg/L)} \times 1 \text{ (L)} = 0,895 \text{ (kg)}$$

La massa corrispondente alle 10,52 moli contenute in un litro e quindi in 0,895 kg di soluzione è:

$$m = n \times PM = 10,52 \text{ (mol)} \times 17 \text{ (g/mol)} = 178,84 \text{ (g)}$$

e quindi la percentuale in massa risulta:

$$\% \text{ in massa} = \frac{\text{massa}_{\text{soluta}}}{\text{massa}_{\text{soluzione}}} = \frac{178,84 \text{ (g)}}{895 \text{ (g)}} \times 100 = 19,98 \%$$

Esercizio svolto n° 12

Calcolare la percentuale in massa di una soluzione 0,5 molale di HCl.

Soluzione:

Questa soluzione è costituita da 0,5 moli di acido cloridrico in 1000 g di solvente.

Quindi intanto bisogna convertire le moli in massa:

$$m = n \times PM = 0,5 \text{ (mol)} \times 36,5 \text{ (g / mol)} = 18,25 \text{ (g)}$$

e calcolare la massa totale della soluzione:

$$m_{\text{soluzione}} = m_{\text{soluto}} + m_{\text{solvente}} = 18,25 \text{ (g)} + 1000 \text{ (g)} = 1018,25 \text{ (g)}$$

La percentuale in massa risulta:

$$\% \text{ in massa} = \frac{18,25 \text{ (g)}}{1018,25 \text{ (g)}} \times 100 = 1,79 \%$$

4. Diluizione delle soluzioni

Le soluzioni possono essere preparate mescolando, secondo adeguati accorgimenti sperimentali, le opportune quantità di soluto e solvente, precedentemente misurati oppure attraverso le **diluizioni**.

Il processo consiste nel prelevare una quantità calcolata di una soluzione più concentrata e diluire questa con un'opportuna quantità di solvente fino ad avere una nuova soluzione a concentrazione più bassa. Per effettuare le diluizioni il primo passo è quello di effettuare gli opportuni calcoli per conoscere le quantità esatte di soluzione più concentrata e di solvente che bisogna tra loro mescolare. Con gli esempi che seguono vediamo praticamente come si opera:



Figura 2.2 Soluzioni a diverse concentrazioni

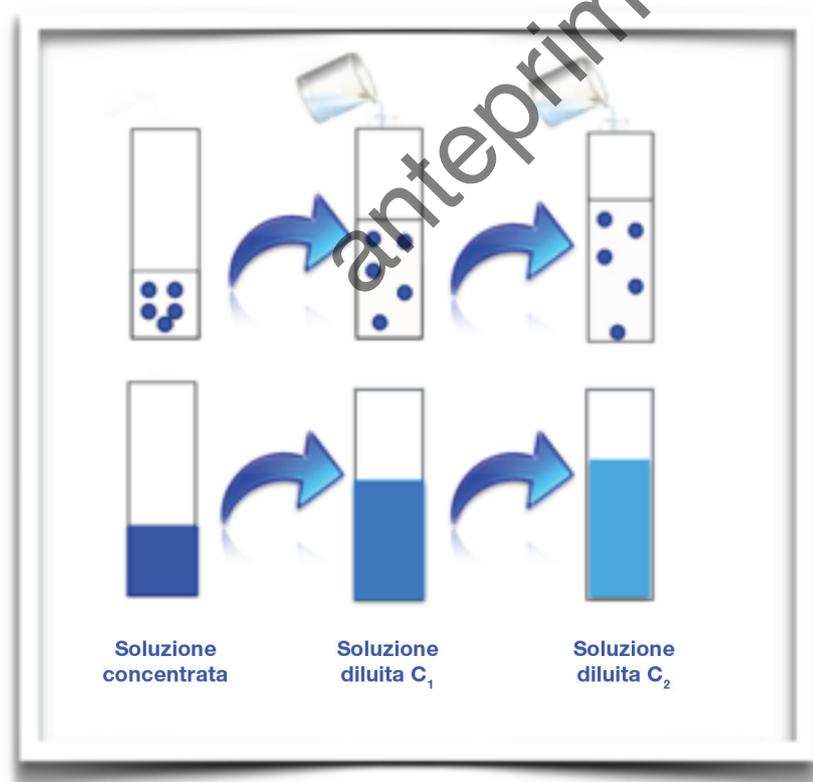


Figura 2.3. Nel processo di diluizione la quantità di soluto rimane costante mentre la quantità di solvente aumenta

Esercizio svolto n° 13

Avendo a disposizione una soluzione di HCl 0,5 M, calcolare la quantità di soluzione da prelevare per ottenere un litro di soluzione 0,1 M.

Soluzione

Per effettuare correttamente il calcolo, in questo caso, è opportuno partire dai dati della soluzione più diluita.

Si calcolano quindi le moli di HCl che devono essere presenti alla fine in questa soluzione:

$$n \text{ (mol)} = M_d \text{ (mol / L)} \times V_d \text{ (L)} = 0,1 \text{ (mol / L)} \times 1 \text{ (L)} = 0,1 \text{ (mol)}$$

Queste moli devono essere "prelevate" dalla soluzione più concentrata e perciò bisogna calcolare il volume della stessa soluzione che le contiene:

$$V_c \text{ (L)} = \frac{n \text{ (mol)}}{M_c \text{ (mol/L)}} = \frac{0,1 \text{ (mol)}}{0,5 \text{ (mol / L)}} = 0,2 \text{ (L)} = 200 \text{ (ml)}$$

In pratica si prelevano accuratamente 200 ml dalla soluzione più concentrata e si diluisce con acqua fino a 1000 ml (1 L). In questo modo siamo sicuri di aver preparato un litro di una soluzione di HCl 0,1 (mol/L).

Nelle formule usate in questo esercizio M_d è la concentrazione della soluzione più diluita (la soluzione di arrivo), M_c è la concentrazione della soluzione più concentrata (la soluzione di partenza), V_d e V_c rappresentano rispettivamente il volume di soluzione che volevamo ottenere e il volume di soluzione più concentrata che deve essere prelevato.

Sostituendo il numero di moli (n) che troviamo nella prima formula all'interno della seconda otteniamo:

$$V_c \text{ (L)} = \frac{M_d \text{ (mol/L)} \times V_d \text{ (L)}}{M_c \text{ (mol/L)}}$$

che rappresenta l'espressione attraverso la quale è possibile calcolare direttamente il volume di soluzione concentrata da diluire.

Esercizio svolto n° 14

Calcolare il volume di soluzione 2 M che bisogna prelevare per preparare 500 ml di una soluzione 0,7 M.

Soluzione

Applicando direttamente la relazione dell'esercizio precedente si ottiene:

$$V_c \text{ (L)} = \frac{M_d \text{ (mol/L)} \times V_d \text{ (L)}}{M_c \text{ (mol/L)}} = \frac{0,7 \text{ (mol/L)} \times 0,5 \text{ (L)}}{2 \text{ (mol / L)}} = 0,175 \text{ (L)} = 175 \text{ (ml)}$$

In pratica si prelevano 175 ml della soluzione più concentrata (che potremmo a questo punto chiamare per ovvi motivi anche soluzione madre) e si diluisce con acqua fino a 500 ml.

Esercizio svolto n° 15

Determinare la quantità di soluzione di NH_3 0,8 (g/L) che occorre prelevare per preparare 200 ml di una soluzione a concentrazione 0,15 (g/L).

Soluzione

Anche in questo caso si parte dalla soluzione di arrivo (più diluita) e si calcola la massa che deve essere presente in questa soluzione attraverso una proporzione:

$$0,15 \text{ (g)} : 1000 \text{ (ml)} = X \text{ (g)} : 200 \text{ (ml)}$$

da cui:

$$X \text{ (g)} = \frac{0,15 \text{ (g)} \times 200 \text{ (ml)}}{1000 \text{ (ml)}} = 0,03 \text{ (g)}$$

La massa così calcolata deve essere prelevata dalla soluzione madre. Si procede quindi al calcolo del volume di soluzione da prelevare sempre attraverso una proporzione:

$$0,8 \text{ (g)} : 1000 \text{ (ml)} = 0,03 \text{ (g)} : X \text{ (ml)}$$

da cui:

$$X (g) = \frac{1000 (ml) \times 0,03 (g)}{0,8 (g)} = 37,5 (ml)$$

L'equazione sopra riportata è assolutamente analoga a quella usata per calcolare i volumi di soluzione da diluire quando le concentrazioni sono espresse in **mol/L**; in questa, però, al posto delle concentrazioni molari troviamo le concentrazioni espresse come rapporto **m/V**.

Esercizio svolto n° 16

Preparare 250 ml di una soluzione di acido cloridrico 0,5 molare partendo da una soluzione di acido cloridrico concentrato commerciale.

Si ammetta per l'acido cloridrico concentrato commerciale una concentrazione del 38 % (m/m) e una densità di 1,19 (g/ml). Possiamo risolvere l'esercizio seguendo due diversi metodi.

Primo metodo

La prima operazione da fare è il calcolo del numero di moli che devono essere presenti nella soluzione finale:

$$n (\text{mol}) = M (\text{mol} / \text{L}) \times V (\text{L}) = 0,5 (\text{mol} / \text{ml}) \times 0,250 (\text{ml}) = 0,125 (\text{mol})$$

che corrispondono ad una massa di acido cloridrico "puro" uguale a:

$$m(\text{g}) = n(\text{mol}) \times PM(\text{g} / \text{mol}) = 0,125 (\text{mol}) \times 36,5 (\text{g} / \text{mol}) = 4,56 (\text{g})$$

La massa di acido cloridrico "puro" così calcolata deve essere prelevata dalla soluzione al 38 % (soluzione madre).

La massa di soluzione da prelevare può essere calcolata attraverso una proporzione

$$38 : 100 = 4,56 : X$$

dalla quale

$$X (g) = \frac{4,56 \times 100}{38} = 12 (g)$$

Poiché in laboratorio la misura dei volumi può risultare più agevole rispetto alla misura della massa è opportuno convertire la massa di soluzione madre così calcolata in volume avendo a disposizione la densità:

$$V (ml) = \frac{m (g)}{d (g/ml)} = \frac{12 (g)}{1,19 (g/ml)} = 10,1 (ml)$$

Il risultato rappresenta, quindi, il volume di acido cloridrico concentrato necessario per preparare 250 ml di una soluzione 0,5 molare.

Secondo metodo

Si trasforma prima la concentrazione della soluzione concentrata espressa come rapporto m/m in molarità come già descritto nell'esercizio svolto n° 11:

Supponendo sempre di prendere un litro di soluzione, dalla densità possiamo conoscere la sua massa:

$$m = d \times V = 1,19 (\text{g} / \text{ml}) \times 1000 (\text{ml}) = 1190 (\text{g})$$

e attraverso la percentuale in massa calcoliamo la massa di acido cloridrico "puro":

$$m_{\text{acidosolforico}} = 1190 (\text{g}) \times \quad = 452,2 (\text{g})$$

dalla quale possiamo successivamente calcolare il numero di moli:

$$n (mol) = \frac{m}{PM} = \frac{452,2 (g)}{36,5 (g/mol)} = 12,39 (mol)$$

che rappresentano esattamente la molarità della soluzione dato che siamo partiti da un litro di soluzione.

Calcolata la molarità della soluzione concentrata applicando la relazione trovata nell'esercizio svolto n° 14 possiamo calcolare il volume di soluzione madre da diluire a 250 ml per ottenere la soluzione richiesta:

$$V_c (L) = \frac{M_d (mol/L) \times V_c (L)}{M_c (mol/L)} = \frac{0,5 (mol/L) \times 0,250 (L)}{12,39 (mol/L)} = 1,01 \times 10^{-2} (L) = 10,1 \text{ ml}$$

ESERCIZI DA SVOLGERE**Concentrazione delle soluzioni**

- Una soluzione di KCl è stata ottenuta solubilizzando 30 g di sale in 8500 g di acqua. Calcolare la percentuale in peso.
- Calcolare la massa di HNO_3 contenuta in una 820 g di una soluzione al 21% di acido.
- Quanta acqua bisogna aggiungere a 1,2 g di Na_2SO_4 per ottenere una soluzione allo 0,7 % in peso?
- Calcolare la percentuale in peso di una soluzione ottenuta sciogliendo 2×10^{23} molecole di carbonato di calcio in 350 g di acqua.
- Determinare il volume di alcool metilico che occorre miscelare con acqua per ottenere 500 ml di soluzione al 3% V/V. Descrivere come la soluzione può essere preparata in laboratorio.
- Quale è il volume di acetone che bisogna miscelare con acqua per ottenere 250 ml di soluzione al 25% V/V.
- A quale volume bisogna portare con acqua 25 ml di alcole per ottenere una soluzione al 3% V/V?
- Cosa si intende per titolo alcolometrico di una bevanda alcolica? Effettuare una ricerca. Perché nella definizione di titolo alcolometrico si parla di temperatura?
- Calcolare la quantità in grammi di KNO_3 che bisogna utilizzare per preparare 500 ml di una soluzione contenente 3 g/L di sale e descrivere il procedimento da seguire in laboratorio per la sua preparazione.
- Determinare la quantità di NaCl contenuto in 700 ml di una soluzione a concentrazione 0,2 g/L.
- Calcolare la concentrazione di una soluzione, espressa in g/L, ottenuta sciogliendo 0,4 moli di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) in 2,8 L di acqua.
- Calcolare la percentuale in peso e la frazione molare di solfato ferroso in una soluzione ottenuta mescolando 0,3 moli di sale e 78 moli di acqua.
- Determinare la frazione molare di KOH e acqua in una soluzione che contiene il 3% di idrossido.
- Quali sono le frazioni molari di HCl e acqua in una soluzione che contiene l'1% di acido?
- Calcolare la molarità della soluzione in 2550 ml della quale sono sciolti 35 g di fosfato di litio.
- Quanti sono i grammi di cloruro di magnesio necessari per ottenere 250 ml di una soluzione 1,7 molare. Descrivere, inoltre, come deve essere preparata la soluzione stessa.
- Descrivere come deve essere preparato un litro di soluzione di iodio 0,1 molare.
- Quante sono le moli e la massa di ipoclorito di sodio presenti in 350 ml di soluzione 0,2 molare?
- Quale volume deve avere una soluzione contenente 250 g di fosfato di calcio perché risulti 1,2 molare?
- Calcolare molalità e frazione molare di una soluzione costituita da 17 g di HNO_3 e 560 g di acqua.
- Determinare le moli e la massa di acido solforico contenute in 700 g di una soluzione 2 molare.

Conversione tra le unità di concentrazione.

- Una soluzione di acido cloridrico ha concentrazione di 42 g/L. Calcolare molarità e molalità della soluzione sapendo che la sua densità è di 1,020 g/ml. (R: $M = 1,15 \text{ mol/L}$; $m = 1,18 \text{ mol/kg}_{\text{solvente}}$)
- Una soluzione al 24,18 % in massa di carbonato di sodio ha una densità di 1,263 g/ml. Calcolare molarità e molalità della soluzione. (R: $M = 2,75 \text{ mol/L}$; $m = 3 \text{ mol/kg}_{\text{solvente}}$)
- Una soluzione acquosa è costituita da un soluto con PM 63 g/mol e la cui frazione molare è 0,15. Supponendo che la soluzione ha densità pari a 1,2 g/ml calcolare percentuale in massa, molarità e molalità. (R: % in massa di soluto = 38,18%; $M = 7,27 \text{ mol/L}$; $m = 9,80 \text{ mol/kg}_{\text{solvente}}$)
- Determinare la molarità di una soluzione alcolica al 12 % in volume in alcool etilico. La densità dell'alcol etilico puro ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) è 0,806 g/ml. (R: $M = 2,10 \text{ mol/L}$)
- L'acido nitrico al 25 % in massa ha una densità di 1,15 kg/L. Determinare la molarità della soluzione. (R: $M = 4,57 \text{ mol/L}$)

Diluizione delle soluzioni

- L'acido solforico puro ha densità 1,89 g/ml. Calcolare il volume di questo acido che occorre diluire per preparare un litro di soluzione 0,1 molare. (R: $V = 5,2 \text{ ml}$)
- Determinare il volume di acido cloridrico al 90 % in massa ($d = 1,20 \text{ g/ml}$) che occorre prelevare per preparare un litro di soluzione 0,2 molare. (R: $V = 6,7 \text{ ml}$)
- Avendo a disposizione una soluzione a concentrazione 1 molare di un acido, determinare il volume che occorre prelevare per preparare 250 ml di una soluzione 0,5 molare dello stesso acido. (R: $V = 125 \text{ ml}$)
- Calcolare la concentrazione molare della soluzione che si ottiene diluendo con acqua fino a un litro 25 ml di una soluzione di acido acetico 2 molare. (R: $M = 0,05 \text{ mol/L}$)
- L'acido nitrico al 90% in massa ha una densità 1,5 kg/L. Calcolare il volume di questa soluzione che bisogna diluire con acqua per ottenere 250 ml di una soluzione 1 molare. (R: $V = 11,7 \text{ ml}$)